

Spektroskopie und Steuerung der Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde des
Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
DIPL. CHEM. VOLKER BERGHOF
aus Mannheim
2001

1. Gutachter: Prof. Dr. N. Schwentner
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Gabriel

Tag der Disputation: 13. Juli 2001

Fest gemauert in der Erden steht die
Form, aus Lehm gebrannt. Heute muß
die Glocke werden. Frisch Gesellen, seid
zur Hand. Von der Stirne heiß Rinnen
muß der Schweiß, soll das Werk den
Meister loben, doch der Segen kommt
von oben.

Friedrich Schiller

für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	9
I	Einführung	13
2	Grundlagen der Matrixspektroskopie	15
2.1	Matrixisolationsspektroskopie	16
2.2	Edelgase als Matrixmaterial	18
2.3	Exzitonen in Edelgasen	20
3	Photoanregung in der Matrix	21
4	Photodissoziation von Halogenverbindungen	29
4.1	HCl als Modellsystem zur Photodissoziation	29
4.2	HCl: Grund- und erste angeregte Zustände in der Gasphase . . .	30
4.3	Photodissoziation von binären HCl-Edelgasmischungen in der Gasphase	34
4.4	Photodissoziation in der Matrix	36
4.5	Mechanismen der Zwei-Photonen-HCl/Cl ₂ Photodissoziation in Xenonmatrizen	41
4.6	Veränderung der Zustände von HCl durch Wirt-Gast-Wechselwirkung	43
4.7	Emissionsspektren von XeCl	44
4.8	Emissionsspektren von Xe ₂ Cl	46
4.9	Anregungsspektren von Xe ₂ Cl und XeCl	48
5	Gesteuerte Photodissoziation	53
5.1	Die Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl	56
5.2	IR-Schwingungsanregung des HCl-Moleküls	57
5.3	IR-Anregung von HCl in Edelgasmatrizen und Erklärungsmodelle	59

II	Experimenteller Aufbau	65
6	Experimenteller Aufbau zur laserinduzierten, zustandsselektiven Photodissoziation	69
6.1	Das Lasersystem	69
6.2	Strahlführung und Probenkammer	78
6.3	Kristallzucht	80
6.4	Optische Nachweissysteme	83
7	Experimenteller Aufbau bei Bessy I	89
7.1	Strahlführung und Primärmonochromator	89
7.2	Probenkammer und Sekundärmonochromatoren	91
7.3	Matrixzucht und Probenkammer	93
7.4	FTIR-Spektrometer	93
III	Ergebnisse der Studien mit Synchrotronstrahlung	97
8	Motivation und Konzeption der Messungen bei Bessy I	99
9	Spektroskopie der Dissoziation von HCl in Krypton- und Xenonmatrizen	103
9.1	Quantitative Untersuchungen zur 255 nm-Fluoreszenz von Xe_nH	105
9.2	IR-Absorptionsbanden bei der Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen	112
9.3	Bildung der neutralen Moleküle $HXeCl$, $HKrCl$, XeD_2 und XeH_2	113
9.4	$XeCl$: Ein neues Fragment der HCl-Dissoziation in Xenonmatrizen	116
9.5	Mögliche Bildungsprozesse für $XeCl$	120
10	Mechanismen der HCl-Dissoziation	123
10.1	Simulation der Photodissoziation von HCl	125
10.2	Ergebnisse der Simulation — Absorption der Produkte	126
10.3	Ergebnisse der Simulation — Dissoziationseffizienz des Edukts .	131
10.4	Die HCl-Dissoziation über ionische Zustände	137
IV	Ergebnisse der Photoanregung mit Lasern	145
11	Die IR-Anregung des HCl-Moleküls in Edelgasmatrizen als molekulare Sonde für die Umgebung	147
11.1	Grundtonanregung von HCl in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen	148
11.2	Anregung der Schwingungsobertöne von HCl in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen	156

11.3 Die Rotation des HCl-Moleküls in Edelgasmatrizen und der Isotopeneffekt	163
12 Die Zwei-Stufen-Dissoziation von HCl	183
12.1 Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen . . .	185
12.2 HCl Zwei-Stufen-Dissoziation in Xenonmatrizen	202
13 Zusammenfassung	205
V Anhang	209
A Modelle zur Beschreibung von Edelgasexzitonen	211
A.1 Das Wannier-Mott Modell	213
A.2 Das Frenkel Modell	214
A.3 Modelle der mittleren Kopplung	214
B Analyse der Emissionsbandenstruktur zwischen 380 – 450 nm	219
C Wellenlängenabhängigkeit der Fragmentproduktion	225
C.1 Beeinflussung der Produktfluoreszenzsignale durch das Tempern der Matrizen	226
C.2 Quantitativer Vergleich zwischen Eduktabnahme und Produktzuwachs	230
D Verzeichnis der IR-Übergänge	243
E Untersuchungen zur Dissoziation aus dem R(1)-Zustand von HCl in Krypton	247