

Kapitel 12

Die Zwei-Stufen-Dissoziation von HCl

Zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige Realisierung einer selektiven Photodissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen in Edelgasmatrizen. Im Kapitel 5 wurden die Grundlagen vorgestellt, welche zum Verständnis dieses selektiven Photodissoziationsprozesses notwendig sind.

Wesentlich für diese Zwei-Stufen-Dissoziation ist ein eindeutiger Nachweis, der den Prozeß selbst nicht beeinflußt. Im Abschnitt 4.4 wurde bereits demonstriert, daß es möglich ist, in Edelgasmatrizen die Dissoziationsfragmente H und Cl über Fluoreszenz nachzuweisen. Dazu müssen letztere mittels UV-Licht in die Ladungstransferzustände Rg_nH und Rg_nCl angeregt werden. Diese zerfallen unter Fluoreszenzemission in die neutralen Fragmente. In der Arbeit von Gödderz [27] wurden die Anregungs- und Emissionsspektren dieser Ladungstransferzustände genau vermessen. Die Tabelle faßt die Maxima dieser Spektren zusammen.

Matrix	Anregungsmaximum in eV (nm)		Emissionsmaximum in eV (nm)	
	Rg_nH	Rg_2Cl	Rg_nH	Rg_2Cl
Argon	9.88 (126)	7.38 (168)	7.49 (166)	4.77 (260)
Krypton	8.02 (155)	5.58 (222)	6.05 (205)	3.35 (370)
Xenon	6.29 (198)	3.75 (333)	4.92 (252)	2.18 (570)

Tabelle 12.1: Die Maxima der Anregungs- und Emissionsbanden der Edelgas-H und Edelgas-Cl-Ladungstransferzustände nach [27].

In der Abbildung 12.1 ist die Abfolge des Experiments skizziert, welches sich aus der IR-Anregung (I), der UV-Dissoziation (IIa) und dem Nachweis (III) zusammensetzt. Der mit dem Zwei-Stufen-Dissoziationsprozeß konkurrierende Dissoziationsprozeß aus dem Schwingungsgrundzustand (Pfeil IIb in Ab-

Wie aus Tabelle 12.1 ersichtlich, ist es deshalb nicht möglich, dieses Experiment in Argonmatrizen durchzuführen. Die Fragmentnachweise erfordern in dieser Edelgasumgebung Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 200 nm ist. Die quantitativen Studien der Photodissoziation von HCl mit SR ergaben (Abschnitt 9.1 und Anhang C.2.1), daß nur die Anregung der Cl-Fragmente als quantitativer Nachweis benutzt werden kann. Die hohe Oszillatorstärke der Wasserstoffanregung führt dazu, daß die Fluoreszenz der Xe_nH -Exziplexe sich bereits ab einer Bestrahlungsdosis von 3×10^{18} Photonen/cm² in der Sättigung befindet. Es bietet sich deshalb nur die Möglichkeit, den Nachweis in Krypton- oder Xenonmatrizen über die Anregung der Cl-Fragmente durchzuführen. In diesen Matrizen ist es auch möglich, für die Dissoziation und den Nachweis dieselbe Wellenlänge zu benutzen. Dies erlaubt die Reduzierung des experimentellen Aufwands.

12.1 Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen

Wird eine Photodissoziation eines Moleküls aus unterschiedlichen Rotations- und Schwingungszuständen durchgeführt, so läßt sich die Wechselwirkung des Moleküls mit der Edelgasmatrix im Zuge des Dissoziationsvorgangs genauer untersuchen.

Die Dissoziation des HCl-Moleküls aus unterschiedlichen Schwingungsniveaus gestattet es, auf die kinetische Energie, die ein Molekül im Verlauf eines Dissoziationsprozesses aufnimmt, Einfluß zu nehmen. Zwei benachbarte Schwingungsniveaus sind im HCl-Molekül durch eine Energie von ≈ 0.35 eV voneinander getrennt. Daher ist es bei diesem Molekül möglich, die kinetische Überschussenergie in einem weiten Bereich zu verändern. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2, 3$.² Die IR-Anregung des zweiten Obertons führt somit zu einer Übertragung einer Energie von 1.02 eV auf das Molekül. In der Abbildung 12.2 ist dies verdeutlicht. Wird bei einer konstanten UV-Energie (lange Pfeile) das Molekül in die unterschiedlichen Schwingungsniveaus angeregt, so erhalten die Wasserstofffragmente der Moleküle, die aus den höheren Schwingungszuständen dissoziiert werden, eine höhere kinetische Überschussenergie. Die Pfeile am linken Rand der Abbildung 12.2 illustrieren dies. Die kinetische Energie, die das Molekül erhält, wirkt sich erheblich auf das Dissoziationsverhalten in einer Edelgasumgebung aus. Das haben die Photodissoziationsstudien mit SR gezeigt, welche im Abschnitt 10.3 diskutiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dissoziationen aus den

²Der geringe Absorptionswirkungsquerschnitt ($\sigma \approx 10^{-24}$ cm²) des ($v = 0 \rightarrow v = 4$)-Übergangs verhindert eine ausreichend hohe Population von Molekülen in diesem Schwingungsniveau. Deshalb gelang es nicht, die Photodissoziation aus diesem Zustand nachzuweisen.

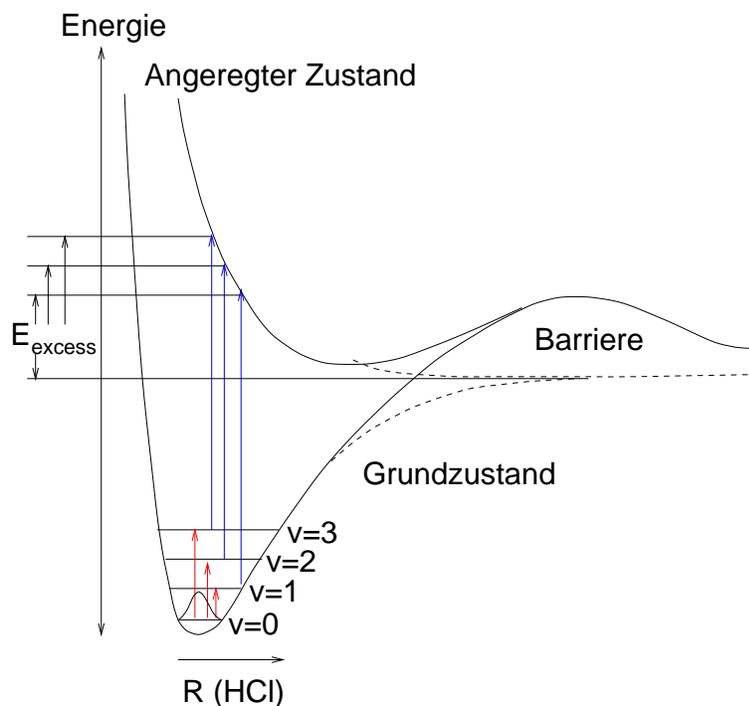


Abbildung 12.2: Der Einfluß des Niveaus der IR-Voranregung auf die Überschußenergie des Dissoziationsvorgangs.

unterschiedlichen Schwingungsniveaus erweitern die am Elektronenspeicherring Bessy I gewonnenen Erkenntnisse.

Eine Photodissoziation aus unterschiedlichen Rotationsniveaus eines Schwingungszustandes gibt vor allem Auskunft über die Bewegung des HCl-Moleküls in seiner Edelgasumgebung. Schmidt [31] hat Rechnungen bezüglich des Verhaltens des HCl-Moleküls bei der Dissoziation aus unterschiedlichen Rotationszuständen durchgeführt. Dies wurde bereits im Kapitel 3 angesprochen. Im Abschnitt 12.1.4 und im Anhang E werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit den Ergebnissen dieser Rechnungen verglichen.

In den nachfolgenden Abschnitten soll zunächst auf die Dissoziation des HCl-Moleküls aus den verschiedenen Schwingungsniveaus eingegangen werden. Dazu wird kurz vorgestellt, wie der Nachweis der Laseranregung des Schwingungsgrundtons durchgeführt wurde. Zur Interpretation der Ergebnisse der Dissoziation des HCl-Moleküls aus den verschiedenen Schwingungsniveaus ist es notwendig, den Absorptionswirkungsquerschnitt der UV-Anregung aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus zu kennen. Der Abschnitt 12.1.2 beschreibt, wie mit Hilfe der Reflexionsnäherung die Wirkungsquerschnitte der Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 0, 1, 2$ und 3 für das HCl-Molekül berechnet wurden.

12.1.1 Dissoziation des HCl-Moleküls aus dem ersten Schwingungsniveau

Der erste Schritt dieses Experiments besteht in der IR-Voranregung der HCl-Moleküle in die jeweiligen Schwingungsniveaus. Über die Fluoreszenz des strahlenden Schwingungszerfalls wurde die IR-Anregung in den Obertönen nachgewiesen. Eine detaillierte Analyse der im Verlauf der IR-Anregung des HCl-Moleküls aufgenommenen Spektren findet sich in dem Kapitel 11. Das zur Aufnahme der Obertonspektren benutzte Verfahren ist jedoch nicht geeignet, die Spektren des HCl-Grundtons aufzuzeichnen, da in diesem Fall Anregungs- und Nachweiswellenlänge einander entsprechen.

Die in dem Abschnitt 11.1 abgebildeten Grundtonspektren wurden nicht durch Laseranregung, sondern mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers aufgenommen. Die Anregung der Fundamentalschwingung des HCl-Moleküls mit Laserlicht im Bereich um $3.5\ \mu\text{m}$ muß deshalb durch eine andere Methode überprüft werden.³ Als einzige Möglichkeit bot sich ein indirekter Nachweis über die Dissoziation der angeregten Moleküle an.

Der Nachweis gliedert sich wie folgt: Während der IR-Anregungslaser den Bereich der potentiellen Schwingungsanregung abfährt, wird gleichzeitig die UV-Anregung mittels eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers bei einer Wellenlänge von 213 nm durchgeführt.⁴ Die Wellenlänge von 213 nm ist sowohl für die Dissoziation der schwingungsangeregten HCl-Moleküle als auch für den Nachweis der gebildeten Cl-Fragmente geeignet (vgl. Abbildung 12.1).

In der oberen Grafik der Abbildung 12.3 ist das Ergebnis der Messung zu sehen. Dargestellt ist die Intensität der Kr_2Cl -Emission in Abhängigkeit von der benutzten IR-Anregungswellenlänge. Die Stärke des Zuwachses an Dissoziationssignal ist von der Ausgangspopulation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen abhängig. Deshalb ist es möglich, durch Auftragen der Rate des Signalzuwachses gegen die Wellenlänge der IR-Voranregung den Verlauf der $R(0)$ -Bande⁵ wiederzugeben. In der unteren Grafik der Abbildung 12.3 ist das Ergebnis dieser Auswertung des experimentellen Spektrums zu sehen. Die maximale Dissoziationsrate tritt bei einer IR-Anregungswellenlänge auf, die mit dem $R(0)$ -Übergang des HCl-Moleküls (vgl. Abbildung 11.2) übereinstimmt. Dieser Nachweis zeigt, daß bei Bestrahlung der mit HCl dotierten Kryptonmatrizen mit Licht der Wellenlängen von $3.48\ \mu\text{m}$ und 213 nm, monomerisch isolierte HCl-Moleküle in dem ersten Schwingungszustand dissoziiert werden.

³Ein eindeutiger Nachweis der Schwingungsanregung ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Studien unumgänglich.

⁴Dazu wurde ein Barium-Betaborat-Verdopplungskristall vom Typ II benutzt.

⁵Der $J=0 \rightarrow J=1$ -Übergang entspricht der stärksten Bande in den aufgenommenen IR-Spektren.

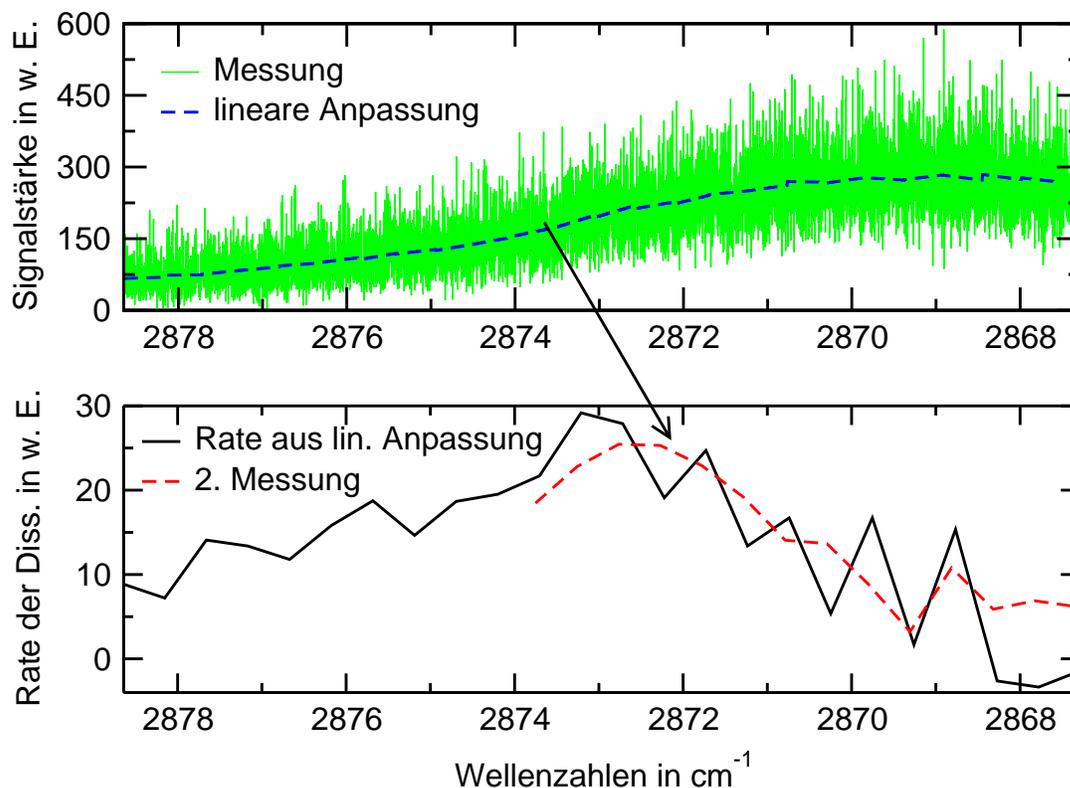


Abbildung 12.3: Der Nachweis der Anregung des Schwingungsgrundtons durch die Beobachtung des Dissoziationssignals.

12.1.2 Berechnung der Absorptionswirkungsquerschnitte über eine modifizierte Reflexionsnäherung

Die Reflexionsnäherung ist ein gängiges Verfahren zur Berechnung des Verlaufs von Absorptionsprofilen. Die Grundlagen dieser Näherung werden detailliert in [135] erörtert. In der Gleichung 12.1 ist die Formel dargestellt, welche zur Berechnung benutzt werden kann. Das Absorptionsprofil eines Übergangs kann demnach durch das Produkt des Quadrats der Wellenfunktion des Ausgangszustandes $|\Psi_v(R)|^2$ und des Gradienten des angeregten Zustandes $dV(R)/dR$ bestimmt werden.

$$\sigma_{abs} \propto |\Psi_v(R)|^2 \left| \frac{dV(R)}{dR} \right|^{-1} \quad (12.1)$$

Graphisch ist dies in der Abbildung 12.4 veranschaulicht. Es werden hier die Potentialflächen des $X^1\Sigma^+$ -Grund- und des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustands des HCl-Moleküls gezeigt. Die Potentialfläche des ionischen HCl^- -Zustands, deren Verlauf den Rechnungen von Pleß und Peyerimhoff [137] entnommen wurde, dient als ein Beispiel für einen Zustand mit stark repulsivem Verlauf. Die Absorptionsspektren, berechnet nach der Reflexionsnäherung für die Anregung des

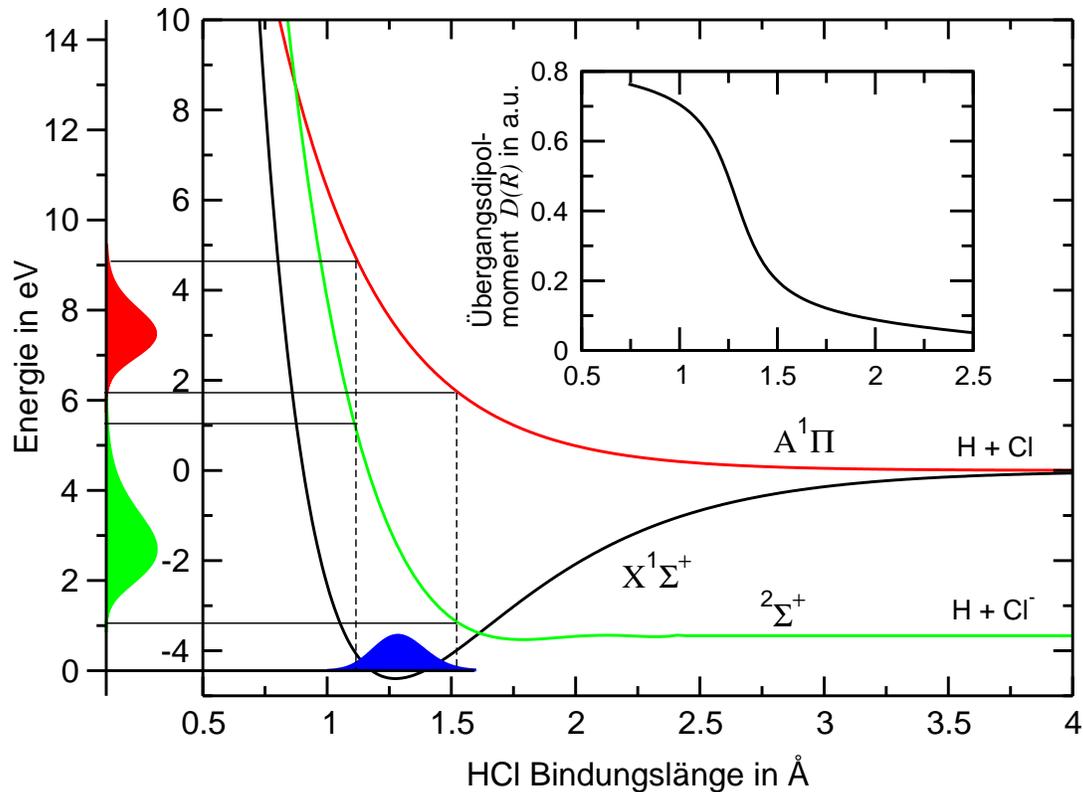


Abbildung 12.4: Die Potentialfläche des $X^1\Sigma^+$ -Grundzustands, des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustands [136] und des von Pleß und Peyerimhoff [137] berechneten $^2\Sigma^+$ -Zustands von HCl^- . Auf der linken Seite des Graphen werden die nach der Reflexionsnäherung über die Gleichung 12.1 berechneten Absorptionsspektren gezeigt. Das Fenster stellt den Verlauf des von Dishoeck [42] berechneten Übergangsdipolmoments dar.

HCl -Moleküls von dem X -Grundzustand ($v=0$) in die Zustände $A^1\Pi$ und $^2\Sigma^+$ (HCl^-), sind in Form der Banden auf der linken Seite der Grafik gezeigt. Der zu kurzen Bindungslängen hin steiler ansteigende Verlauf des $^2\Sigma^+$ -Zustands von HCl^- bedingt den breiteren Verlauf des Absorptionsspektrums, welcher deutlich erkennbar ist.

Ein Vergleich der nach der Reflexionsnäherung aus der Gleichung 12.1 berechneten Absorptionsspektren des HCl -Moleküls mit den in den Abbildungen 4.2 und 4.7 wiedergegebenen experimentellen Spektren ergab keine befriedigende Übereinstimmung. Die einfache Reflexionsnäherung vernachlässigt die Stärke des Übergangsdipolmoments. Diese Größe variiert nach den Rechnungen von Dishoeck [42] sehr stark mit der Bindungslänge des HCl -Moleküls. Der von dem Autor berechnete Verlauf des Übergangsdipolmoments als Funktion der Bindungslänge ist in dem Fenster der Abbildung 12.4 wiedergegeben. Wird der von

Dishoek [42] ermittelte Verlauf des Übergangsdipolmoments $D(R)$ in Form der Gleichung

$$\sigma_{abs}(R) \propto |\Psi_v(R)|^2 \left| \frac{dV(R)}{dR} \right|^{-1} \times D(R)^2 \quad (12.2)$$

berücksichtigt, so kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt werden.

Die Auswertung der Ergebnisse der Photodissoziation aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus des HCl-Moleküls erfordert jedoch zusätzlich die Berechnung der Absorptionsquerschnitte in den verschiedenen Schwingungsniveaus. Dazu ist es notwendig, die Wellenfunktion $\Psi_v(R)$ für die unterschiedlichen Schwingungszustände v zu berechnen.

Der HCl-Grundzustand kann, entsprechend der Tabelle 4.1, durch ein Morsepotential beschrieben werden. In diesem Fall ist die Bestimmung der Wel-

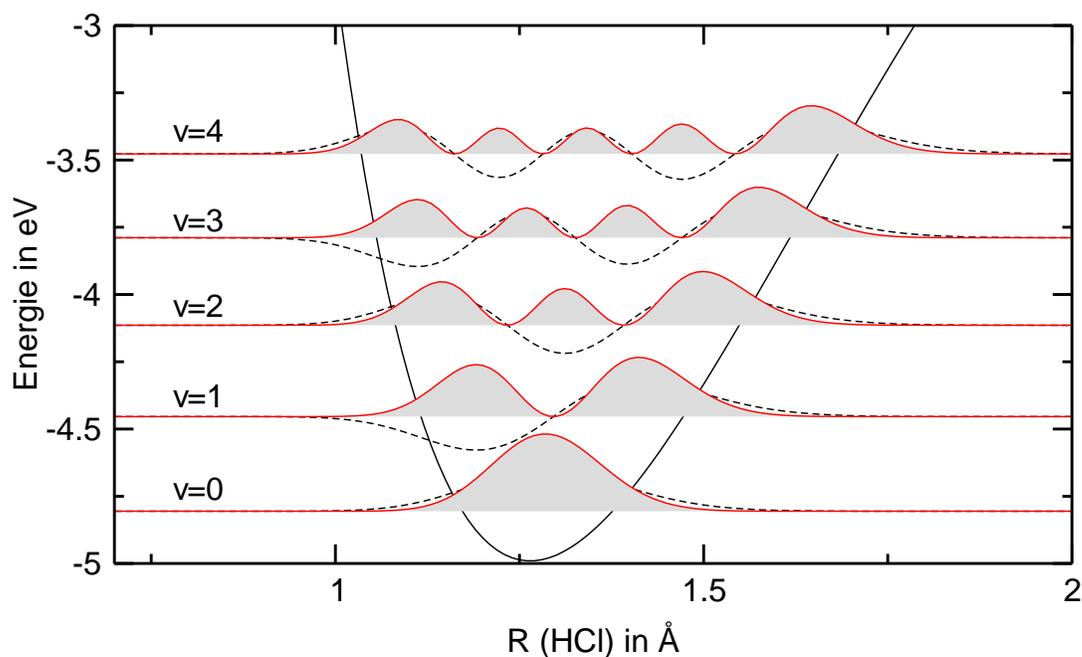


Abbildung 12.5: Der Verlauf der Wellenfunktion $\Psi_v(R)$ sowie deren Quadrate $|\Psi_v(R)|^2$ (schattierte Flächen) für das HCl-Molekül in den Schwingungszuständen $v=0, 1, 2, 3$ und 4.

lenfunktion $\Psi_v(R)$ der einzelnen Schwingungszustände v analytisch, nach [138], durch die Formel

$$\Psi_v(R) = \sqrt{\frac{\beta(\kappa - 2v - 1)v!}{\Gamma(\kappa - v)}} e^{-z/2} z^{(\kappa - 2v - 1)/2} L_v^{\kappa - 2v - 1}(z) \quad (12.3)$$

möglich. Die Größen z und κ sind durch

$$z = \kappa e^{\beta(R-R_e)} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \quad (12.4)$$

gegeben. β ist die Anharmonizitätskonstante⁶ der Morsefunktion, R_e der Gleich-

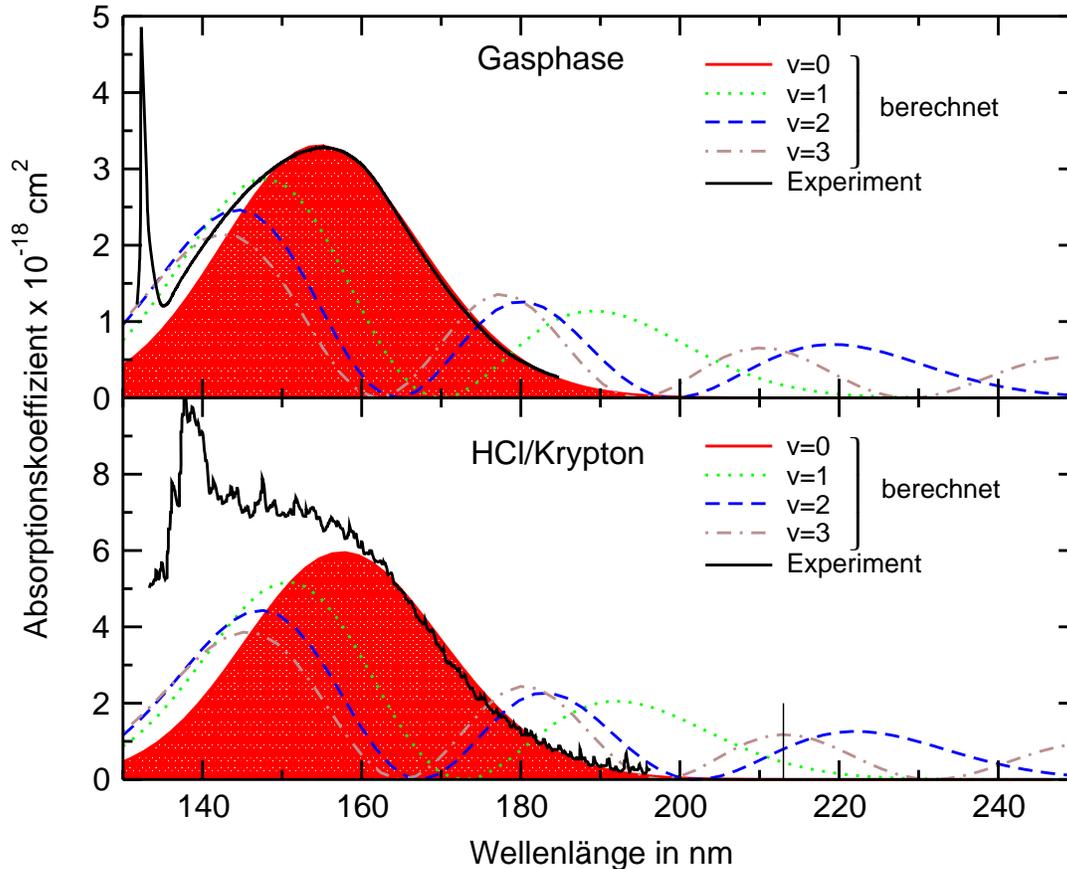


Abbildung 12.6: Vergleich zwischen experimentellen Absorptionsspektren von HCl in einer Kryptonmatrix (untere Abbildung, entnommen von [27]) HCl in der Gasphase (obere Abbildung, entnommen von [41]). Unterlegt dargestellt sind die nach der Reflexionsnäherung berechneten Absorptionsspektren der ($v=0$)-Schwingungszustände. Die unterbrochenen Linien geben den berechneten Verlauf der Absorption der höheren Schwingungszustände $v=1$ bis 3 an.

gewichtsabstand des HCl-Moleküls⁷, Γ die Gammafunktion und $L_v^\alpha(x)$ das v -te Laguerrepolynom vom Grad α .

In der Abbildung 12.5 ist das Aussehen der Wellenfunktionen $\Psi_v(R)$ der einzelnen Schwingungsniveaus v für das HCl-Molekül sowie deren Quadrate

⁶ $\beta(HCl) = 1.878 \times 10^{-10} \text{ \AA}^{-1}$

⁷ $R_e = 1.275 \text{ \AA}$

$|\Psi_v(R)|^2$ im elektronischen X-Grundzustand dargestellt. Werden die in der Abbildung 12.5 gezeigten Wellenfunktionen sowie der von Dishoeck [42] berechnete Verlauf des Übergangsdipolmoments in die Gleichung 12.2 eingesetzt, so lassen sich die in der Abbildung 12.6 gezeigten Absorptionsspektren bestimmen.

Der berechnete Verlauf des Absorptionsprofils aus dem Schwingungsgrundzustand stimmt sehr gut mit dem experimentellen Spektrum in der Gasphase überein.⁸ Es sei angemerkt, daß im Rahmen der Reflexionsnäherung keine Absolutwerte berechnet werden können. Deshalb wurden die berechneten Kurven über eine Anpassung des Maximalwertes des berechneten Absorptionsspektrums aus dem Schwingungsgrundzustand an das von Gödderz aufgenommene experimentelle Spektrum (Abbildung 4.7) von HCl in einer Argonmatrix kalibriert.

12.1.3 Dissoziation der HCl-Moleküle aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2$ und 3

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, die Photodissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2$ und 3 selektiv durchzuführen. Bereits in dem Abschnitt 12.1 wurde erklärt, welcher Zweck mit der Dissoziation aus verschiedenen Schwingungsniveaus verfolgt wird.

Für eine möglichst präzise Messung der Dissoziationseffizienz in den unterschiedlichen Schwingungsniveaus ist es wünschenswert, möglichst wenige Parameter bei den einzelnen Messungen zu verändern. Deshalb wurden alle drei Dissoziationsexperimente an derselben Stelle auf der Probe durchgeführt. Hierdurch konnten Variationen, die durch eventuelle Inhomogenitäten der Probe bedingt sind, vermieden werden. Da nach einem Wechsel der Wellenlänge der IR-Voranregung das komplette IR-Lasersystem neu justiert werden muß,⁹ war es notwendig, zu Beginn einer jeden Messung das Niveau der Nebenreaktionen zu bestimmen. Dazu wurde der IR-Laser auf eine Frequenz eingestellt, bei der keine HCl-Schwingungsanregung möglich ist. Mit dieser Wellenlänge wurde die Probe zusammen mit dem UV-Laser bestrahlt, während die Intensität der Kr_2Cl -Fluoreszenz aufgezeichnet wurde. Anschließend wurde der IR-Laser auf die Resonanzfrequenz des $\text{R}(0)$ -Übergangs des jeweiligen Schwingungszustandes eingestellt. Die Messung teilt sich damit in sechs unterschiedliche Bereiche auf, die in der Tabelle 12.2 zur besseren Übersicht zusammengefaßt sind.

Zur Durchführung der Dissoziation wurde eine Wellenlänge von 213 nm benutzt. Diese konnte mit Hilfe eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers erzeugt werden. Die Wellenlänge von 213 nm ist optimal an die Anforderungen des Experiments angepaßt. Die in der Abbildung 12.6 aufgeführten Absorptionsspektren verdeutlichen dies. Eine Dissoziationsenergie von 5.82 eV (213 nm) reicht

⁸Die bei kürzeren Wellenlängen beobachteten Unterschiede zwischen Theorie und Experiment wurden bereits im Abschnitt 4.2 erklärt.

⁹Für die Anregung der einzelnen Schwingungsniveaus ist jeweils ein Austausch der Farbstoffkreisläufe erforderlich.

Bereich	Messung
1	Offset für $v=0 \rightarrow v=1$ Anregung
2	$v=0 \rightarrow v=1$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm
3	Offset für $v=0 \rightarrow v=2$ Anregung
4	$v=0 \rightarrow v=2$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm
5	Offset für $v=0 \rightarrow v=3$ Anregung
6	$v=0 \rightarrow v=3$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm

Tabelle 12.2: Die sechs unterschiedlichen Bereiche des Experiments für die HCl-Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v=1, 2, 3$.

nicht aus, HCl-Moleküle aus dem Schwingungsgrundzustand $v=0$ zu dissoziieren. Dagegen ist bei dieser Wellenlänge die Dissoziation aus den Schwingungszuständen $v=1, 2$ und 3 möglich. Das Fenster in der Abbildung 12.6 zeigt in einem vergrößerten Ausschnitt den Verlauf der Absorptionsspektren im relevanten Bereich. Die Absorptionskoeffizienten für die UV-Dissoziation liegen bei den Schwingungsniveaus $v=1-3$ im Bereich von 0.2 bis $0.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Moleküle, die sich im Schwingungsgrundzustand befinden, besitzen bei dieser Wellenlänge keine signifikante Absorptionsstärke. Die Selektivität des Dissoziationsprozesses ist somit erfüllt. Ein weiterer Vorteil der benutzten Wellenlänge von 213 nm ist, daß damit auch die gebildeten Cl-Fragmente nachgewiesen werden können (vgl. das Anregungsspektrum der Kr_2Cl -Fluoreszenz in der Abbildung 10.1). Der Verlauf der Kr_2Cl -Fluoreszenz bei 370 nm , welche als Nachweissignal diente, ist in der Abbildung 12.7 über der Bestrahlungszeit wiedergegeben. Die in der Tabelle 12.2 aufgelisteten Bereiche finden sich in dem Spektrum der Abbildung 12.7 wieder. In den Sektionen 1, 3 und 5, in denen die Stärke der Nebenreaktion bei verstimmter IR-Anregung aufgezeichnet wurde, ist ein flacher Verlauf zu verzeichnen. Dagegen ist in den Abschnitten 2, 4 und 6 ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenz erkennbar. Die Stärke des Anstiegs ist ein Maß für die Effizienz der Dissoziation. Die Linien, welche über die mit Rauschen behafteten Kurve gelegt wurden, sind das Ergebnis einer linearen Anpassung und geben die Stärke des Signalzuwachses in den einzelnen Bereichen wieder.

Für einen Vergleich der Dissoziationseffizienzen in den unterschiedlichen Schwingungsniveaus müssen mehrere Größen berücksichtigt werden. Zum einen ist es notwendig, die mit Hilfe einer Anpassung gewonnen Werte für den Signalzuwachs auf die Populationen der Schwingungsniveaus zu normieren. Diese berechnen sich aus der Photonenzahl und dem Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma(n \leftarrow 0)$ (vgl. Tabelle 11.1) der jeweiligen IR-Anregung.¹⁰ Des weiteren muß

¹⁰Die Energie des UV-Lasers wurde während des ganzen Experiments aufgezeichnet und zur Normierung des Signalverlauf in der Abbildung benutzt.

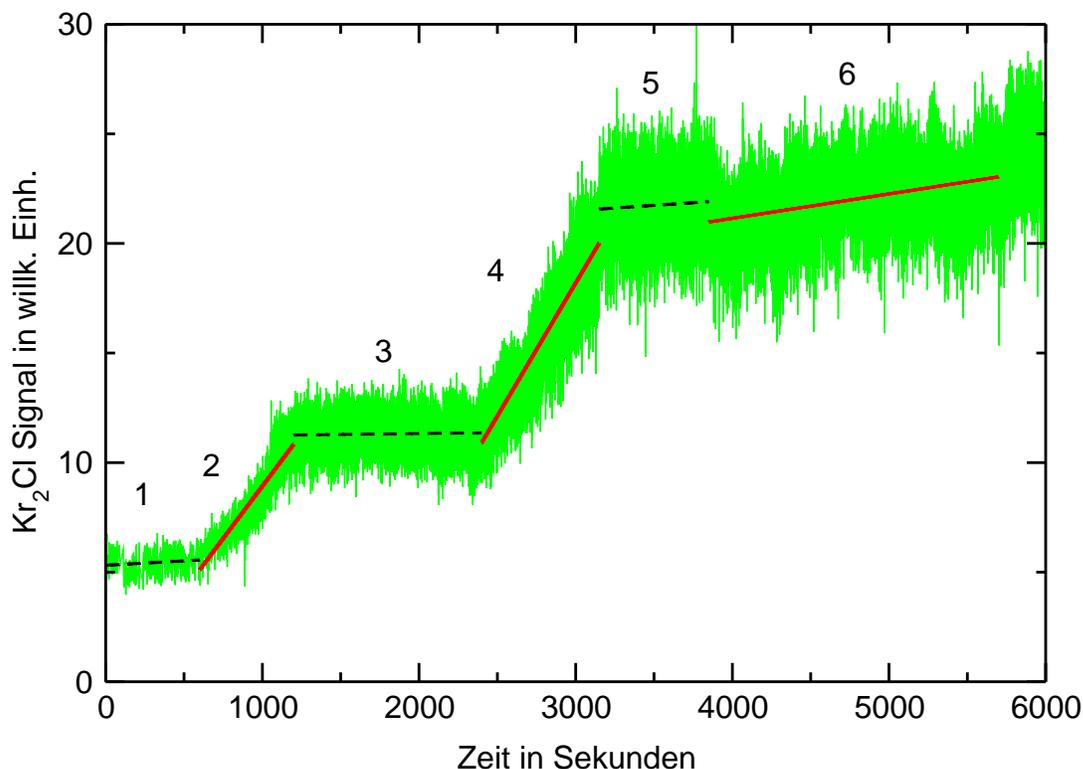


Abbildung 12.7: Die Dissoziation von HCl aus den Schwingungsniveaus $v=1$, 2 und 3. Dissoziationswellenlänge 213 nm. Das Meßsignal (mit Rauschen behaftete Kurve) ist bereits auf die Energie des UV-Lasers, die in einem zweiten Kanal aufgezeichnet wurde, normiert.

der Absorptionsquerschnitt der UV-Anregung, der mit Hilfe einer erweiterten Reflexionsnäherung berechnet wurde (vgl. Abbildung 12.6), berücksichtigt werden.

Werden die aus der Messung in der Abbildung 12.7 bestimmten Steigungen in der beschriebenen Weise kalibriert, ergeben sich Relativwerte für die Dissoziationseffizienz aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus. Diese sind in der Abbildung 12.8 als Funktion der Anregungsenergie gezeigt. Die Anregungsenergie setzt sich aus der Energie der IR-Anregung und der UV-Dissoziation zusammen. In dieser Grafik sind auch die Ergebnisse weiterer Messungen eingetragen, die bei einer Wellenlänge von 222 nm durchgeführt wurden. Ferner wird die Dissoziationseffizienz gezeigt, die bei einer direkten Dissoziation aus dem Schwingungsgrundzustand bei 193 nm (ArF-Laser) bestimmt wurde (mit einer Klammer versehenes Dreieck). Die Dissoziationseffizienz der Dissoziation aus dem ($v=2$)-Schwingungszustand bei 213 nm wurde auf 1 normiert. Die als Quadrate eingetragenen Werte, welche durch die Dissoziation bei 222 nm erhalten wurden, sind nicht zu den Ergebnissen bei 213 nm normiert. Der durch die beiden

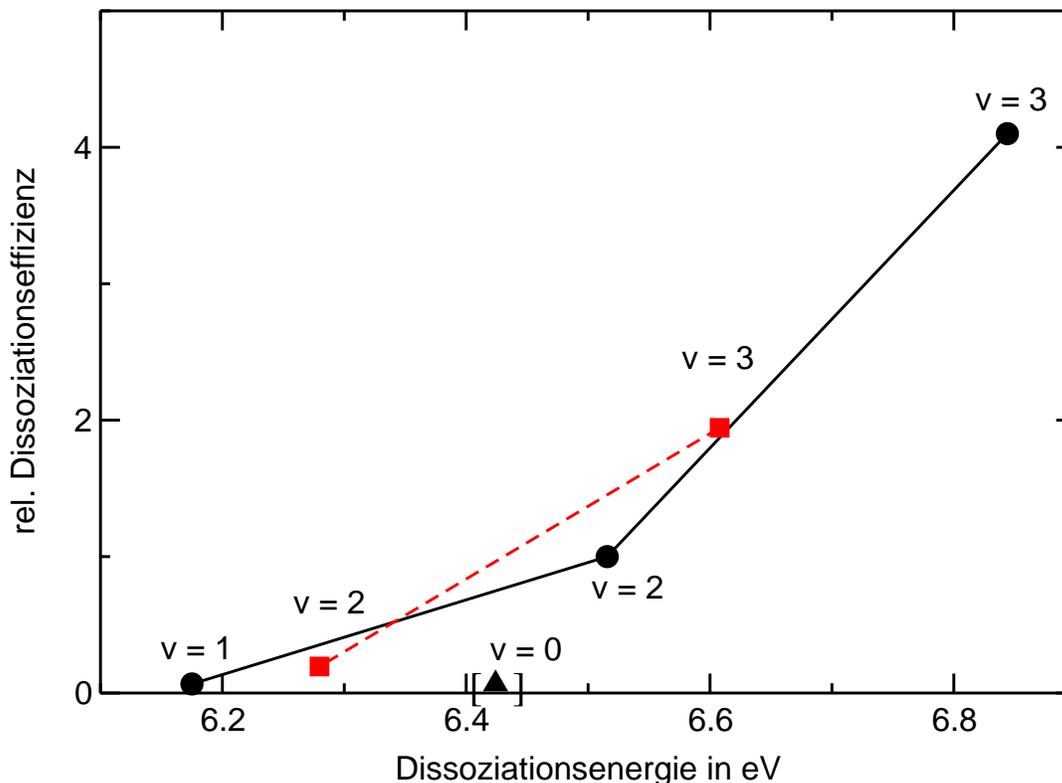


Abbildung 12.8: Die Effizienz der HCl-Dissoziation aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus bei der Dissoziation mit 213 nm (Kreise) und 222 nm (Quadrate). Die bei 222 nm gemessenen Effizienzen sind nicht zu der Messung bei 213 nm normiert.

Werte angezeigte Trend bestätigt jedoch sehr gut die Ergebnisse der Dissoziation bei 213 nm. Der in der Abbildung 12.8 erkennbare Trend zeigt eindeutig, daß mit zunehmender Dissoziationsenergie die Effizienz des Dissoziationsvorgangs ansteigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn man den H-Käfigaustritt als einen ballistischen Vorgang betrachtet. Dieses in der Abbildung 12.8 erkennbare Verhalten widerspricht jedoch auf den ersten Blick dem bei der Dissoziation mit SR ermittelten Verlauf der Dissoziationseffizienzen. Letztere nehmen mit zunehmender Dissoziationsenergie ab. Die in dem Abschnitt 10.3 gefundene Erklärung für die Abnahme läßt sich auch zur Interpretation der Abbildung 12.8 heranziehen. Dort wurde argumentiert, daß die mit zunehmender Dissoziationsenergie häufiger auftretenden Rekombinationen für die Abnahme der Dissoziationseffizienz verantwortlich ist. Die IR-Voranregung besitzt einen Wirkungsquerschnitt von 1×10^{-17} ($v = 0 \rightarrow v = 1$) bis 1×10^{-21} cm^2 ($v = 0 \rightarrow v = 3$). Mit Hilfe der Energie der IR-Anregung läßt sich der Anteil an schwingungsangeregten Molekülen in der Matrix abschätzen. Dieser liegt zwischen 1 % ($v = 0 \rightarrow v = 1$) und 6×10^{-4} % ($v = 0 \rightarrow v = 3$). Die schwingungsangeregten Moleküle besitzen demzufolge einen

so großen Abstand zueinander, daß nur in geringem Maße Rekombinationsprozesse ablaufen können. Deshalb wird bei der Dissoziation der schwingungsangeregten Moleküle eine mit höherer Dissoziationsenergie zunehmende Effizienz für die permanente Dissoziation beobachtet.

Eine bemerkenswerte Beobachtung konnte im Zusammenhang mit der Variation der Verzögerung zwischen IR-Anregungs- und UV-Dissoziationslaser gemacht werden. Wird entsprechend der im Abschnitt 12.1.1 durchgeführten Messung die Rate des Signalzuwachses bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen IR- und UV-Puls bestimmt, so zeigt sich ein Verhalten wie in der Abbildung 12.9. Demnach kann mit zunehmendem zeitlichen Abstand zwischen

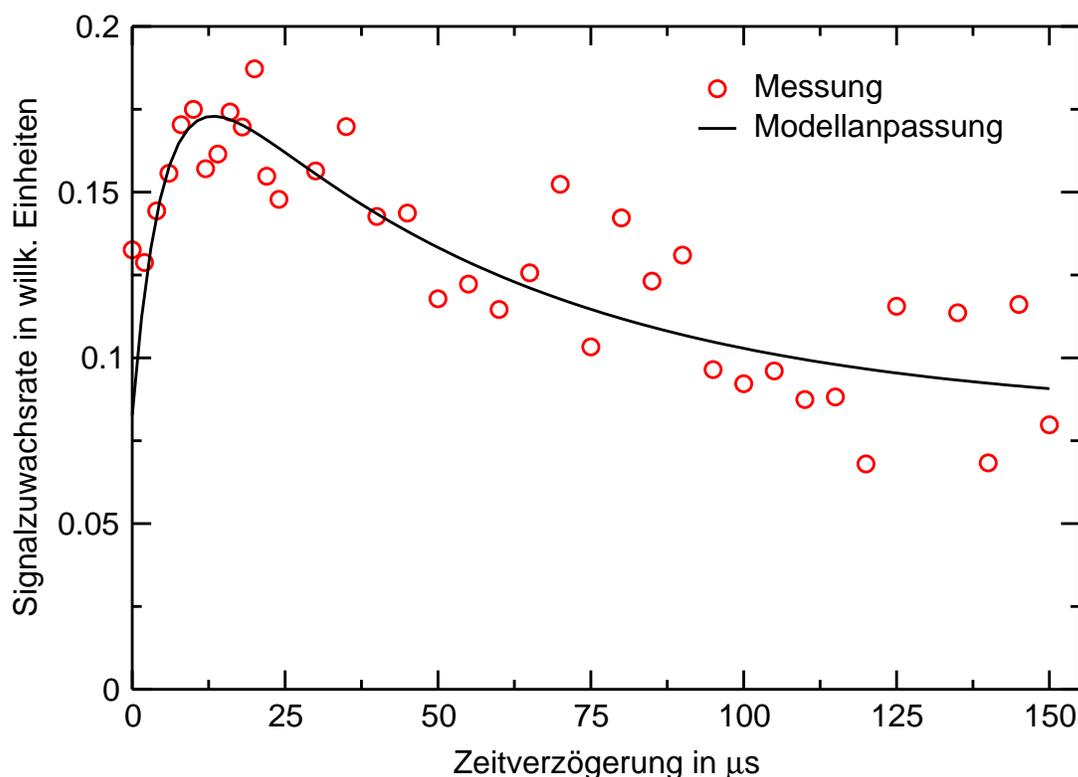


Abbildung 12.9: Die Effizienz der UV-Dissoziation bei unterschiedlichem zeitlichen Abstand zwischen IR-Anregung ($0 \rightarrow 2$) und UV-Dissoziationspuls (222 nm). Kreise: Experimentelle Wachstumsraten, Kurve: Anpassung der Daten mittels zweier Exponentialfunktionen.

IR-Anregung und UV-Dissoziation in den ersten $12 \mu\text{s}$ ein Zuwachs in der Bildungsrate beobachtet werden. Eigentlich sollte mit der zunehmenden zeitlichen Verzögerung der beiden Laserpulse ausschließlich eine Abnahme beobachtet werden, welche durch die Depopulation des Schwingungsniveaus verursacht wird. Der anfänglich beobachtete Zuwachs konnte jedoch in mehreren unabhängig voneinander aufgenommenen Messungen verifiziert werden.

Der Verlauf der experimentellen Datenpunkte (Kreise in der Abbildung 12.9) wurde mittels zweier Exponentialfunktionen entsprechend der Gleichung:

$$f(t) = Ae^{k_1 t} + Be^{-k_2 t} \quad (12.5)$$

angepaßt (durchgezogene Linie). Das Anklingen mit der Rate k_1 entspricht einer Lebensdauer¹¹ von $5 \mu\text{s}$, das Abklingen mit k_2 entspricht einer Lebensdauer von $55 \mu\text{s}$. Ein Vergleich dieses Wertes von k_2 mit der von Young und Moore [114] angegebenen Lebensdauer des zweiten Vibrationsniveaus von $70 \mu\text{s}$ zeigt, daß dieser Abfall wie bereits vermutet durch die abnehmende Population des zweiten Vibrationsniveaus bestimmt wird. Die Ursache des Anstiegs ist dagegen komplexer.

Da bei der Durchführung des Experiments die Probe mit hoher IR-Intensität bestrahlt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit für V-V-Transferprozesse recht hoch. Bei einem solchen Prozeß nimmt ein Molekül, das sich im Schwingungszustand $v=2$ befindet, die Energie eines bereits in den ($v=1$)-Zustand relaxierten Moleküls auf, um in den höheren Schwingungszustand ($v=3$) zu gelangen. Ferner können zwei Moleküle im ($v=2$)-Schwingungsniveau ebenfalls über einen V-V-Transfer ihre Energie kombinieren. Es wird ein Molekül im ($v=4$)-Schwingungsniveau gebildet. Die Dissoziationseffizienz dieser sich in den höheren Schwingungszuständen ($v=3$ und 4) befindlichen HCl-Moleküle ist, entsprechend den Ergebnissen, welche in der Abbildung 12.8 dargestellt sind, deutlich höher als für die Moleküle, welche sich in dem tieferliegenden Schwingungszustand befinden. Demnach wird der in Abbildung 12.9 beobachtete Verlauf der Kurve auch durch den Aufbau und den Zerfall der HCl-Moleküle in den Schwingungsniveaus $v=3$ und 4 bestimmt. Leider erlaubt die Streuung der Datenpunkte keine genauere Analyse der Kinetik. Weitere Untersuchungen sind zur Klärung notwendig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen ist, die Photodissoziation von HCl aus den Schwingungsniveaus $v=1, 2$ und 3 selektiv durchzuführen. Hierdurch ist es möglich, das Bild eines ballistischen Käfigaustritts bei der Dissoziation aus dem neutralen $A^1\Pi$ -Zustand zu bestätigen, wie es durch die Rechnungen von Gersonde [33] vorhergesagt wird.

12.1.4 Dissoziation von HCl aus unterschiedlichen Rotationszuständen

Die Variation des Schwingungszustandes vor der Dissoziation bestimmt vor allem die kinetische Energie, die die Dissoziationsfragmente bei dem Photoabsorptionsvorgang erhalten. Wird dagegen die Dissoziation aus unterschiedlichen Rotationszuständen durchgeführt, so wird dadurch die Orientierung des HCl-Moleküls innerhalb seines Substitutionsplatzes verändert.

¹¹Die Lebensdauer errechnet sich aus dem Kehrwert des Ratenkoeffizienten.

Schmidt [31] hat theoretisch untersucht, wie die Dissoziationseffizienz des HCl-Moleküls in Argonmatrizen durch die Variation des ursprünglichen Rotationszustandes beeinflusst wird. In Abbildung 12.10 sind die Ergebnisse von Schmidt zusammengefaßt. Die Käfigaustrittswahrscheinlichkeit wurde moleküldynamisch berechnet. Ein Vergleich der Austrittswahrscheinlichkeiten wurde deshalb nach einem kurzen Zeitschritt von 15 fs und nach einem längeren Zeitschritt von 150 fs vorgenommen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit ns-Laserpulsen sind deshalb die Austrittswahrscheinlichkeiten nach 150 fs zu benutzen.

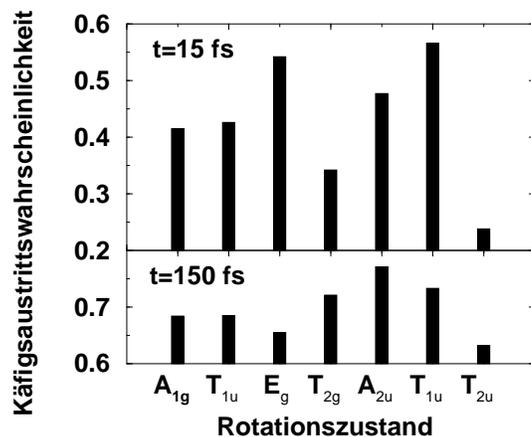


Abbildung 12.10: Die Effizienz der Dissoziation von HCl aus unterschiedlichen Rotationsniveaus nach [31].

Werden HCl-Moleküle aus den Rotationsniveaus $J=0$ und $J=1$ dissoziiert, welche A_{1g} bzw. T_{1u} Symmetrie besitzen, so sollte entsprechend Abbildung 12.10 eine vergleichbare Käfigaustrittswahrscheinlichkeit beobachtet werden.

Die Strukturen der Rotationwellenfunktionen der beiden Zustände, die in Abbildung 12.11 gezeigt sind, machen dies deutlich. Befindet sich das HCl-Molekül in einem $J=0$ - oder $J=1$ -Rotationszustand, ist der Ausgangszustand des Moleküls mit den in der Abbildung 12.11 gezeigten Winkelverteilungen beschreibbar. Diese sind weitgehend in ihrer Form identisch. Die eingezeichneten Oktaeder geben die Symmetrie der Kristallumgebung wieder. Die nächsten Nachbaratome des Kristalls befinden sich auf den Seitenkanten der Oktaeder. Es ist deshalb naheliegend, daß beide Rotationszustände eine ähnliche Dissoziationseffizienz aufweisen.

Die Rotationszustände $J=0$ und $J=1$ haben aufgrund der tiefen Proben-temperatur von 13 K eine sehr unterschiedliche Population, die sich in der unterschiedlichen Intensität der Übergänge P(1) und R(0) widerspiegelt.¹² Für einen Vergleich der Dissoziationseffizienz aus diesen beiden Rotationsniveaus ist

¹²Vergleiche die IR-Spektren in Kapitel 11.

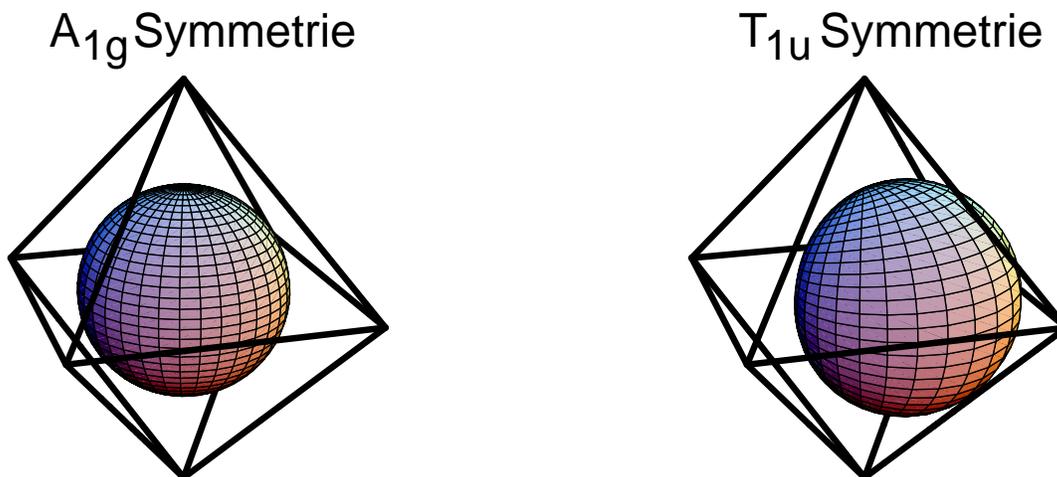


Abbildung 12.11: Die Wellenfunktionen der Rotationszustände $J=0$ (A_{1g} -Symmetrie) und $J=1$ (T_{1u} -Symmetrie), nach Rechnungen von Schmidt [31].

es notwendig, den unterschiedlichen Ausgangspopulationen Rechnung zu tragen. Es ist möglich, das Experiment so zu gestalten, daß dieser Unterschied direkt bei der Aufnahme der Meßdaten berücksichtigt wird. Voraussetzung dafür ist, daß die Linienbreite des IR-Anregungslasers wesentlich kleiner ist als die der anzuregenden IR-Übergänge. Dies ist im vorliegenden Falle erfüllt.¹³ Es ist deshalb möglich, durch die Wahl der IR-Anregungswellenlänge die Population von schwingungsangeregten Molekülen zu bestimmen. In dem kleinen, unten rechts in der Grafik 12.12 angebrachten Fenster ist das Vorgehen im konkreten Fall veranschaulicht. Durch die Anregung der IR-Übergänge an den mit Pfeilen gekennzeichneten Positionen kann das Experiment so gestaltet werden, daß beide Messungen mit derselben Anzahl schwingungsangeregter Moleküle durchgeführt werden. Das Ergebnis der Dissoziationsexperimente ist im großen Graphen der Abbildung 12.12 zu sehen. Auch bei diesem Experiment wurde durch eine Kontrollmessung zu Beginn, die Stärke der Nebenreaktion geprüft. Dazu wurde die Probe mit UV-Licht und dem verstimmten IR-Anregungslaser bestrahlt, während das Nachweissignal der Kr_2Cl -Fluoreszenz aufgezeichnet wurde. In dem rechten, oberen kleinen Fenster der Abbildung 12.12 ist der Bereich der Kontrollmessung vergrößert dargestellt. Der erste Bereich bis zu einer Meßzeit von 500 Sekunden, ist durch einen geringen Anstieg gekennzeichnet, der das Niveau der Nebenreaktion, d.h. die Photodissoziation nicht schwingungsangeregter Moleküle, beschreibt. Mit dem Einschalten der Schwingungsanregung durch den Abgleich des IR-Lasers ist ein deutlich stärkerer Anstieg im Nachweissignal zu verzeichnen. Das Niveau der Nebenreaktion unterscheidet sich bei

¹³Die Linienbreite des IR-Lasers beträgt etwa 0.15 cm^{-1} . Die Banden der IR-Anregung besitzen in Kryptonmatrizen eine Breite von 2 cm^{-1} .

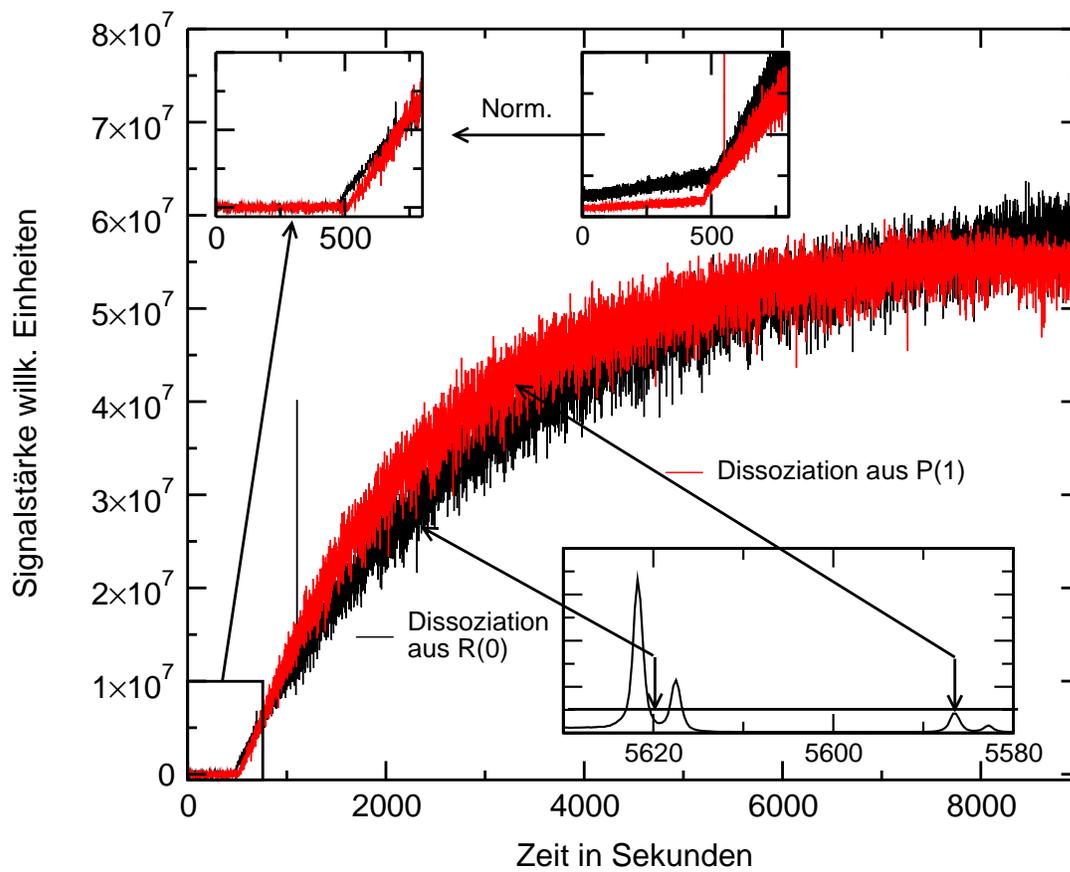


Abbildung 12.12: Die Dissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen aus den Rotationsniveaus $J = 0$ (schwarz) und $J = 1$ (hell) im ersten Oberton ($\nu = 2$) über der Belichtungszeit. Fenster rechts unten: Intensität der R(0)- und P(1)-Banden. Die Pfeile markieren die gewählte IR-Photonenenergie. Fenster oben: Kontrollmessungen (siehe Text).

beiden Messungen ein wenig. Deshalb wurde die aus dem linearen Signalanstieg bestimmbare Stärke der Nebenreaktion zur Korrektur der Meßsignale benutzt. In dem linken oberen Fenster ist der um die Nebenreaktion bereinigte Signalverlauf im Anfangsbereich abgebildet. Führt man diese Normierung für die gesamte Meßdauer durch, so ergibt sich für die beiden Messungen ein Signalzuwachs, der in der großen Abbildung dargestellt ist. Die beiden Messungen unterscheiden sich sowohl im Signalanstieg als auch im Niveau der Sättigung nur wenig. Mehrere Kontrollmessungen ergaben, daß dem in der Abbildung 12.12 beobachteten Unterschied keine physikalische Relevanz beizumessen ist. Die geringe Variation zwischen den Messungen ist darauf zurückzuführen, daß trotz einer optimierten Kristallpräparation die Zusammensetzung der Probe auf der Substratoberfläche nicht völlig homogen ist.

Ergebnis dieses Experiments ist, daß von einer identischen Käfigaustrittswahrscheinlichkeit für die Dissoziation aus den beiden unterschiedlichen Rotationsniveaus ($J=0$ und $J=1$) gesprochen werden kann. Die von Schmidt getroffenen Vorhersagen konnten dadurch bestätigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls versucht, die von Schmidt gemachten Vorhersagen bezüglich der Dissoziation aus den beiden Unterebenen (T_{2g} und E_g in der Abbildung 12.10) des R(1)-Übergangs zu verifizieren. Die nicht auflösbare Struktur des R(1)-Übergangs (Plateau zwischen 5625 bis 5650 cm^{-1} bei dem $0 \rightarrow 2$ -Übergang in Krypton vgl. Abbildung 11.6) lies es nicht zu, die theoretischen Vorhersagen von Schmidt [31] experimentell zu überprüfen. Es wurden jedoch Untersuchungen durchgeführt, um die Lage des R(1)-Übergangs innerhalb des Plateaus zu lokalisieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in dem Anhang E zusammengefaßt.

12.2 HCl Zwei-Stufen-Dissoziation in Xenonmatrizen

Nach den im Anfang von Kapitel 12 gemachten Ausführungen ist es sowohl in Krypton als auch in Xenonmatrizen möglich, den Prozeß einer selektiven Zwei-Stufen-Dissoziation ohne Beeinflussung des Dissoziationsprozesses während der Messung nachzuweisen.

In Xenonmatrizen ist es im Gegensatz zu Argon- und Kryptonmatrizen möglich, HCl-Moleküle mit Laserlicht bis zu einer Energie von 360 nm effizient über einen Zwei-Photonen-Prozeß zu dissoziieren. Der Mechanismus dieses Photodissoziationsprozesses wurde von Apkarian und Fajardo aufgeklärt. Der Abschnitt 4.4 faßt die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien zusammen (vgl. das in der Abbildung 4.8 dargestellte Reaktionsschema). Obwohl es sich bei dieser Reaktion um einen Zwei-Photonen-Prozeß handelt¹⁴ zeigt ein Vergleich der Absorptionsquerschnitte, daß diese Reaktion als durchaus als ernstzunehmende Störung bei der selektiven Zwei-Photonen-Dissoziation auftreten kann.

Von Apkarian und Fajardowurde der Wirkungsquerschnitt dieses Zwei-Photonen-Prozesses mit $1 \times 10^{-38} \text{ cm}^4$ abgeschätzt. Die Wirkungsquerschnitte der IR-Anregung liegen zwischen 1×10^{-17} ($v=0 \rightarrow 1$) und $\approx 10^{-24} \text{ cm}^2$ ($v=0 \rightarrow 4$). Der Wirkungsquerschnitt der Dissoziation aus den angeregten Schwingungszuständen wurde über die Reflexionsnäherung mit etwa $\approx 1 \times 10^{-18}$ berechnet.¹⁵ Demnach besitzt der sich aus zwei Anregungsstufen zusammensetzende selektive Dissoziationsvorgang (IR-Voranregung + UV-Dissoziation) einen Wirkungsquerschnitt der im gleichen Größenbereich liegt wie der von Apkarian abgeschätz-

¹⁴Dies konnte von Apkarian und Fajardo[15] sowie durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien bestätigt werden.

¹⁵Bei einer Dissoziationswellenlänge zwischen 210 und 220 nm.

te Wirkungsquerschnitt der Zwei-Photonen-Dissoziation. Das Experiment muß deshalb so gestaltet werden, daß zwischen den beiden Prozessen zweifelsfrei unterschieden werden kann.

Zwei Vorgehensweisen scheinen hierfür vor allem geeignet:

- Abschwächung der UV-Energie zur Vermeidung des Zwei-Photonen-Prozesses.
- Genaue Bestimmung der Stärke der Nebenreaktion.

Durch die Verringerung der Photonendichte des UV-Lasers ist es möglich, die Effizienz von Zwei-Photonen-Prozessen zu erniedrigen.¹⁶ Da der UV-Laser gleichzeitig zum Fragmentnachweis benutzt wurde, verursachte dies ebenfalls einen Empfindlichkeitsverlust bei dem Nachweis der Fragmente. Dieser Verlust an Nachweisempfindlichkeit ist vor allem deshalb problematisch, da durch den Zwei-Photonen-Prozeß Dissoziation und Nachweis in einem Vorgang ablaufen (vgl. Abbildung 4.8). Jedes über diesen Mechanismus dissoziierte Molekül zeigt eine Fluoreszenzemission, da das Cl-Photofragment in einem angeregten $4^1\Gamma$ -Zustand gebildet wird, welcher strahlend zerfällt. Bei der Ein-Photonen-Dissoziation nach IR-Voranregung werden dagegen neutrale, nicht angeregte Cl-Atome gebildet. Diese müssen dann erst durch die Absorption eines weiteren UV-Photons zur Fluoreszenz angeregt werden. Nach einer Abschätzung von Apkarian und Fajardo [15] besitzt diese Anregung einen Wirkungsquerschnitt von etwa $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Die Anregung dieser bereits relaxierten Cl-Fragmente ist jedoch unselektiv, d.h. es können auch Cl-Fragmente aus dem Zwei-Photonen-Prozeß angeregt werden. Dieses Problem wurde versucht zu lösen, indem entsprechend dem zweiten Punkt der Aufzählung durch eine geschickte Variation der Verzögerung zwischen IR- und UV-Anregung die Rate der unerwünschten Nebenreaktion bestimmt wurde. Es wurde in kurzen Abständen von etwa ein bis zwei Minuten die Reihenfolge zwischen IR- und UV-Puls gewechselt, um so aus einem unterschiedlichen Ratenzuwachs den gewünschten Prozeß nachweisen zu können.¹⁷ Erste Erfolge konnten mit diesem Verfahren bereits erreicht werden, es zeigte sich jedoch, daß durch die starke Abschwächung der UV-Pulse ein weiterer störender Nebeneffekt hervortrat.

Das Fluoreszenzsignal, welches während der Messung aufgezeichnet wurde, wies vor allem bei geringen UV-Photonendichten nichtkontinuierliche Schwankungen auf. Ursache dieser Schwankungen sind vermutlich die im Zuge des Harpoon-Prozesses gebildeten, gespeicherten Ladungen, die von Apkarian und

¹⁶Zwei-Photonen-Prozesse zeigen eine mit dem Quadrat der Intensität zunehmende Effizienz. Bei Ein-Photonen-Reaktionen ist dieser Zusammenhang linear.

¹⁷Kommt der UV-Puls vor dem IR-Puls, so sollte ausschließlich die Rate der unerwünschten Harpoon-Reaktion aufgezeichnet werden. Ist dagegen die Reihenfolge umgekehrt, so sollte eine höhere Rate auf das Stattfinden beider Prozesse hinweisen.

Fajardo [23] bereits eingehend untersucht wurden. Ein Teil der über den Harpoon-Prozeß gebildeten Ladungspaare (vgl. Abschnitt 4.9) rekombiniert nicht sofort miteinander, um dann als Xe_2Cl strahlend zu zerfallen, sondern bleibt als sogenannte „trapped holes“ im Kristall gespeichert. Ab einer bestimmten Konzentration von Ladungen kann es zu einem lawinenartig ablaufenden Rekombinationsprozeß kommen, der sich in einem abrupten Fluoreszenzsignalzuwachs äußert. Mit Hilfe eines HeNe-Lasers konnte die Rekombination dieser gespeicherten Ladungen beschleunigt werden und damit die Unstetigkeiten in der Signalentwicklung beseitigt werden. Das von dem HeNe-Laser verursachte Streulicht, welches nicht restlos unterdrückt werden konnte, verursachte jedoch einen höheren Signaluntergrund, so daß die Sensitivität des Nachweisvorgangs verringert wurde. In einer einzigen Messung, deren Ergebnis jedoch leider nicht reproduziert werden konnte, gelang es zu zeigen, daß auch in Xenonmatrizen eine Photodissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen möglich ist.

Die Komplexität der beobachteten Vorgänge initiierte die Untersuchungen zur Photodissoziation mit Synchrotronstrahlung bei Bessy I, deren Ergebnisse in den Kapiteln 9 – 10 beschrieben werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß nicht alle Cl-Fragmente, welche durch die Photodissoziation gebildet werden, durch die Anregung in den Xe_2Cl -Zustand nachweisbar sind. Ein mit höher werdender Dissoziationsenergie größer werdender Teil von Cl-Fragmenten befindet sich nach der Dissoziation auf einem metastabilen Gitterplatz. Diese Fragmente können nicht in den Xe_2Cl -Zustand angeregt werden und sind daher nicht durch die Emission bei 573 nm nachweisbar. Ferner zeigt die Xe_2Cl -Emission in höher (1:300) dotierten HCl:Xenonmatrizen ein Sättigungsverhalten ab einer Bestrahlungsdosis von 2×10^{18} Photonen/cm². Auf diesen Sachverhalt wird im Anhang C.2.2 genauer eingegangen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Durchführung einer selektiven Zwei-Stufen-Photodissoziation in Xenonmatrizen experimentelle Schwierigkeiten bereitete. Diese Probleme machten quantitative Studien, entsprechend den Experimenten in Kryptonmatrizen (vgl. Abschnitt 12.1.3), unmöglich.

