

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Chlorwasserstoff (HCl) hat seit seiner ersten Beschreibung durch Plinius 77 v. Chr. [1] in der Chemie und der Physik eine weitreichende Bedeutung erlangt. Die als saure Eigenschaft bezeichnete H-Abspaltung in Verbindung mit der einfachen Synthese und Handhabbarkeit macht die Brönsted-Säure HCl zu einer vielbenutzten Substanz in der chemischen Synthese. HCl kann sowohl als Katalysator wie auch als Reaktant, beispielsweise bei der Halogenierung von Alkenen, benutzt werden.

Der Ablauf einer Reaktion wird durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, deren Ursache in der Wechselwirkung der Reaktanten untereinander begründet ist. Die Aufklärung des Mechanismus einer Reaktion beginnt meist in der Gasphase, um die Anzahl der Wechselwirkungsparameter klein zu halten. Obwohl auch einige großtechnische Verfahren, wie beispielsweise die Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak, in der Gasphase ablaufen, wird jedoch die Mehrzahl der chemischen Reaktionen in der kondensierten Phase durchgeführt. Der Ablauf von Reaktionen wird in diesem Aggregatzustand nicht mehr ausschließlich durch die Wechselwirkung der Reaktanten untereinander bestimmt, sondern auch von der Wechselwirkung der Reaktanten mit dem Medium beeinflusst. Die Stärke der Wechselwirkung mit dem Medium kann so stark sein, daß ein Reaktionsverlauf erheblich verändert wird. Die gezielte Beeinflussung von Reaktionen, die Reaktionssteuerung, setzt deshalb eine genaue Kenntnis der verschiedenen Wechselwirkungen voraus.

Die Untersuchung chemischer Reaktionen in Lösung bereitet aufgrund der Beweglichkeit der Lösemittelmoleküle und der damit einhergehenden hohen Anzahl an Freiheitsgraden viele Probleme. Mit Hilfe der Technik der Matrixisolationsspektroskopie, die 1954 von Pimentel [2] entwickelt wurde, gelang die detaillierte Untersuchung chemischer Reaktionen auch in der kondensierten Phase. Eine rigide Kristallstruktur ermöglicht es, Moleküle in hoher Dichte auf einer festen Position zu fixieren, um so deren Wechselwirkung ohne die störenden Diffusionsbewegungen der Lösemittelmoleküle zu beobachten [3]. Die theoretische Beschreibung von Reaktionen wird wesentlich einfacher und kann sogar in

Abhängigkeit von der Zeit erfolgen [4]. Auch experimentell wird die Spektroskopie durch eine feste Gitterstruktur meist deutlich vereinfacht.

Die ersten IR-Absorptionsspektren von HCl in einer Argonmatrix wurden bereits 1962 von White und Schoen [5] aufgenommen. Erstaunlicherweise wiesen diese eine Rotationsstruktur auf. Das HCl-Molekül kann also auf seiner Gitterpositionen in der es eingebaut ist, eine Rotationsbewegung ausführen. In der Matrix ist die Rotation durch eine Barriere gehindert. Die Höhe dieser Barriere ist in der Literatur umstritten. Es werden Werte zwischen 800 cm^{-1} [6] und 60 cm^{-1} [4] angegeben. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diese Widersprüche aufzuklären.

Mit dem Ziel reaktive Fragmente zu stabilisieren, begannen Studien zur Photodissoziation von matrixisolierten Molekülen. Viele Moleküle, die untersucht wurden [7, 8, 9], zeigten in der Matrix eine wesentlich geringere Dissoziationseffizienz als in der Gasphase. Dieses Verhalten wird als Käfigeffekt bezeichnet [10]. Der Käfigeffekt gehört zu einem der interessantesten Phänomene im Bereich der Matrixisolationsspektroskopie, dessen Studium viel über die Wechselwirkung des Probemoleküls mit seiner Umgebung offenbart. Theoretische Untersuchungen sagen eine Dissoziationseffizienz von 5 bis 30% [11, 12] für diese photochemische Elementarreaktion in Edelgasmatrizen voraus. Experimentelle Studien konnten die Effizienz der Dissoziation bisher nur indirekt über Fluoreszenzmessungen bestimmen. Es wird deshalb versucht werden, erstmals über Absorptionmessungen die Dissoziationseffizienz zu bestimmen.

Seit den Arbeiten von Gödderz und Schwentner [13, 14] und Apkarian und Fajardo [15, 16, 16] ist bekannt, daß die Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen über mindestens zwei Kanäle abläuft. Die unterschiedlichen Lichtquellen, die von beiden Gruppen benutzt wurden, führten zu verschiedenen Ergebnissen. Die Studien mit Synchrotronstrahlung (SR) von Gödderz und Schwentner ergaben, daß das HCl-Molekül in Xenonmatrizen erst ab einer Wellenlänge $\leq 200\text{ nm}$ Licht absorbiert. Dagegen beobachteten Apkarian und Fajardo, daß mit Laserlicht bis zu einer Wellenlänge von $\approx 360\text{ nm}$ HCl dissoziiert werden kann. Diese auf den ersten Blick widersprüchlichen Ergebnisse weisen auf zwei unterschiedliche Mechanismen der Dissoziation hin. Weder deren Effizienz, noch ihre spektrale Abhängigkeit wurden bisher untersucht. 1995 konnten Räsänen und Petterson [17, 18] bei der Photodissoziation mit Lasern auch die Bildung von ionischen Photoprodukten beobachten. Der experimentelle Aufbau am 3m NIM2-Monochromator bei Bessy I erlaubt es, alle bisher bekannten Produkte des Photodissoziationsvorgangs gleichzeitig quantitativ zu bestimmen. Deshalb soll die Photodissoziation des HCl-Moleküls in einem Bereich von 200 bis 160 nm in Bezug auf die Bildung der unterschiedlichen Photoprodukte vermessen werden, um den Mechanismus der HCl-Dissoziation bei unterschiedlichen Wellenlängen aufzuklären.

Neben der spektroskopischen Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen rückt die Steuerung solcher Reaktionen mit Laserlicht immer mehr in den

Vordergrund. 1973 hat Letokhov [19] umfassend die Möglichkeiten der Steuerung chemischer Reaktionen erörtert. Eine der Möglichkeiten besteht in der Schwingungsvoranregung von Molekülen, welche von Letokhov zur selektiven Dissoziation des HCl-Moleküls in der Gasphase benutzt wurde [20]. 1989 gelang es Crim [21, 22] eine selektive Photodissoziation durch eine Schwingungsvoranregung von Wassermolekülen durchzuführen. In der kondensierten Phase wurden solche Reaktionen bisher noch nicht beobachtet. Neben der hohen Selektivität ermöglicht es eine Schwingungsvoranregung darüber hinaus, die kinetische Energie der Dissoziationsfragmente zu variieren. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die selektive Photodissoziation durchzuführen, um zu zeigen, daß die Steuerung einer Dissoziationsreaktion auch in der Matrix möglich ist. Ein solches Experiment erfordert ein spezielles Lasersystem in Verbindung mit einer optimal ausgerüsteten Vakuumapparatur.

