

Kapitel 8

Motivation und Konzeption der Messungen bei Bessy I

Im Abschnitt 4.4 sind die wichtigsten Ergebnisse zur Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen bis zum Jahr 1995 zusammengefaßt. Trotz der großen Anzahl an Untersuchungen konnten bisher noch nicht die wesentlichen Beiträge beim Dissoziationsvorgang geklärt werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die beiden im Abschnitt 4.4 diskutierten Dissoziationsprozesse¹ bisher noch nicht in einem einheitlichen Bild dargestellt wurden.

Der laserinitiierte Harpooning-Prozeß läuft im Bereich von 360 bis 200 nm als Zwei-Photonen-Reaktion ab. Die Experimente mit SR von Gödderz zeigen dagegen, daß die Absorption des HCl-Moleküls in Xenonmatrizen erst ab einer Wellenlänge von 205 nm einsetzt. Es ist deshalb zu erwarten, daß im Wellenlängenbereich zwischen 205 und 160 nm die HCl-Photodissoziation über mindestens zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft.

In der Abbildung 8.1 sind die beiden Reaktionsschemata der Dissoziation einander gegenübergestellt. Beim Harpooning-Mechanismus (rechtes Schema) vollzieht sich die Dissoziation über eine Zwei-Photonen-Anregung in den XeCl-Exziplektzustand. Der strahlende Zerfall dieser Spezies kann als Nachweis der Reaktion genutzt werden. Bei der Dissoziation mittels SR ($\lambda < 200$ nm) sind die Dissoziation und der Fragmentnachweis zwei getrennte Prozesse, die nacheinander erfolgen. Obgleich beide Mechanismen bereits ausgiebig studiert wurden, konnten zentrale Fragen innerhalb beider Schemata bisher noch nicht geklärt werden. Umstritten ist vor allem der Mechanismus des Käfigaustritts des Wasserstoffatoms. Nach Apkarian und Fajardo [15] ist die Effizienz dieses Prozesses in dem Anregungsbereich von 360–200 nm unabhängig von der Dissoziationswellenlänge. Die kinetische Energie des Wasserstofffragments hat demnach keinen Einfluß auf das Dissoziationsverhalten. Die Simulationen von Gersonde [33] ergaben jedoch, daß die kinetische Energie, die das H-Fragment durch den Dis-

¹Der Zwei-Photonen-Harpooning-Prozeß und die Ein-Photonen-Dissoziation.

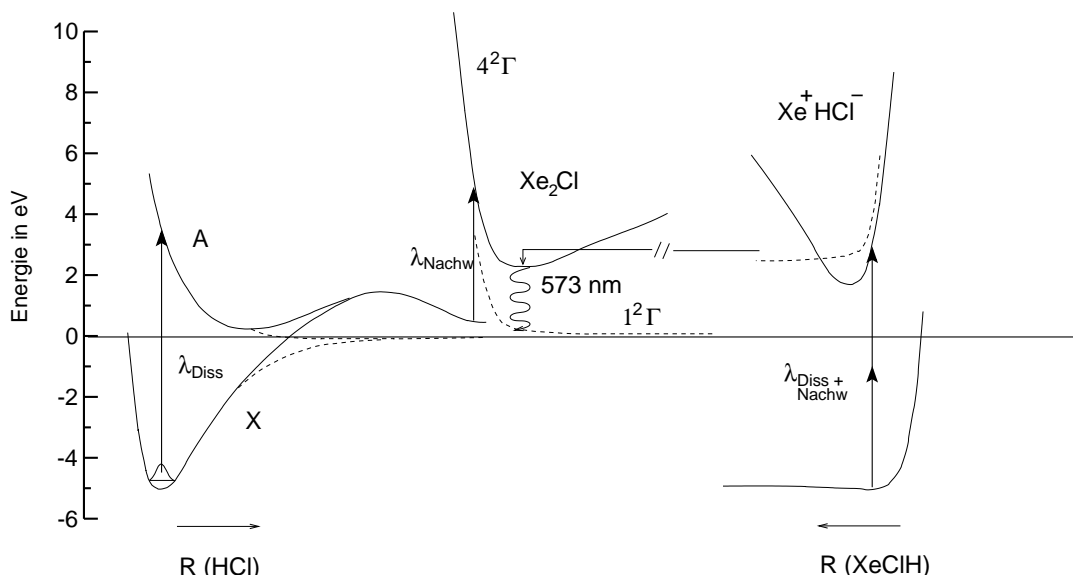


Abbildung 8.1: Vergleich der beiden Dissoziationsmechanismen von HCl in Xenonmatrizen. Linke Seite: Ein-Photonen-Dissoziation λ_{Diss} + Nachweis des Cl-Fragments λ_{Nachw} . Rechte Seite: Dissoziation und Nachweis in einem Schritt über einen Zwei-Photonen-Prozeß. Mitte: Niveaus, welche an dem strahlenden Zerfall von Xe_2Cl beteiligt sind.

soziationsvorgang erhält,² die Dissoziationseffizienz bestimmt. Demnach scheint bei der Photodissoziation nach dem Harpoon-Mechanismus das H-Fragment seinen Käfigplatz nicht im Sinne eines ballistischen Vorgangs zu verlassen.

Die Ergebnisse von Petterson und Räsänen [17, 18, 91] haben den Studien zur Photodissoziation von kleinen Halogenverbindungen in Edelgasmatrizen neue Impulse gegeben. Die genannten Autoren konnten in den FTIR-Spektren von mit Laserlicht bestrahlten HCl/Xenonmatrizen neue, bisher noch nicht charakterisierte Absorptionsbanden beobachten. Detaillierte experimentelle und theoretische [92, 93] Studien ergaben, daß diese Banden geladenen Edelgas-Wasserstoff-Verbindungen zuzuordnen sind. Die Wege, die zu ihrer Entstehung führen, wurden bisher jedoch noch nicht geklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals eine Vielzahl dieser Moleküle bei der Photodissoziation mit Synchrotronlicht nachgewiesen werden. Besondere Bedeutung kommt dabei den Verbindungen Xe_2H^+ und Kr_2H^+ zu. Die Abbildung 8.2 zeigt eine Serie von eigenen FTIR-Spektren mit Banden bei 731, 841 und 953 cm^{-1} . Diese werden der ionischen Verbindung Xe_2H^+ zugeschrieben [17]. Die Existenz geladener Dissoziationsprodukte wird schon seit langem in der Literatur postuliert [51]. Diese gelten als das „fehlende Glied“ zum vollständi-

²Das H-Atom übernimmt aufgrund seiner geringen Masse fast die gesamte kinetische Überschußenergie, welche durch die Photoanregung auf das Molekül übertragen wird.

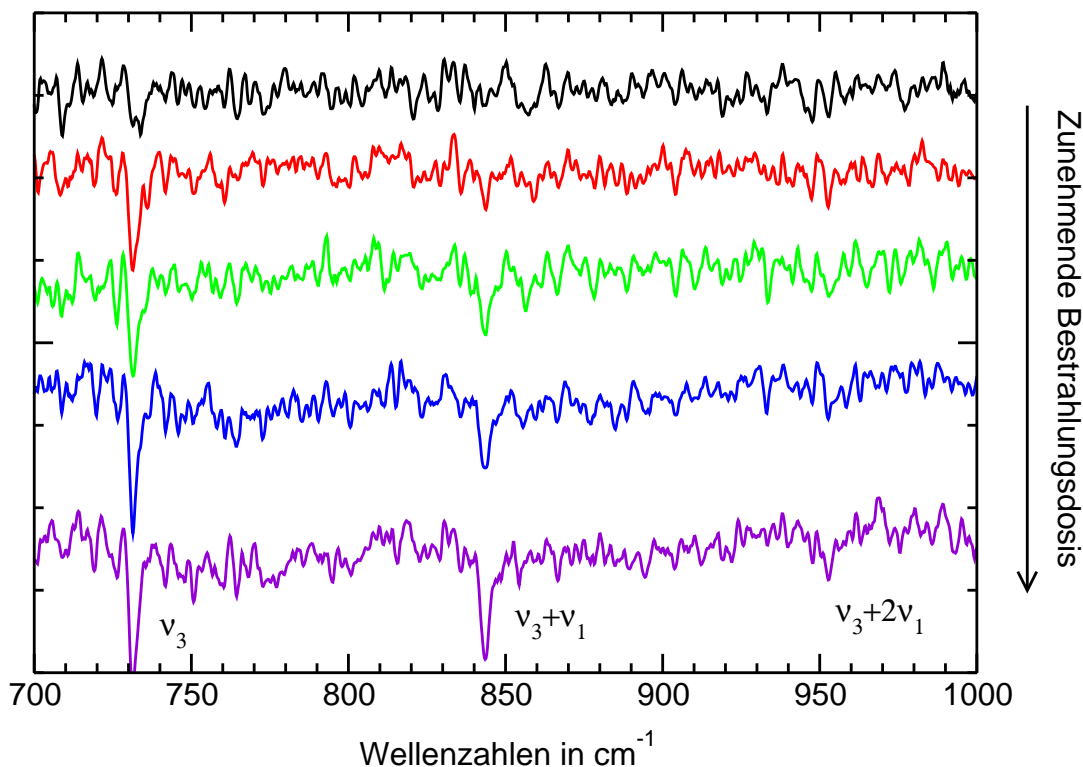


Abbildung 8.2: Bei der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen (1:300) kann mit zunehmendem Dissoziationsgrad eine Serie von Absorptionsbanden im Kipp-schwingungsbereich beobachtet werden. Die Bestrahlung der Matrix erfolgte mit weißem SR-Licht bis zu einer Wellenlänge von 160 nm. Die Banden werden nach Petterson und Räsänen (siehe Text) der geladenen Spezies Xe_2H^+ zugeordnet. ν_3 : Grundton, $\nu_3 + \nu_1$: 1. Kombinationsbande, $\nu_3 + 2\nu_1$: 2. Kombinationsbande.

gen Verständnis des Dissoziationsprozesses. Geladene Spezies dieser Art geben den ersten Hinweis auf die Absenkung hoher ionischer Zustände von HCl in einer Xenonumgebung. Diese Absenkung wurde schon 1988 von George und Last [26], die die Zustände eines HCl-Moleküls über die DIM/DIIS-Näherung berechnet hatten, postuliert (vgl. Abschnitt 4.6). Die direkte Bildung dieser Spezies innerhalb eines Ein-Photonen-Prozesses mit SR ist die erste experimentelle Bestätigung dieser Vorhersagen. In der Tabelle 9.1 sind die Absorptionsbanden der ionischen Spezies, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls beobachtet werden konnten, zusammengestellt. Ferner wurden während des Dissoziationsvorgangs in den UV-VIS-Spektren drei bisher noch nicht charakterisierte Banden beobachtet. Diese werden in dieser Arbeit zwei Spezies zugeordnet, die bisher bei der Diskussion der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen noch nicht berücksichtigt wurden.

Mit Hilfe des im Abschnitt 7.5 beschriebenen Aufbaus am 3m NIM2-Monochromator bei Bessy I war es erstmals möglich, alle Spezies³, die durch den Dissoziationsprozeß gebildet werden, qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Darüber hinaus war es möglich, die Abnahme des HCl-Edukts über dessen FTIR-Absorption quantitativ zu verfolgen. Die detaillierte Analyse dieser Ergebnisse ermöglicht es, ein neues Bild des Photodissoziationsvorgangs in Krypton- und Xenonmatrizen zu entwerfen.

Die Experimente konzentrierten sich in Xenon- und Kryptonmatrizen auf die Bereiche zwischen 200 und 160 nm bzw. 180 und 140 nm.⁴

Die anschließende Diskussion der Ergebnisse ist in zwei Teile aufgeteilt. Im ersten Abschnitt (Kapitel 9) werden die einzelnen Spezies vorgestellt, die durch den Dissoziationsprozeß gebildet wurden und deren spektroskopische Eigenschaften diskutiert.

Der zweite Abschnitt (Kapitel 10) befaßt sich mit den verschiedenen Mechanismen der Photodissoziation von HCl in Xenon- und Kryptonmatrizen. Dazu wurde zum einen das Verhalten des HCl-Edukts bei der Dissoziation mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge untersucht. Mit Hilfe der FTIR-Absorptionsspektren konnte die Effizienz des Dissoziationsvorgangs erstmals zuverlässig bestimmt werden. Dabei mußte zur Auswertung der experimentellen Daten ein Simulationsprogramm entwickelt werden. Zum anderen war es möglich durch den Vergleich dieser Ergebnisse mit den Signalen der Photoprodukte zu zeigen, daß die Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen im Bereich von 200 bis 160 nm über mindestens zwei unterschiedliche Kanäle abläuft. Deren Wellenlängenabhängigkeit ermöglicht es, die von Gödderz [14] aufgenommenen Absorptionsspektren genauer zu interpretieren.

³Einschließlich der von Petterson und Räsänen entdeckten Xe_2H^+ -Verbindungen.

⁴Es wurden nur Messungen bis zur Absorption des jeweiligen Edelgasexzitons (vgl. Tabelle 2.1) durchgeführt.