

Teil I
Einführung

Kapitel 2

Grundlagen der Matrixspektroskopie

HCl als kleines zweiatomiges Molekül wurde bereits in vielen theoretischen und experimentellen Untersuchungen hinsichtlich seines Verhaltens in einer Edelgasumgebung studiert. Die folgende Einführung kann daher bei weitem keinen vollständigen Überblick liefern, sondern stellt lediglich eine Auswahl der Arbeiten und spektroskopischen Techniken dar, die zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit an dem HCl-Edelgassystem durchgeführten Untersuchungen notwendig sind. Die Schwerpunkte in den folgenden Kapiteln liegen daher vor allem auf der Beschreibung der Technik der Matrixspektroskopie, sowie der allgemeinen Darstellung des Einflusses von Käfigumgebungen auf kleine Moleküle.

In reinen und dotierten Edelgasmatrizen können mit Licht im VUV- und UV-Bereich sogenannte Exzitonen beziehungsweise Exziplex-Zustände¹ angeregt werden. Bei diesen Anregungen kommt es zu einer zeitweisen Ladungstrennung, weshalb solche Zustände auch als Ladungstransfer-Zustände bezeichnet werden. Diese sind zum Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen notwendig. Der Anhang A stellt deshalb einige relevante Modelle, welche zur Beschreibung dieser Exzitonen in reinen Edelgasen entwickelt wurden, vor.

Die Anregungen dotierter Edelgasmatrizen in die entsprechenden Exziplex-Zustände spielen vor allem bei der Aufklärung des Mechanismus der Photodissoziation des HCl-Moleküls eine wichtige Rolle. Apkarian und Fajardo [15, 16, 23] haben diese Vorgänge vor allem in mit HCl-dotierten Edelgasmatrizen eingehend untersucht. Das Kapitel 4 faßt diese Vorarbeiten zusammen.

¹Für eine Erklärung siehe Abschnitt 4.3.

2.1 Matrixisolationsspektroskopie

Die Matrixisolationsspektroskopie beschäftigt sich mit dem Studium chemischer Spezies, die in einer Trägersubstanz eingebettet sind, welche als Matrix bezeichnet wird. Bei ihrer erstmaligen Anwendung im Jahre 1954 von Pimentel [2] stand die Möglichkeit der Stabilisierung chemischer Zwischenzustände im Vordergrund.² Das verdünnt in die Trägersubstanz eingebettete Ausgangsmolekül wird durch Bestrahlung zur Reaktion gebracht, wobei die Matrix eine sowohl durch elektronische als auch sterische Faktoren bedingte Stabilisierung verschiedener Reaktionsintermediate ermöglicht. Reaktionsträge Medien wie gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Edelgase werden daher meist als Trägersubstanzen verwandt. Daneben wird auch häufig mit Matrizen aus Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff gearbeitet. Findet eine chemische Reaktion zwischen dem Träger und einem Probemolekül statt, so spricht man von einer Wirt-Gast-Chemie. Derartige Reaktionen wurden auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Vor allem in Xenonmatrizen findet aufgrund der hohen Polarisierbarkeit des Xenons eine ausgeprägte Chemie mit Halogen- beziehungsweise Halogenhydridverbindungen statt, die in dieser Arbeit mittels dispergierter Synchrotronstrahlung detailliert studiert wird (vergleiche Kapitel 8).

Der Energieaustausch zwischen dem eingebetteten System und seinem Träger ist einer der interessantesten Aspekte der Matrixspektroskopie. Matrizen sind geeignete Modellsysteme für das Studium von lichtinduzierten Reaktionen in der kondensierten Phase, da sie aufgrund ihrer rigiden Struktur und ihrer Symmetrie die Anzahl der Freiheitsgrade im Vergleich zur flüssigen Phase deutlich reduzieren und dabei trotzdem eine dem flüssigen Zustand ähnliche Dichte besitzen. Aufgrund der räumlichen Nähe zwischen Gast (dem Probemolekül) und Wirt (der Matrix) können diese leicht in Wechselwirkung treten. Die Matrixverschiebung [25] ΔE setzt sich aus dem Unterschied der Solvatationsenergien zwischen Grund- S_g und angeregtem Zustand S_e gemäß:

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{gas} - E_{solid} = E_{gas} - (E_{gas} - S_g + S_e) \\ &= S_g - S_e\end{aligned}\quad (2.1)$$

zusammen und kennzeichnet die Stärke der Wechselwirkung. E_{gas} und E_{solid} sind die Übergangsenergien des betrachteten Übergangs in der Gas- und der kondensierten Phase. Die Größe ΔE hängt vor allem von dem Charakter der wechselwirkenden Zustände ab. Man unterscheidet generell drei Arten von Zuständen:

- Kovalente Molekülzustände, bei denen die Elektronen höchster Energie teilweise oder ganz über das molekulare System delokalisiert sind.

²Im dem Buch von Andrews und Moskovits [24] sind die Ergebnisse einiger, mit der Matrixisolationsspektroskopie häufig untersuchter Systeme, zusammengefasst.

- Ionische Zustände, bei denen das System vor allem durch die Coulomb-Wechselwirkung zweier oder mehrerer unterschiedlich geladener Zentren stabilisiert ist.
- Rydberg-Zustände sind hoch angeregte, ausgedehnte Zustände, bei denen sich das angeregte Elektron um das positive Loch des Moleküls bewegt. Die Elektron-Loch-Wechselwirkung kann über ein Coulomb-Potential beschrieben werden.

Kovalente Zustände wie beispielsweise der $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand des HCl-Moleküls erfahren in einer Edelgasumgebung über die attraktiven Dispersionswechselwirkungen und die induktiven Effekte zwischen Probemolekül und Matrix meist nur eine geringe Rotverschiebung um etwa 0.1 bis 0.5 eV [26].

Ionische oder geladene Zustände hingegen, werden zusätzlich über die Ion-induzierter-Dipol-Wechselwirkung, deren Stärke durch die Polarisierbarkeit der Matrix bestimmt ist, stabilisiert und damit stärker energetisch abgesenkt. Die Dielektrizitätskonstante der Matrix, welche die Polarisierbarkeit bestimmt, sowie die Größe des Käfigs, welche den Wirt-Gast-Abstand festlegt, sind hier die entscheidenden Größen. Am Beispiel von Xenon zeigt sich, wie diese verschiedenen Einflüsse teilweise unterschiedliche Wirkung haben können. Die hohe Dielektrizitätskonstante von Xenon bewirkt eine starke Rotverschiebung ionischer Gast-Zustände. Dieser Effekt wird durch die Käfiggröße des Kristallgitters, die es matrixisolierten Molekülen erlaubt, einen großen Abstand zu ihren nächsten Nachbarn einzunehmen, wieder abgeschwächt.

Im Gegensatz zu ionischen- oder kovalenten Zuständen erfahren die Rydberg-Zustände matrixisolierter Moleküle meist eine spektrale Blauverschiebung. Die räumlich ausgedehnten Elektronenwellenfunktionen erfahren eine repulsive Wechselwirkung zu den Elektronen der Wirtsatome. Die Stärke wird durch die Elektronenaffinität der Matrix bestimmt. Schwere Edelgase wie Krypton und Xenon wirken in diesem Fall aufgrund deren hoher Polarisierbarkeit weniger abstoßend als Argon oder Neon. An dem HCl-Molekül, zeigt sich der Effekt der Verschiebung von ionischen Zuständen besonders stark. In den Abschnitten 10.4.1 und 10.4.2 wird gezeigt, daß eine Anzahl elektronischer Zustände des HCl-Moleküls in einer Xenon- beziehungsweise Kryptonmatrix um einige eV abgesenkt wird. Diese liegen damit in der Nähe des ersten angeregten neutralen Valenzzustands des Moleküls, der bezüglich der Gasphase nur eine geringe Verschiebung durch die Matrix erfährt.

Es sei zu erwähnen, daß die Zustände eines Gastes auch durch die Phononen des Wirtsgitters beeinflusst werden können. Diese Wechselwirkung äußert sich vor allem in einer energetischen Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionsenergie und wird auch als Stokesverschiebung bezeichnet. Eine gute Zusammenfassung dieser Vorgänge findet sich in [27].

2.2 Edelgase als Matrixmaterial

Die achte Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente wird als die Gruppe der Edelgase bezeichnet, da seit ihrer Entdeckung durch Lord Raleigh bis etwa 1962³ keine echten chemischen Verbindungen bekannt waren. Der ausgesprochen inerte Charakter dieser Spezies ergibt sich aus ihrer abgeschlossenen Schalenstruktur, die man in der Chemie als Oktettstruktur bezeichnet. Diese Konfiguration bestimmt auch ihre Festkörpereigenschaften. Alle Edelgase kondensieren erst bei sehr tiefen Temperaturen zu van-der-Waals-Kristallen in der kubisch dichtesten Packung (fcc-Struktur).⁴ Wie man in Abbildung 2.1 sieht, ist jedes beliebige Atom (vertreten durch das große dunkle Atom in der Mitte von Abbildung 2.1) von 12 nächsten Nachbarn umgeben. Die Packungsfolge der Schichten ist ABC,⁵ wodurch eine Raumerfüllung von 74% erreicht wird.

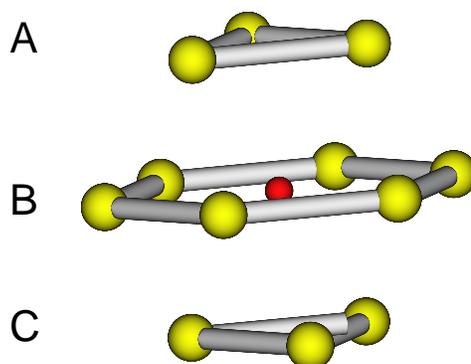


Abbildung 2.1: Ausschnitt aus der fcc-Struktur

Der Mythos des inerten Charakters der Edelgase mußte 1962 aufgeben werden, als Neil Bartlett [28] mit der Synthese von Xenon-Hexafluoroplatinat(V) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ die Chemie der Edelgase eröffnete. Mit den elektronegativsten Elementen des Periodensystems, den Halogenen, gelang es nun stabile Verbindungen wie XeF_2 , XeF_4 und XeF_6 herzustellen. Die meisten binären Edelgas-Halogenverbindungen vom Typ RgX (Rg = Edelgas, X = Halogen) besitzen, wie im Abschnitt 4.3 gezeigt werden wird, einen schwach van-der-Waals gebundenen Grundzustand. Der erste angeregte B-Zustand hat bindenden Charakter, womit diese Spezies deutliche Exziplexeigenschaften besitzen. Die Möglichkeit zur stimulierten Emission aus dem angeregten Zustand ist eine Eigenschaft dieser Spezies, die eine große Zahl industrieller Anwendungen nach sich zog. ArF -,

³Ausgenommen sind hier Clathrate.

⁴Eine Ausnahme bildet hier Helium, welches aufgrund seiner hohen Nullpunktsenergie in bcc-Struktur kristallisiert.

⁵Hierdurch wird ausgedrückt, daß sich die Packungsfolge nach jeder dritten Lage wiederholt.

XeCl- und KrF-Exziple Laser stellen bis heute eine der wichtigsten Quellen zur Generation von kurzwelligem Licht dar. Auch im Rahmen dieser Arbeit ist der strahlende Zerfall dieser Spezies aus angeregten Zuständen von großer Bedeutung, da es hierdurch möglich ist, die durch die Photodissoziation von HCl gebildeten Fragmente im Festkörper nachzuweisen.

Edelgas	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Molmasse in g/mol	20.18	39.95	83.8	131.3
Atomradius in Å	1.59	1.88	2.00	2.17
Abst. nächster Nachbarn r_{nn} bei 0K in Å	3.16	3.75	3.98	4.34
Gitterkonstante in Å	4.469	5.311	5.645	6.131
Dichte in g/cm ³	1.507	1.771	3.096	3.781
Rel. Nullpunktsschwankung $\langle u^2 \rangle^{1/2} / r_{nn}$	0.091	0.048	0.036	0.028
Teilchendichte in Teilchen $\times 10^{22} / \text{cm}^3$	4.5	2.6626	2.223	1.734
Schmelzpunkt in K	24.55	83.7	115.8	161.3
Sublimationspunkt in K	9	30	46	60
Anteil i.d. Luft in ppm	18	93	1	0.1
Dielektrizitätskonstante ϵ bei 500 nm	1.243	1.513	1.596	1.689
IP des Atoms in eV	21.559	15.775	13.996	12.127
Energie des niedrigsten Exzitons in eV	17.5	12.06	10.17	8.37

Tabelle 2.1: Die wichtigste Daten der Edelgase Neon Argon Krypton und Xenon entnommen aus [29] und [30].

Die Edelgase Argon, Krypton und Xenon besitzen einige Eigenschaften, die sie zum Zielpunkt umfangreicher, experimenteller und theoretischer Studien prädestinieren. Die geschlossene Schalenstruktur der Edelgasatome macht sie zu idealen Festkörpern, die in einer geordneten Gitterstruktur kristallisieren. Die Symmetrie der Kristalle ist vor allem bei theoretischen Untersuchungen von Vorteil. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Edelgaskristalle ist deren Transparenz im UV-Bereich, die bei Neon (vgl. Tabelle 2.1) bis zu 17 eV, der Energie des ersten absorbierenden Exzitonenniveaus, geht. Dies ermöglicht die isolierte Anregung eingebetteter Substanzen ohne Absorption der Trägermatrix.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Edelgasmatrixen ein ideales System zum Studium von elementaren Prozessen, wie Photodissoziation und Energietransfer, sind. Dies wird vor allem durch die chemische Inertheit der Edelgase gegenüber Molekülen im Grundzustand, sowie deren spezielle Reaktivität mit Halogenen in angeregten Zuständen ermöglicht.

2.3 Exzitonen in Edelgasen

Die starke Aufspaltung zwischen den Grenzorbitalen HOMO und LUMO⁶ in den Edelgasatomen führt zu einer großen energetischen Trennung zwischen den dazu korrelierenden Valenz- und Leitungsbändern im Festkörper. Diese Trennung wird auch als Bandgap E_g bezeichnet. Das Valenzband ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung⁷ in zwei Niveaus mit $j = 3/2$ und $j = 1/2$ Gesamtdrehimpuls aufgespalten. Innerhalb der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband kann man das Auftreten von neuen Zuständen beobachten. Diese sind vergleichbar mit Wellenfunktionen von angeregten Elektronen, die sich stromlos bewegen und als Exzitonen bezeichnet werden. Experimentell läßt sich dies im Absorptionsspektrum der Edelgase durch eine Doppelseerie von Banden mit einer Energie $E < E_g$ beobachten. Die Doppelstruktur ergibt sich durch die Aufspaltung des Valenzbandes, welches den Ausgangszustand der Exzitonenanregung bildet. Die theoretischen Beschreibungen solcher Effekte basieren auf den grundlegenden Modellen von Wannier-Mott sowie Frenkel. Im Anhang A werden diese, sowie die neueren darauf aufbauenden Modelle vorgestellt.

⁶Das **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital und das **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital bezeichnet man als Grenzorbitale. Sie gelten als die wichtigsten Niveaus bei einer chemischen Wechselwirkung.

⁷Die ns^2np^5 - Konfiguration des Elektron-Loch-Paares ist einer ns^2np^1 Konfiguration äquivalent, in der sich der 2P Zustand in die Niveaus $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ aufspaltet.

Kapitel 3

Photoanregung in der Matrix

Die spektroskopische Untersuchung lichtinduzierter Reaktionen kleiner Moleküle in Edelgasmatrizen ist zu einem entscheidenden Hilfsmittel für die Aufklärung elementarer chemischer Reaktionsabläufe geworden. Dies ist vor allem der Verbesserung der einsetzbaren Lichtquellen wie Laser oder Synchrotronstrahlung und den Fortschritten bei der Berechnung von Potentialflächen immer größerer Systeme zu verdanken. Die Einflüsse einer dielektrischen Umgebung auf das Reaktionsverhalten chemischer Spezies, sowie die Möglichkeit des Abfangens reaktiver Intermediate ist von fundamentaler Bedeutung bei der Aufklärung der Chemie in der kondensierten Phase. Die nachfolgenden Punkte machen deutlich, warum kleine zwei- bis dreiatomige Moleküle in Matrizen hierfür besonders gut geeignet sind.

- Die Potentialflächen und Übergänge kleiner Moleküle sind in der Gasphase hinreichend gut bekannt.
- Kleine Moleküle besitzen wegen der geringen Anzahl von Atomen noch eine überschaubare Anzahl von Freiheitsgraden beim Studium im Festkörper.
- Neue Rechenmethoden erlauben es für kleinere Moleküle erstmalig, zeitabhängige Messungen elektronischer Übergänge zu simulieren.

Der Prozeß der photochemischen Bindungsspaltung wird im Gegensatz zum thermischen Bindungsbruch, welcher durch die Population hoher Vibrationsniveaus im Grundzustand erreicht wird, über die Anregung elektronisch angeregter Zustände initiiert. Nach [25] lassen sich solche Photodissoziationsprozesse im Festkörper in drei Kategorien einteilen:

1. Die direkte Anregung von dissoziativen- oder prädissoziativen Zuständen.
2. Die elektronische Anregung der Matrix mit darauffolgendem Energieübertrag auf das Gastmolekül, welches die aufgenommene Energie in Form

einer Dissoziation umsetzt. Dies kann beispielsweise durch die Anregung exzitonischer Festkörperzustände erreicht werden.

3. Anregung in Wirt-Gast-Komplexe, welche in der Gasphase als aktive Komplexe bekannt sind. Im besonderen sind hier die Harpoon-Reaktionen, die von Apkarian und Fajardo [15, 16, 23] untersucht wurden, zu nennen.

Die Grenzen in dieser Einteilung sind jedoch oft fließend. Angeregte Zustände haben in der Gasphase, aufgrund der Population von Orbitalen mit nicht- oder antibindenden Eigenschaften, meist repulsiven Charakter. Das bedeutet, daß bei einem vertikalen Franck-Condon-Übergang auf das System so viel elektronische Energie übertragen wird, daß es in Fragmente dissoziiert. Die Potentialflächen

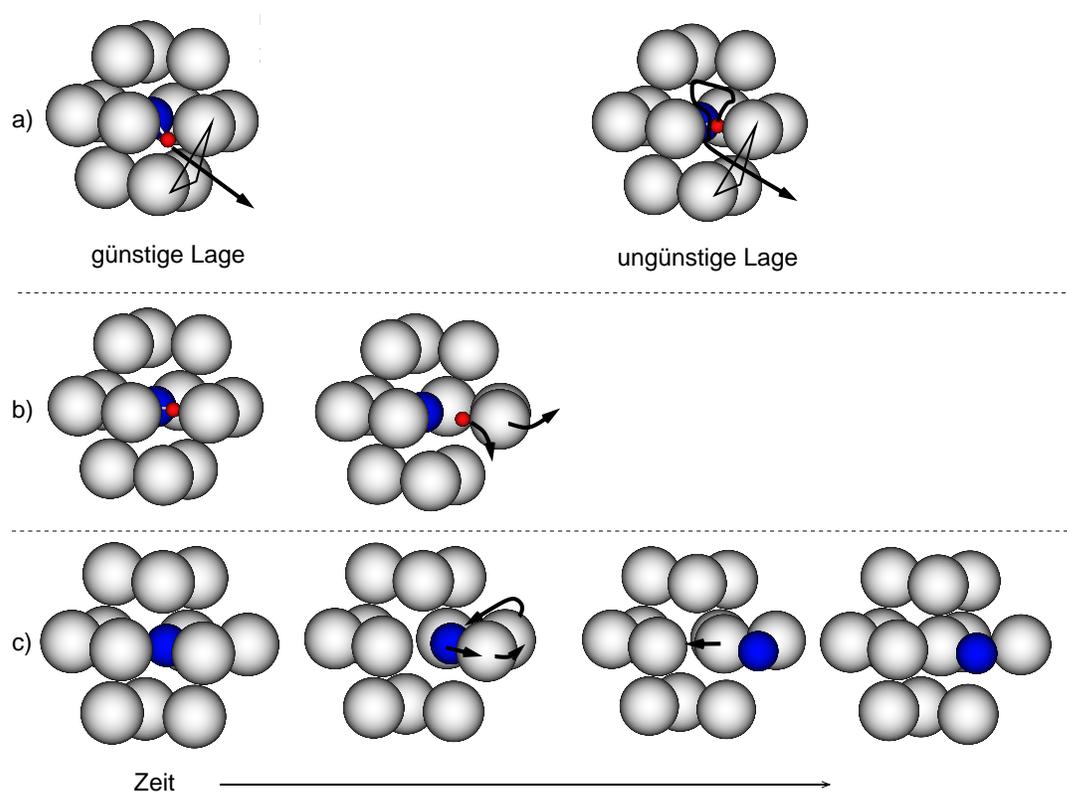


Abbildung 3.1: Verschiedene Arten des Käftgaustritts. In Abbildung a) sind die beiden Austrittsmechanismen für das leichtere Fragment eines zweiatomigen Moleküls gezeigt. Je nach der Ausgangsorientierung kommt es zu einem direkten (linke Abbildung) oder verzögerten (rechte Abbildung) Austritt. b) Hat das Dissoziationsfragment eine hohe kinetische Überschussenergie, so ist es in der Lage zum Käftgaustritt die erste Schale etwas zu öffnen. Schema c) zeigt den verzögerten Austritt (siehe Text).

eines Moleküls können durch sein Einbringen in eine Festkörperumgebung, wie

beispielsweise in eine Edelgasmatrix, je nach dem Abstand der wechselwirkenden Atome und der beteiligten Zustände (vergleiche Abschnitt 2.1) unterschiedlich stark beeinflusst werden. Einer der wichtigsten Einflüsse auf das Verhalten von Molekülen in der Matrix ist der sogenannte Käfigeffekt. Damit wird im allgemeinen die im Vergleich zur Gasphase verminderte Dissoziationsquantenausbeute von matrixisolierten Molekülen bezeichnet. Die das Gastmolekül umgebenden Atome bilden eine Art Käfig. Die Zentren dieser nächsten Atome stellen, aufgrund der repulsiven Wechselwirkung, für das Photofragment meist eine unendlich hohe Barriere dar. Durch die Gitterzwischenräume ist jedoch ein Verlassen des Käfigs über eine endlich hohe Barriere möglich. Im Bild einer Potentialfläche läßt sich eine solche Barriere durch einen Sattelpunkt endlicher Höhe und Breite darstellen (vgl. Abbildung 3.3). Man kann folgende Arten des Käfigaustritts unterscheiden:

Bei einem *direkten Austritt* wie in Abbildung 3.1 a) gezeigt, verläßt das Photofragment durch einen Zwischengitterraum den Käfig ohne ihn zu deformieren. Nur die kleinsten Photofragmente, wie zum Beispiel Wasserstoff und Fluor, besitzen einen effektiven Radius, der klein genug ist, ein Verlassen des Käfigs zu erlauben. Die Fragmente treten in diesem Fall durch das im Bild eingezeichnete Fenster aus (schwarzes Dreieck in Abbildung 3.1 a)), welches durch den Zwischenraum in der Mitte eines Edelgastripels gegeben ist. Deshalb spielt die Ausgangsorientierung des Moleküls, wie in der Abbildung 3.1 a) rechts zu sehen ist, eine wichtige Rolle für die Austrittswahrscheinlichkeit. Kann das Molekül auf seinem Platz im Kristall rotieren, wie dies bei HCl in Edelgasmatrizen der Fall ist, so kann die Wellenfunktion des Rotationsausgangszustandes das Dissoziationsverhalten deutlich beeinflussen. Dies zeigen die moleküldynamischen Rechnungen von Schmidt [31].

Die Abbildung 3.2 stellt eine Auswahl der Ergebnisse dieser Rechnungen dar. Die Wellenfunktion des $J = 3$ Rotationszustandes im elektronischen Grundzustand von HCl ist fünffach entartet.¹ Sie wird durch die von der Kristallumgebung vorgegebenen Oktaedersymmetrie O_h in drei Niveaus der Symmetrie A_{2u} , T_{1u} und T_{2u} aufgespalten [32]. Das Aussehen der A_{2u} und T_{2u} -Wellenfunktionen in einer oktaedrischen Umgebung (die Seitenmitten der eingezeichneten Oktaeder markieren die Lage der zwölf nächsten Nachbaratome) ist in dem oberen Teil der Abbildung 3.2 gezeigt. Findet aus diesen Niveaus eine Anregung mittels fs-Pulsen in den ersten angeregten Zustand statt, so sollte sich je nach Ausgangszustand ein unterschiedliches Dissoziationsverhalten beobachten lassen. Besitzt die Rotationswellenfunktion T_{2u} -Symmetrie (siehe die linke obere Graphik in der Abbildung 3.2), so sind die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls auf die oben bereits erwähnten Käfigfenster gerichtet. Findet aus diesem Zustand eine elektronische Anregung statt, so sollte sich das Molekül so verhalten, wie in der darunterliegenden Simulation gezeigt. Die

¹Multiplizität: $2J + 1$

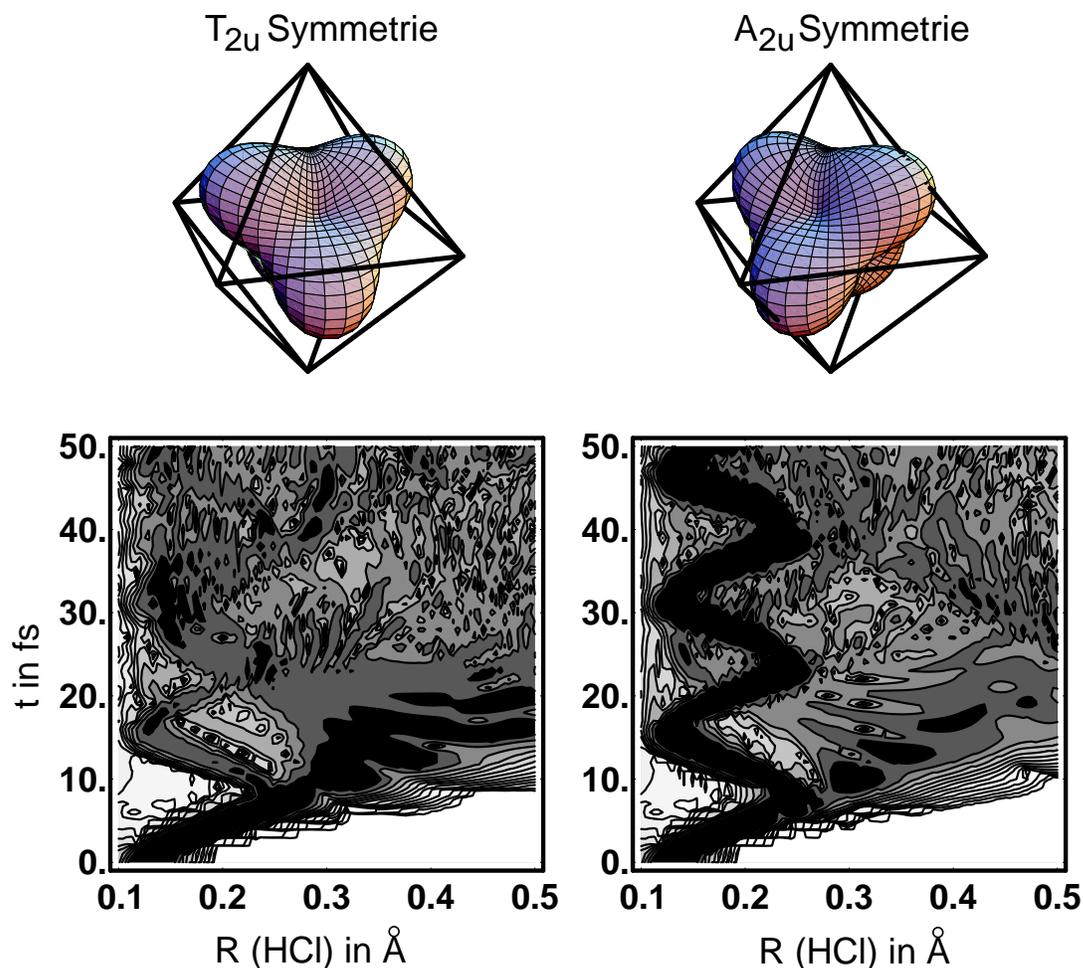


Abbildung 3.2: Obere Spalte: Aussehen der Rotationswellenfunktion von HCl in Argon für den $J=3$ -Rotationszustand. Linke Seite: T_{2u} -Symmetrie; rechte Seite: A_{2u} -Symmetrie; untere Spalte: Wellenpaketdynamik nach Anregung aus diesen Niveaus in den ersten repulsiven $A^1\Pi$ -Zustand nach Rechnungen von Schmidt [31]. Die zunehmende Schwärzung zeigt eine höhere Dichte der Trajektorien an.

schwarzen Flächen kennzeichnen die höchste Wahrscheinlichkeit für den HCl-Abstand R über der Zeit t nach der Anregung. Wie man aufgrund der günstigen Lage des H-Atoms erwartet, findet ein direkter Käfigaustritt statt (kontinuierliche Zunahme der HCl-Bindungslänge mit der Zeit). Es sollte eine wesentlich höhere Dissoziationseffizienz im Vergleich zu einer Dissoziation aus dem $J=0$ -Rotationsgrundzustand beobachtbar sein, da dieser sphärische Symmetrie hat. Besitzt hingegen der Rotationsanfangszustand A_{2u} -Symmetrie, so sind die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Moleküls direkt auf die umgebenden Gitteratome (Seitenmitten des Oktaeders) gerichtet. In den ersten Femtosekunden sollte daher nur eine Oszillation des Moleküls im Käfig stattfinden. Diese

entspricht dem sinusförmigen Verlauf der schwarzen Fläche in der Simulation. Da das Molekül in diesem Fall in seinem Käfig oszilliert, wäre experimentell eine verringerte Dissoziationsquantenausbeute zu erwarten. Obwohl es bisher fast noch nicht möglich ist, Oszillationen mit einer Periode von 15 fs aufzulösen, geben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ns-Experimente einen deutlichen Hinweis auf ein unterschiedliches Dissoziationsverhalten des HCl-Moleküls in verschiedenen Rotationszuständen. Im Abschnitt 12.1.4 und Anhang E werden diese Ergebnisse detailliert diskutiert.

Wenn das Molekül aufgrund seiner ungünstigen Orientierung im Käfig (vergleiche Abbildung 3.1 a) rechts) oder seines Rotationszustandes nicht dissoziieren kann, jedoch der Massenquotient zwischen dem Fragment- und Wirtsatom sehr groß ist, ist es dennoch möglich, daß dieses Fragment² nach einigen Stößen an den Käfig diesen verlassen kann. Da bei jedem Stoß nur wenig der kinetischen Energie abgegeben wird, kann es so versuchen, einen Ausgang zu finden. Man spricht hier von einem verzögerten Austritt. In den Simulationen von Gersonde [33] und Krylov [12] wird ein solches Verhalten für die Dissoziation von HCl vorhergesagt.

Bei einem *erzwungenen Austritt* (Abbildung 3.1 b)) muß das Fragment durch die Photoanregung soviel kinetische Energie bekommen, daß es in der Lage ist, innerhalb weniger Stöße ein Käfigfenster zu öffnen oder zu vergrößern, damit ein Verlassen des Käfigs möglich wird. Typischerweise sind für die Dissoziation über diesen Mechanismus Überschußenergien von mehr als 4 eV notwendig. Der Käfig relaxiert nach dem Verlassen des Fragments in seine Ausgangslage zurück.

Bei einem *verzögerten Austritt* (Abbildung 3.1 c)), muß der Energietransfer zeitlich mit der Käfigdynamik korreliert sein. Auch von der Quantität muß er ausreichend groß sein, damit das Fragment, sowohl in der Lage ist den Käfig zu öffnen, als auch noch genügend Energie zum Verlassen des Käfigs besitzt. Man spricht von einem perfekten Käfigeffekt, wenn die kinetische Energie des Fragments nicht ausreicht, diesen zu verlassen. Dieses ist im Vergleich zu den vorher beschriebenen Mechanismen eher die Regel.

Typische Barrierenhöhen für einen Käfigaustritt liegen im Bereich von etwa 2 eV oder mehr. Mit konventionellen Lasersystemen lassen sich jedoch meist nur Energien von bis zu 6.5 eV (ArF-Exziplex Laser) erreichen, so daß nur Bindungen bis zu einer Energie von etwa 4 eV gespalten werden können. Berücksichtigt man diese Tatsache, ist die Anzahl der Moleküle, die in der Matrix photochemisch dissoziiert werden können, stark eingeschränkt. Da Bindungsdissoziationsenergien von Molekülen in der Matrix im Vergleich zur Gasphase durch die Stabilisierung der jeweiligen Grundzustände (vergleiche Abschnitt 2.1) meist noch erhöht werden, wird die Menge an untersuchbaren Molekülen noch weiter verringert. Ein Weg dies zu umgehen, welcher auch im Rahmen dieser Arbeit angewandt wurde, ist die Aufspaltung der Dissoziation in zwei Stufen, über einen

²Wasserstoff ist hier das prominenteste Beispiel.

angeregten Schwingungszustand. Dadurch ist es möglich, die zur Dissoziation erforderliche Energie dem Molekül in zwei Schritten zuzuführen, wodurch das obere Limit von 6.5 eV deutlich übertroffen werden kann. In dem Abschnitt 5.1 folgt eine ausführliche Darstellung dieses Vorgehens. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit, die Dissoziation über Zwei- oder Mehrphotonenprozesse durchzuführen. Die für diese Prozesse notwendigen hohen Photonendichten initiieren jedoch meist zahlreiche Seit- und Nebenreaktionen, welche die Untersuchungen behindern können.

Die unterschiedlichen Käfigaustrittsmechanismen kommen bei einem System meist nicht isoliert vor, es ist vielmehr notwendig, bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse mehrere Mechanismen zu bemühen. Wie in Abbil-

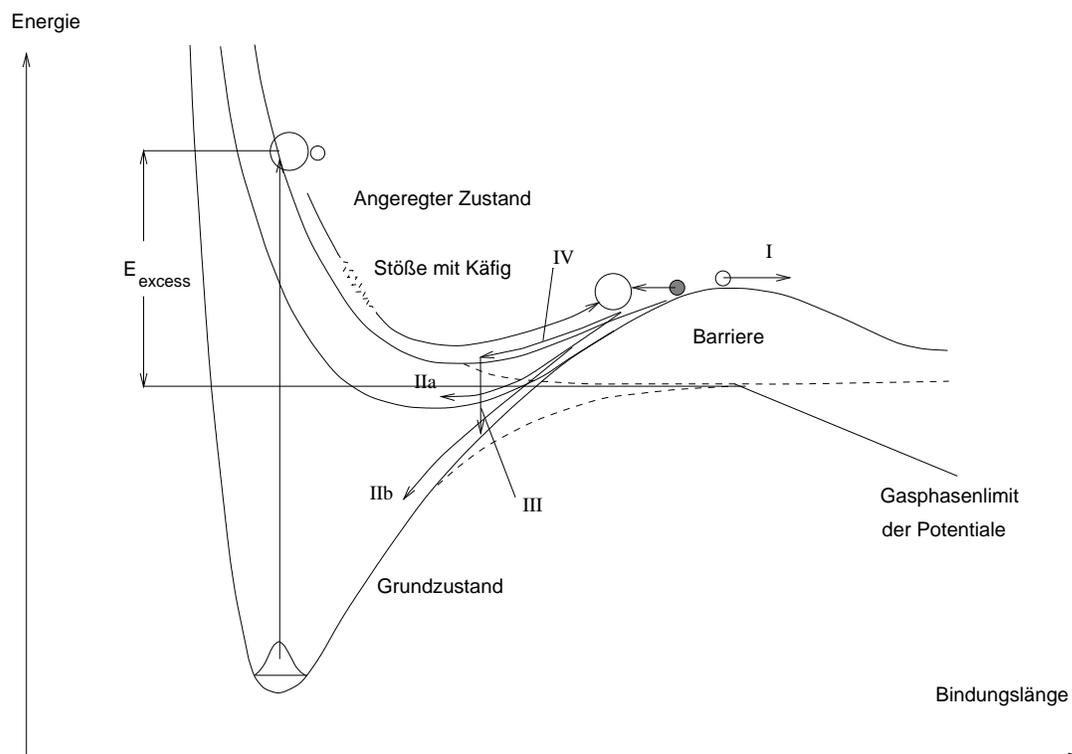


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Photodissoziation in der Matrix nach [34] mit den möglichen Kanälen (I - IV) der Relaxation im elektronisch angeregten Zustand.

I: direkter Austritt nach geringer Streuung im Käfig, IIa: Rekombination im Käfig mit anschließender Relaxation in einen angeregten Zustand, IIb: Rekombination im Käfig mit nachfolgender Relaxation in den Grundzustand, III und IV: Stabilisierung der Fragmente mit anschließender Fluoreszenz. Das Schema ist für ein HCl-Molekül in einer Edelgasmatrix angelegt.

Abbildung 3.3 zeigt, können die Fragmente nach einer Anregung auf eine repulsive Potentialfläche getrennt werden, indem ein Partner den Käfig verläßt (Kanal I)

oder sie bleiben beide in ihrer Ausgangsposition, da für keines der beiden Fragmente die aufgenommene Energie zu einem Käfigaustritt ausreicht.³ Die angeregten Fragmente können dann entweder durch den Übergang in einen anderen elektronischen Zustand (Kanal IIa) oder in einem strahlungslosen Prozeß in den elektronischen Grundzustand zurückkehren (Kanal IIb). Es besteht ferner die Möglichkeit, daß die Fragmente sich ganz (Kanal IV) oder zeitweise im Minimum des Käfigs stabilisieren und dann später in den Grundzustand zurückkehren (Kanal III). Es sei nochmals erwähnt, daß die Höhe der eingezeichneten Barriere nicht als eine starre Größe anzusehen ist, sondern von der Art des Einbaus des Probemoleküls, sowie dessen Orientierung im Wirtsgitter abhängt. Günstig orientierte Moleküle haben eine geringere Barriere zu überwinden als ungünstig orientierte. Die thermische Bewegung des Wirtsgitters bewirkt außerdem eine gewisse Variation in der Höhe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Photodissoziationen kleiner Moleküle in einer Edelgasumgebung meist von einem starken Käfigeffekt gekennzeichnet sind. Modellhaft kann man sich dies in Form einer Barriere auf der Potentialhyperfläche vorstellen. Es werden meist mehrere Käfigaustrittsmechanismen gleichzeitig besprochen, so daß sich der Aufbau eines einheitlichen Modells für ein System oft schwierig gestaltet.

³Das Beispiel orientiert sich an dem im Rahmen dieser Arbeit benutzten Probemolekül HCl (siehe folgenden Abschnitt).

Kapitel 4

Photodissoziation von Halogenverbindungen

Bindungen von und mit einem Halogen sind sowohl in der präparativen Chemie als auch in der Grundlagenforschung hinsichtlich des Bindungsverständnisses von entscheidender Bedeutung. In der Kohlenstoffchemie fungieren C–Cl-Bindungen häufig als Abgangsgruppen¹ bei der Knüpfung neuer C–C-Bindungen. Aufgrund der hohen Elektronegativität von Halogenatomen sind diese fähig, sowohl ionische als auch kovalente Bindungen mit anderen Elementen zu bilden. Gemeinsames Merkmal ist dabei, daß das Cl-Atom meist stark negativ polarisiert ist, da es durch Aufnahme zusätzlicher Ladung „versucht“, sein Elektronenoktett zu vervollständigen. Kovalente Kohlenstoff-Halogen-Bindungen können sowohl homolytisch, als auch heterolytisch gespalten werden, wobei manchmal auch beide Wege beschritten werden können. Voraussetzung dafür ist, daß ionische und neutrale Zustände so nahe beieinander liegen, daß sie miteinander in Wechselwirkung treten können. Mittels der selektiven Anregung dieser Zustände sollte es möglich sein, derartige Reaktionen gezielt zu beeinflussen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind als erster Schritt einer kontrollierten Reaktion an einem einfachen Modellsystem HCl anzusehen.

4.1 HCl als Modellsystem zur Photodissoziation

Halogene und Halogenwasserstoffverbindungen, wie HF, HCl, HBr, sind als einfache Modellsysteme geeignet, zum Studium von chemischen Elementarprozessen, wie der Bindungsspaltung auf photochemischem Wege. HCl wurde aus

¹In der Chemie wird die Bezeichnung Abgangsgruppe für ein Atom oder ein Molekülteil benutzt, das sich im Zuge einer Reaktion durch eine andere Gruppe ersetzen läßt.

nachfolgenden Gründen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente gewählt:

- HCl kann aufgrund seiner idealen Größe einen einfachen Substitutionsplatz im Edelgasgitter einnehmen. Polykristalline Matrizen mit definierter Zusammensetzung können somit leicht hergestellt werden.
- Detaillierte Untersuchungen, sowohl in der Gasphase als auch in der Matrix, sind an HCl bereits durchgeführt worden.
- Umfangreiche Rechnungen, sowohl auf ab-initio- als auch auf semiempirischem DIM/DIIS-Niveau² sind verfügbar.

Vor allem der dritte Punkt ist eine entscheidende Voraussetzung zur Realisierung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Die Kenntnis der Potentialflächen, der am Dissoziationsprozeß beteiligten Zustände, sowohl in der Gasphase wie auch im Festkörper, ist zur Interpretation und dem Verständnis der Prozesse von großer Bedeutung. In den folgenden Abschnitten werden deshalb wichtige Erkenntnisse über die beim HCl beteiligten Zustände kurz vorgestellt. Dabei wird ausgehend von den Studien in der Gasphase (Abschnitt 4.2) der Einfluß von einzelnen Edelgasatomen (Abschnitt 4.3) und dann der Edelgasmatrix (Abschnitt 4.4) auf das Dissoziationsverhalten des Moleküls geschildert. Besonders detailliert werden die Untersuchungen von Apkarian und Fajardo [15, 16, 23] vorgestellt, die den Dissoziationsprozeß in den drei Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon studiert haben. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die Ergebnisse dieser Autoren zu verfeinern und durch neue Studien detailliert zu erweitern.

4.2 HCl: Grund- und erste angeregte Zustände in der Gasphase

In der Abbildung 4.1 sind die untersten Zustände des HCl-Moleküls in der Gasphase nach den Rechnungen von Bettendorf und Peyerimhoff [35] dargestellt. Der X-Grundzustand des Moleküls (unterste Kurve in der Abbildung 4.1) ist eine in der Gasphase sehr genau bekannte Potentialfläche [36]. Die Tabelle 4.1 faßt die wichtigsten Daten dieses Zustands zusammen. Die höheren angeregten Zustände wurden experimentell von Tilford und Ginter [37, 38, 39] und Samson, Meyer und Lee [40, 41] sowie theoretisch durch die Rechnungen von Bettendorf und Peyerimhoff [35] und Dishoeck [42] behandelt. Die MRCI-Rechnungen³ [35],

²Die DIM-Methode sowie deren DIIS-Erweiterung wird im Abschnitt 11.3.1 beschrieben.

³Der **M**ulti **R**eference **C**onfiguration **I**nteraction Ansatz ist eine ab-initio-Methode, bei der die Elektron-Elektron-Korrelation berücksichtigt wird.

	ab-initio-Rechnungen ^a	Experimenteller Wert ^b
R_e in Å	1.282	1.2745
B_0 in cm^{-1}	10.46	10.59
ω in cm^{-1}	2961	2990.95
D_e in eV	4.34	4.62

^aNach Bettendorf [35]

^bNach Herzberg [36]

Tabelle 4.1: Wichtige spektroskopische Daten des HCl-Grundzustands nach [36] und [35].

erlaubten eine eindeutige Zuordnung der untersten Zustände von HCl im Gasphasenabsorptionsspektrum [41]. Besonderes Kennzeichen des HCl-Moleküls ist, daß dessen Grundzustand $X^1\Sigma^+$ sowie der erste angeregte Singulettzustand $A^1\Pi$ in der Gasphase (eingefärbte Kurven in der Abbildung 4.1) energetisch weit von den anderen ionischen Ladungstransfer-Zuständen getrennt sind. Die breite, bei

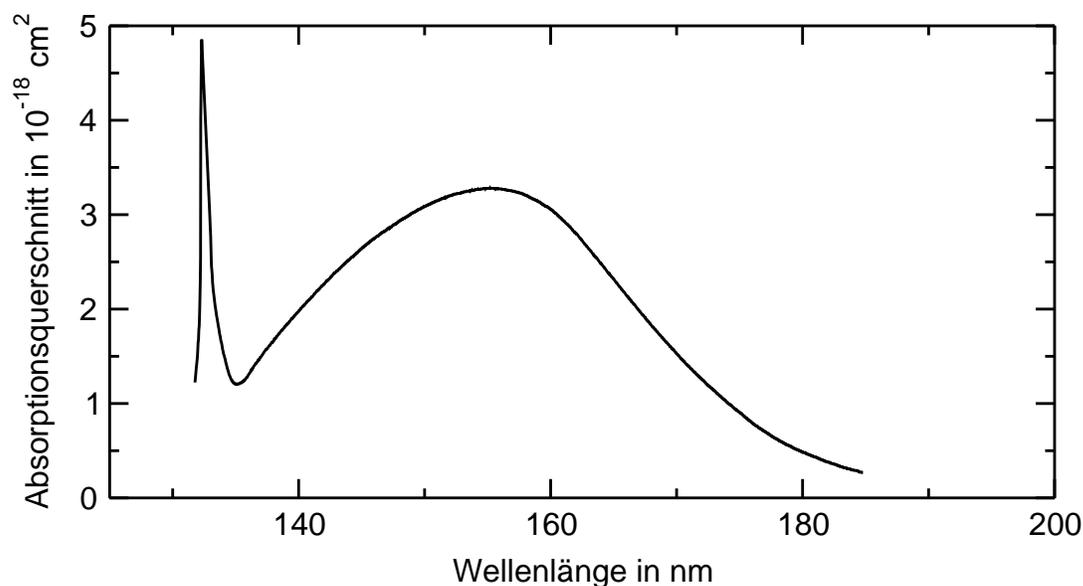


Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum von HCl in der Gasphase nach [41]. Breite Bande: $A \leftarrow X$ -Absorption, schmaler Peak: $b^3\Pi_1 \leftarrow X$ -Absorption.

einer Wellenlänge von 155 nm zentrierte, Bande in dem von Nee und Lee [41] aufgenommenen Absorptionsspektrum, welches in der Abbildung 4.2 dargestellt ist, zeigt den optischen Übergang zwischen diesen beiden Zuständen.⁴ In der

⁴Dieser Übergang hat eine zentrale Bedeutung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen.

Tabelle 4.2 sind weitere Zustände des HCl-Moleküls aufgelistet, die sich an den $A^1\Pi$ -Zustand anschließen. Ab dem $b^3\Pi_1$ -Zustand besitzen alle diese Zustände

Zustand	Schwingungs- Zustand	Absorptions- Max in nm	$\sigma(\text{abs})$ in Mb	Zuordnung	Fluoreszenz
A $^1\Pi$	-	155.0	3.7	$\sigma^* \leftarrow \pi$	keine
B $^1\Sigma$, a $^3\Sigma$	-	-	-	$\pi^* \leftarrow \pi$	keine
b $^3\Pi_1$	0	133.1	22	$4s \leftarrow \pi$	keine
	1	128.4	38		
	2	124.2	8		
C $^1\Pi$	0	129.1	980	$4s \leftarrow \pi$	keine
	1	124.5	99		
	2	120.8	12		
D $^1\Pi$	0	121.7	3	$4p\sigma \leftarrow \pi$	keine
E $^1\Sigma^+$	0	119.3	1	$4d\pi \leftarrow \pi$	keine
H $^1\Sigma^+$	0	112.7	75	$4d\pi \leftarrow \pi$	VUV
K $^1\Pi$	0	111.5	99	$4d\pi \leftarrow \pi$	keine
M $^1\Pi$	0	110.3	171	$5s \leftarrow \pi$	VUV

Tabelle 4.2: Die ersten Anregungszustände von HCl. Absorptionsmaxima und Charakter nach [41].

rydbergartigen Charakter.

Die Photodissoziation von HCl im VUV-Spektralbereich kann durch eine Anregung in den repulsiven $A^1\Pi$ -Zustand oder in den gebundenen $C^1\Pi$ -Zustand erfolgen [42]. Letzterer ermöglicht die Dissoziation durch eine Kopplung an den repulsiven $1^2\Sigma^+$ -Zustand im Sinne einer Prädisssoziation [43]. Dieser Beitrag äußert sich in der überhöhten Struktur im hochenergetischen Flügel der $A \leftarrow X$ -Absorptionsbande zwischen 140 und 155 nm. Für die Photodissoziationsexperimente von matrixisolierten HCl-Molekülen ist vor allem die Photodissoziation über den $A^1\Pi$ -Zustand (breite Bande bei 155 nm im Absorptionsspektrum der Abbildung 4.2) von Interesse.⁵ Dieser besitzt in der Gasphase rein repulsiven Charakter. In einer Edelgasmatrix hingegen bekommt dieser erste angeregte Zustand des HCl-Moleküls durch die umgebenden Käfigatome, wie in Kapitel 3 bereits gezeigt, bindenden Charakter. Deshalb läßt sich mittels der Photodisso-

⁵Durch die konkurrierende Absorption von Matrixexzitonen ist es schwierig, die Photodissoziation von matrixisolierten HCl-Molekülen über der Schwelle der Absorption der Matrixexzitonen zu studieren. Diese liegt (vgl. Tabelle 2.1) zwischen 150 und 120 nm.

ziation über diesen Zustand der Einfluß einer Käfigumgebung auf das Dissoziationsverhalten besonders gut untersuchen. Experimentell zeigt sich, daß schon in der Gasphase, wenn die Photodissoziation von HCl-Molekülen in Gegenwart von Edelgasatomen ausgeführt wird, die Wechselwirkung zwischen HCl und Edelgas das Dissoziationsverhalten des Moleküls beeinflußt. Im folgenden Abschnitt wird daher zunächst diese Wechselwirkung erläutert. Darauf aufbauend werden dann in Abschnitt 4.4 Vorarbeiten zur Photodissoziation von HCl in einer Edelgasmatrix vorgestellt.

4.3 Photodissoziation von binären HCl-Edelgasmischungen in der Gasphase

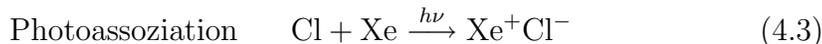
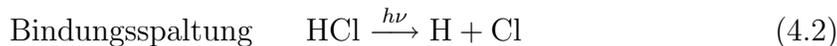
Die Rechnungen von Gerber [44, 45] behandeln die Photodissoziation von HCl in Gegenwart von nur einem Edelgasatom. Sie sagen voraus, daß schon ein dem HCl-Molekül benachbartes Argonatom einen deutlichen Einfluß auf das Dissoziationsverhalten des Moleküls haben sollte. Nach den quantenmechanischen Rechnungen (TDSCF-Niveau) sollte bei der Photolyse des HX in HX-Rg-Systemen ($X = \text{Halogene Cl, Br; Rg} = \text{Edelgas als van-der-Waals-Komplex gebunden}$), die kinetische Energieverteilung des H-Fragments Resonanzstrukturen aufweisen. Diese Resonanzen sollen eine typische Lebensdauer von 30–80 fs haben und durch die Wechselwirkung des Edelgasatoms mit dem sich aus der HX-Bindung lösenden Wasserstoffatom hervorgerufen werden. Nach weiteren Studien von Schröder [46] sollte dieser Effekt in allen Größen beobachtbar sein, in die die Grundzustandswellenfunktion des Systems (also beispielsweise der Absorptionsquerschnitt $\sigma(E)$) eingeht. Experimentell konnte dieses Verhalten bisher noch nicht an dem einfachen HX-Rg-van-der-Waals-Komplex verifiziert werden. Es gibt jedoch neuere Studien bei denen HCl-Moleküle, die exohedral an Clustern adsorbiert sind, dissoziiert wurden. Hier konnte ein deutlicher Käfigeffekt beobachtet werden. Für das Verständnis der vorliegenden Arbeit ist vor allem die Reaktion von Bedeutung, die das Cl-Fragment nach der Dissoziation in der Gegenwart des Edelgases Xenon durchführt.

Wird HCl in der Gasphase in der Gegenwart von Edelgasatomen dissoziiert, so läuft dabei ein Prozeß ab, der als *Strahlende Kollision, lichtinduzierter Kollisions-Energie-Transfer* oder *Photoassoziation* bezeichnet wird. Die Gleichung 4.1 erklärt den Begriff der Photoassoziation. In der Gegenwart von Xenonatomen können die gebildeten Cl-Fragmente durch die Bestrahlung mit Licht in einen gebundenen Ladungstransferzustand angeregt werden:



Insgesamt kann die Photodissoziation von HCl/Xenon-Gasmischungen durch eine sich aus drei Prozessen bestehende Kinetik beschrieben werden. Nach der Bindungsspaltung (Gleichung 4.2) kommt es durch die Anregung der Cl-Fragmente

zu einem lichtinduzierten Energietransfer über einen Kollisionsprozeß, wobei XeCl in einem angeregten Exziplelexzustand⁶ gebildet wird (Gleichung 4.3). Dieser kann unter Energiegewinn ein zweites Xenonatom aufnehmen und Xe₂Cl bilden (Gleichung 4.4). Ersetzt man HCl durch Cl₂, so laufen die Prozesse analog ab.



Ein Indiz für diese Reaktionsfolge sind die drei Emissionsbanden bei 308, 345 und 480 nm, welche von einer Gasmischung aus Cl₂ mit Xenon emittiert werden, wenn sie mit Licht im Bereich von 295–308 nm bestrahlt wird (Abbildung 4.3). Zum Verständnis dieses Spektrums ist die Abbildung 4.4 hilfreich. Sie zeigt die fünf untersten Zustände des binären Xe-Cl-Systems nach Rechnungen von [47].⁷

Der Grundzustand (in Abbildung 4.4 als X_{1/2} gekennzeichnet) solcher Rg-Hal-Systeme (Rg = Edelgas, Hal = Halogen) ist meist durch ein schwaches van-der-Waals Minimum, welches im Fall von XeCl 280 cm⁻¹ tief ist, gekennzeichnet. Dieser und der erste angeregte A-Zustand sind kovalente Zustände, da kein nennenswerter Ladungstransfer zwischen den Fragmenten (Xe und Cl) stattfindet.

Demgegenüber bezeichnet man die angeregten Zustände B und C als Ladungstransfer-Zustände.⁸ Diese kennzeichnet einen Übertrag von negativer Ladung des Edelgases Xenon auf das elektronegative Halogenfragment. Aufgrund der Auswahlregeln sind im allgemeinen die Übergänge B → X und C → A in Emission, sowie der Übergang B ← X in Absorption beobachtbar. Die scharfe Linie bei 308 nm in der Abbildung 4.3 wird dem B → X Übergang von XeCl zugeordnet. Die geringe Linienbreite der Emission spricht für einen Übergang zwischen gebundenen Zuständen.⁹ Nach Rhodes [50] ist die breite, bei 345 nm zentrierte Bande dem erlaubten C → A-Übergang zuzuordnen. Die Bande bei 480 nm (FWHM = 4500 cm⁻¹) ist nicht durch einen Übergang zwischen Zuständen von XeCl erklärbar, sondern wird nach Huestis und Marowsky [50] dem strahlenden Zerfall der dreiatomigen Spezies Xe₂Cl zugeschrieben. Abbildung 4.5 stellt die untersten Zustände von Xe₂Cl nach den Rechnungen von George und Last [49] dar. Die breite, oben genannte Emission bei 480 nm, wird der strahlenden Relaxation aus dem angeregten 4²Γ-Zustand in den 1²Γ-Grundzustand zugeschrieben (Pfeil in der Abbildung 4.5). Die unteren 1²Γ- und 2²Γ-Zustände

⁶Als **Excited Complex** bezeichnet man Spezies, die nur in einem angeregten Zustand eine Bindung aufweisen. Der Grundzustand kann rein repulsiv sein oder ein schwaches van-der-Waals-Minimum besitzen.

⁷Alle Xenon-Halogen-Systeme zeigen ein ähnliches Schema. Die Abfolge der Zustände ist immer gleich. Vergleiche [47, 48].

⁸In der angelsächsischen Literatur auch mit *Charge-Transfer-Zustände* bezeichnet.

⁹Der X-Grundzustand von XeCl besitzt ein schwaches Minimum das 280 cm⁻¹tief ist.

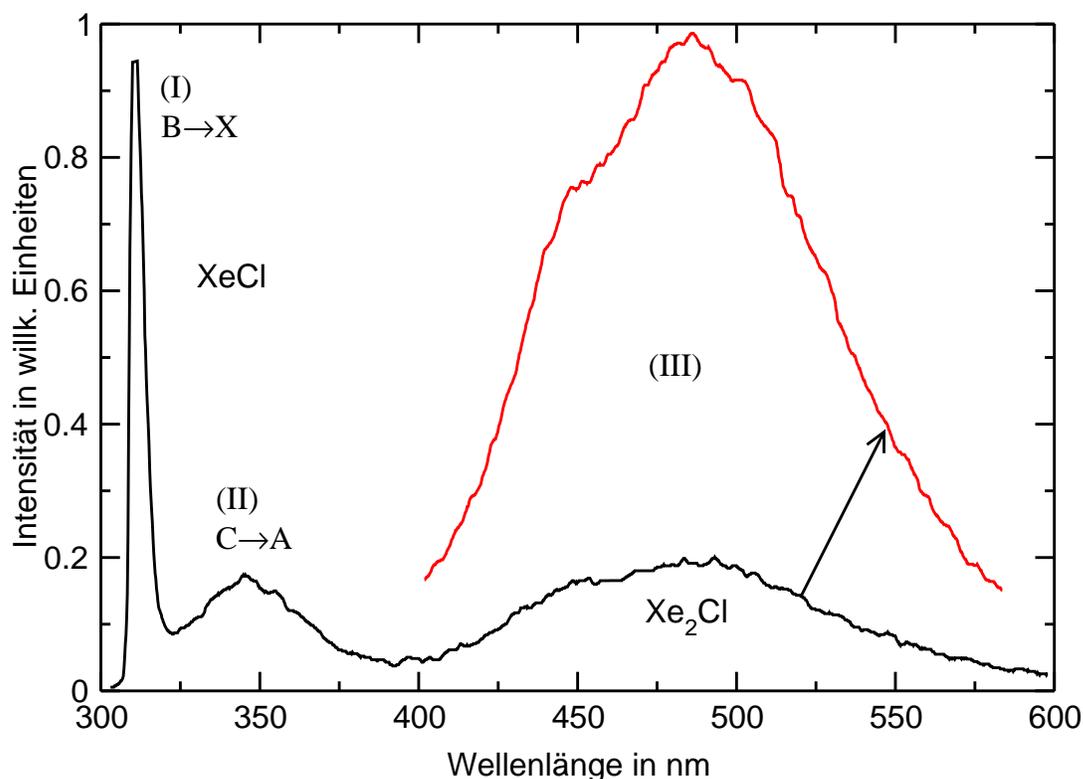


Abbildung 4.3: Spektrum einer Cl_2/Xenon Gasmischung. Die beiden linken Banden (I und II) sind dem strahlenden Zerfall von XeCl , die rechte breite Bande III dem Zerfall von Xe_2Cl zuzuordnen. Entnommen aus [15].

besitzen kovalenten Charakter, da kein Ladungstransfer zwischen den Fragmenten stattgefunden hat. Dagegen bezeichnet man alle Zustände, die oberhalb des $4^2\Gamma$ -Zustands liegen als Ladungstransferzustände. Durch die Matrixumgebung kann deren energetische Position deutlich beeinflusst werden.

Es ist für das Verständnis der im folgenden Kapitel besprochenen Dissoziationsexperimente im Festkörper festzuhalten, daß die Dissoziation der Moleküle Cl_2 bzw. HCl in der Gasphase in Gegenwart von Xenonatomen, bei der die Exziplexe XeCl und Xe_2Cl gebildet werden, nach einem sequentiellen Mechanismus gemäß Schema 4.2–4.4 abläuft.

4.4 Photodissoziation in der Matrix

Zentrales Merkmal der Dissoziation von Molekülen in einer Matrixumgebung ist der bereits im Kapitel 3 diskutierte Käfigeffekt. Bondybey und Brus zeigten, daß die Photodissoziation der Moleküle Cl_2 [7], ICl [8] und Br_2 [9] in Edelgasma-

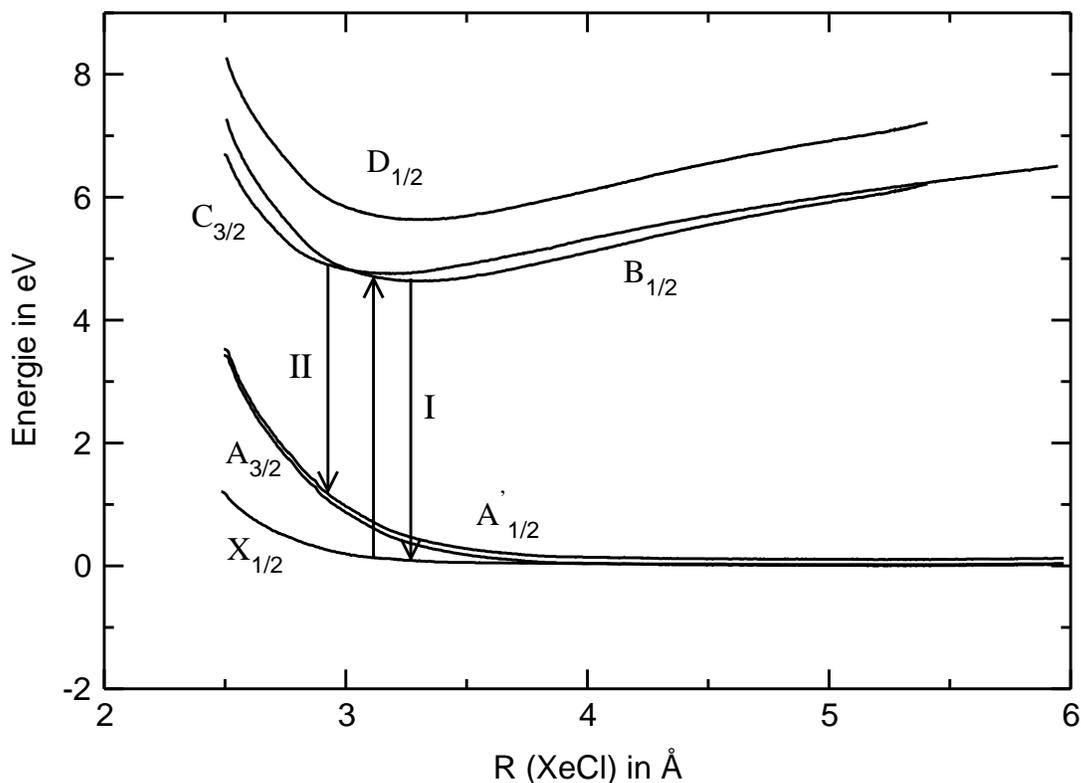


Abbildung 4.4: Potentialflächen für das System Xenon und Cl nach Rechnungen von Hay und Dunning [47]. I: $B \rightarrow X$ -Emission; II: $C \rightarrow A$ -Emission.

trizen durch einen starken Käfigeffekt behindert wird,¹⁰ wenn die Dissoziation durch Anregung in kovalente Zustände initiiert wurde. Bei Anregung in höhere Ladungstransfer-Zustände können diese Verbindungen auch in einer Festkörperrumgebung effizient dissoziiert werden [15]. Eine durch die Matrix ermöglichte Kombination von Dissoziations- und Assoziationsreaktion (Gleichungen 4.2 – 4.3) wird als kooperativer Photoabsorptionsprozeß bezeichnet. Apkarian und Fajardo [15] konnten bei der Bestrahlung von mit HCl oder Cl₂ dotierten Xenonmatrizen sowie in den ternären Systemen HCl/Xe/Rg (Rg = Ar, Kr) mit Laserlicht der Wellenlänge von 308 nm eine starke Fluoreszenz beobachten. Bis zu einer Wellenlänge von etwa 360 nm trat diese Emission auf. In der Gasphase kann das HCl-Molekül nur ab einer Wellenlänge von etwa 200 nm dissoziiert werden. Dies ist ein direkter Hinweis auf das Ablaufen eines solchen kooperativen Photoabsorptionsprozesses. Die Emissionsspektren zeigen drei Banden (für die Systeme HCl/Xe/Rg) oder eine Bande (für das System HCl/Xe) (Abbildung 4.6). Diese Banden werden wegen ihrer Ähnlichkeit zu denen in der

¹⁰Die Dissoziationseffizienz dieser Moleküle reduzierte sich in der Matrix im Vergleich zur Gasphase um mehrere Größenordnungen.

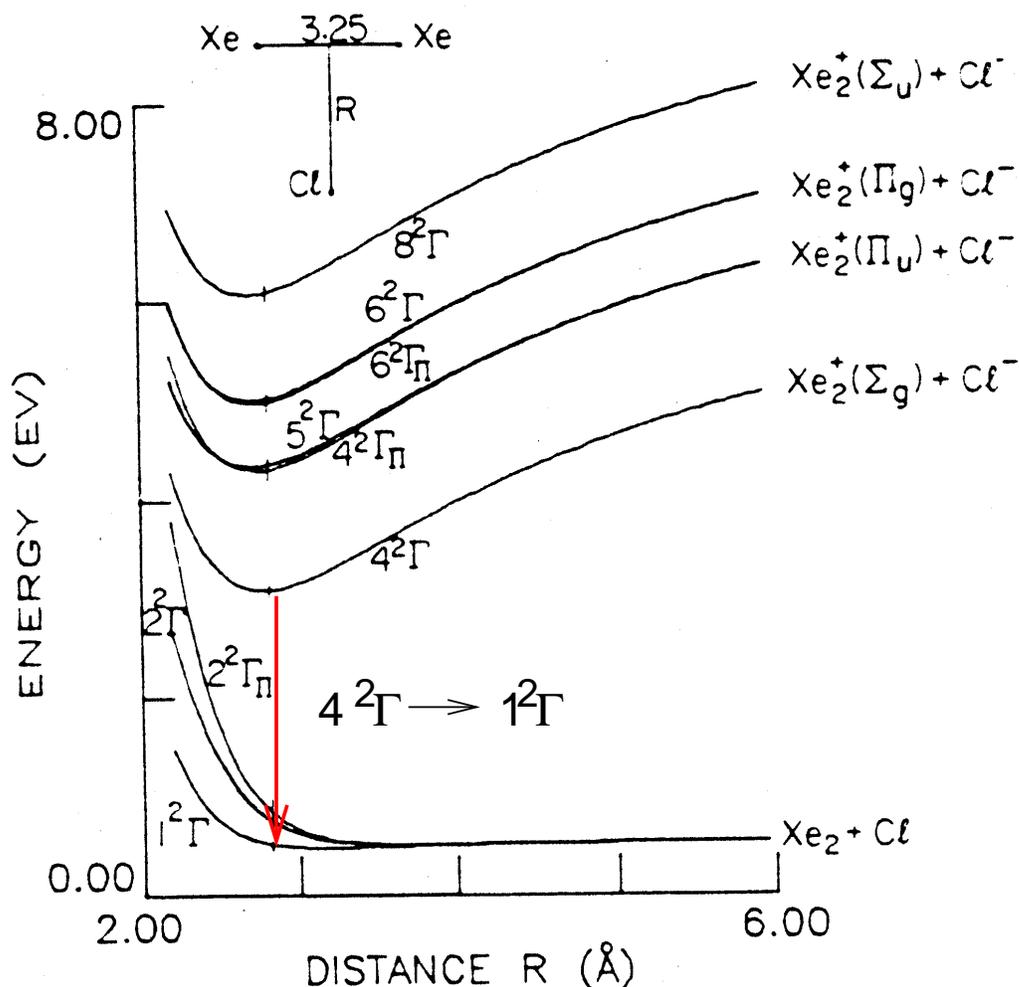


Abbildung 4.5: Potentialflächen für Xe_2Cl nach den Rechnungen von George und Last [49].

Abbildung 4.3 dem $\text{C} \rightarrow \text{X}$ - (Bande I) und dem $\text{C} \rightarrow \text{A}$ -Übergang (Bande II) von XeCl und der Xe_2Cl -Emission (Bande III) zugeordnet [15].

Ein anderes Bild bezüglich des Einsatzes der Dissoziation von HCl ergibt sich bei Bestrahlung dieser Matrizen mit monochromatischer Synchrotronstrahlung (SR). Die Messungen von Gödderz [27] zeigen, daß in diesem Fall die Photodissoziation von HCl erst ab Wellenlängen um 200 nm einsetzt. Die Abbildung 4.7 stellt die von Gödderz [13] vermessenen Absorptionsspektren der Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon, welche mit 0.1% HCl dotiert waren, dar. Diese von dem Autor erstmals aufgenommenen Spektren zeigen, daß HCl -Moleküle, die in einer Edelgasmatrix isoliert sind, erst ab einer Wellenlänge

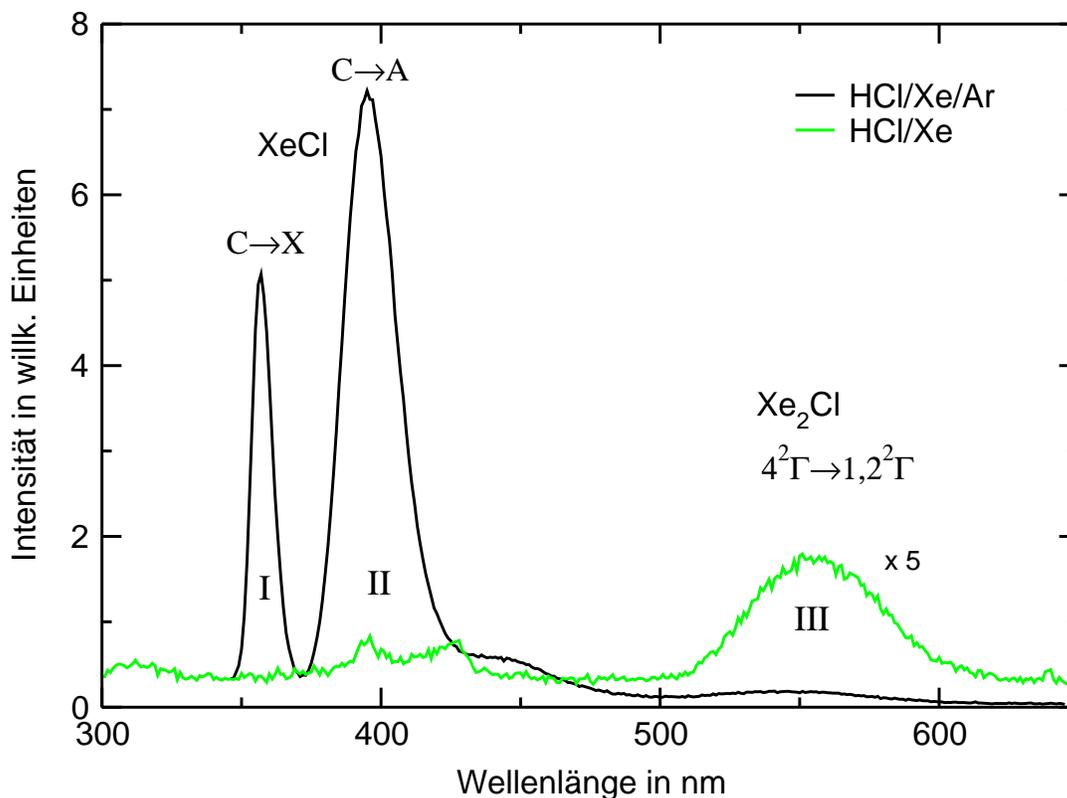


Abbildung 4.6: Emissionsspektrum (vom Autor der Arbeit) für das HCl/Xe/Ar- (Anregung bei 300 nm) und das HCl/Xe-System (Anregung bei 213 nm).

von 200 nm Licht absorbieren.¹¹ Das Absorptionsverhalten des HCl-Moleküls wird aber auch sehr stark von der Matrix beeinflusst. In einer Argonmatrix ist das Spektrum im Bereich von 200 bis 140 nm dem Absorptionsspektrum von HCl in der Gasphase sehr ähnlich [37, 38]. Der erste bei 155 nm zentrierte $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang ist gegenüber der Gasphase um ≈ 0.36 eV in den roten Spektralbereich verschoben [13]. Diese Verschiebung ist im Einklang mit der im Abschnitt 2.1 beschriebenen Beeinflussung von Valenzzuständen durch dielektrische Umgebungen. Für die Systeme HCl/Krypton und HCl/Xenon ist jedoch ein anderes Verhalten zu beobachten. In diesen Matrizen werden die Maxima des $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergangs um ≈ 0.3 eV (Krypton) beziehungsweise ≈ 0.08 eV (Xenon) in den blauen Spektralbereich verschoben. Sie zeigen außerdem eine Verbreiterung und eine starke Erhöhung der Oszillatorstärken. Gödderz und Schwentner [13] erklären dies damit, daß durch die Matrixumgebung höher liegende Ladungstransfer-Zustände des HCl-Moleküls energetisch in den Bereich des ersten Valenzübergangs ($A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$) abgesenkt werden.

¹¹In den Spektren wurde der Bereich von 200 nm bis zur Absorption des jeweiligen Matrixexzitons vermessen.

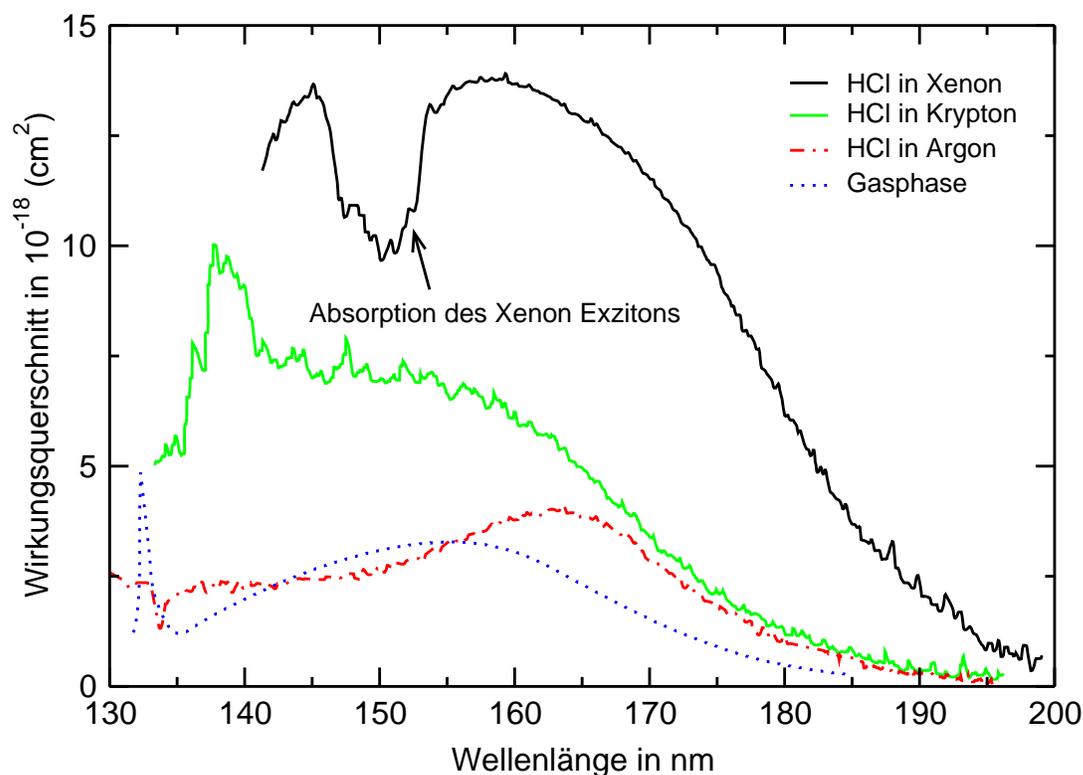


Abbildung 4.7: Die Absorptionsspektren von HCl in den Matrizen Argon, Krypton und Xenon bei 5 K aus [13]. Im Vergleich dazu das Absorptionsspektrum von HCl in der Gasphase nach [41].

Die unterschiedlichen Einsatzschwellen der Dissoziation in Xenonmatrizen, die bei Laserquellen [15, 16, 23] um 360 nm und mit SR unter 200 nm liegen, weisen auf einen Einfluß der Photonendichten und damit auf eine nichtlineare Anregung im Falle der Laserdissoziation hin.

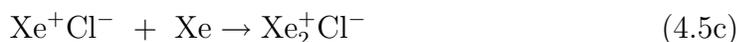
Da im Rahmen dieser Arbeit die Photodissoziation von HCl-Molekülen sowohl mittels Laseranregung als auch SR durchgeführt wurde, werden deshalb in den folgenden Abschnitten die Ergebnisse der Studien von Fajardo und Apkarian [15, 16, 23] vorgestellt. Dabei wird zunächst der Mechanismus eingeführt, der mit Hilfe der Emissionen der XeCl- und Xe₂Cl-Exziplexe von den Autoren untersucht werden konnte (Abschnitt 4.5). Die Abschnitte 4.7 – 4.9 befassen sich genauer mit den Exziplepen XeCl und Xe₂Cl und deren Bildung.

4.5 Mechanismen der Zwei-Photonen-HCl/Cl₂ Photodissoziation in Xenonmatrizen

Die Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen liefert nach Apkarian und Fajardo (AF)¹² nur eine einzige Emission bei 573 nm (Bande III in der Abbildung 4.6). In den ternären Systemen HCl(Cl₂)/Xe/Ar und HCl(Cl₂)/Xe/Kr wurden dagegen von den Autoren drei Banden (I, II und III) beobachtet. Dagegen konnten AF bei der Bestrahlung von HCl-Molekülen in reinen Krypton- oder Argonmatrizen mit Licht der Wellenlänge von 360 bis 200 nm keine Fluoreszenzemission beobachten.¹³ Nur in Gegenwart von Xenonatomen kann die Photodissoziation von HCl-Molekülen mit Wellenlängen durchgeführt werden, die länger als 200 nm sind.

In der Gasphase werden diese Spezies, welche die Emissionen hervorrufen nach einem konsekutiven Mechanismus (Schema I in den Gleichungen 4.2 – 4.4) gebildet. In der Matrix läuft der Dissoziationsprozeß nach AF anders ab. Zwei mögliche Mechanismen (Gleichungssysteme II und III) werden von den Autoren für den Reaktionsverlauf vorgeschlagen:

II. Zwei-Photonen-Anregung des Gastes mit anschließendem Quenching



III. Zwei-Photonen-Harpooning



Die kinetischen Studien zeigen eindeutig, daß die Dissoziation von HCl in Xenon bzw. xenonhaltigen Matrizen, wie in Schema II oder III über einen Zwei-Photonen-Prozeß abläuft. Dies erklärt die im vorherigen Abschnitt 4.4 vorgestellte Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Dissoziationsstudien mittels Laserlicht und SR. Die in Elektronenspeicherringen erzeugte Synchrotronstrahlung besitzt eine recht geringe Photonendichte (typischerweise 10¹³/(cm² · sec)) im Vergleich zu den von AF benutzten Lasern. Deshalb ist es nicht möglich, Zwei-Photonen-Prozesse durch SR zu initiieren. Ein wesentliches Merkmal der von AF untersuchten Zwei-Photonen-Dissoziation ist, daß die Effizienz dieses

¹²Die Autoren werden in der Zukunft in der abgekürzten Form AF bezeichnet.

¹³Cl₂-Moleküle können dagegen, genau wie in der Gasphase, mit Licht dieser Energie dissoziiert werden.

Prozesses nicht von der Wellenlänge der Anregung (im Bereich von 360 bis 200 nm) abhängt. Ein ungewöhnliches Ergebnis, wenn man die in Kapitel 3 gemachten Aussagen bezüglich des Käfigeffektes damit vergleicht. Danach sollte die Dissoziationseffizienz durch die kinetische Energie bestimmt werden, welche das Molekül durch die Photoabsorption erhält.¹⁴

AF schließen daraus, daß die Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen¹⁵ nicht nach Schema II sondern nach Schema III, einem Harpooning-Prozeß, ablaufen muß. Das Schema III ist in der Abbildung 4.8 in Form von Potentialflächen skizziert. Im ersten Schritt (Gleichung 4.6a) wird durch die Absorption von zwei Photonen das HCl-Molekül in einen Kontakt-Ladungs-Transfer-Zustand Xe^+HCl^- überführt. Dieser geht unter Aussendung eines H-Fragments in den angeregten C-Zustand von XeCl über (Gleichung 4.6b). Die als reakti-

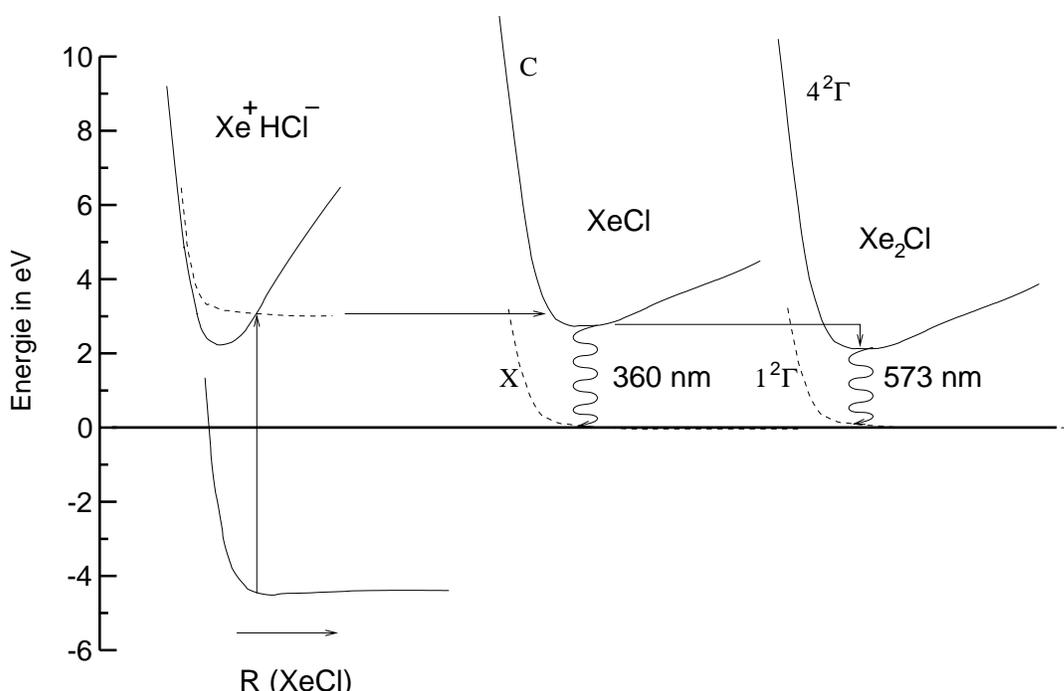


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Dissoziationsvorgangs von HCl in Xenon nach [15].

ves Quenching bezeichnete Bildung von Xe_2Cl vollendet die Sequenz (Gleichung 4.6c). Der angeregte $4^2\Gamma$ -Zustand in dem der Xe_2Cl -Exziplek entsteht, zerfällt dann unter Emission von Licht der Wellenlänge von 573 nm.

¹⁴Das leichtere Fragment (im Fall des HCl-Moleküls der Wasserstoff) kann normalerweise den Käfig, in dem es sich vor der Dissoziationsanregung befindet, um so leichter verlassen, je mehr kinetische Energie es durch den Photodissoziationsprozeß bekommt.

¹⁵Bei Cl_2 legen sich die Autoren nicht auf einen Mechanismus fest.

Da AF in reinen HCl/Xenonmatrizen keine Emission von XeCl während des Dissoziationsvorgangs beobachten konnten (vgl. Spektrum in Abbildung 4.6), nehmen die Autoren an, daß die Fluoreszenzlebensdauer von XeCl kürzer als 10 ps sein muß. Unter dieser Voraussetzung wäre der Zerfall des angeregten C-Zustands von XeCl nicht nachweisbar. In HCl/Xe/Ar-Matrizen besitzen die meisten HCl/Xe-Zentren keine weiteren Xenonnachbarn. Die Fluoreszenz von XeCl (Bande I und II) tritt deshalb auf, weil die Assoziationsreaktion zu Xe₂Cl unterdrückt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei der Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen bisher noch nicht identifizierte Emissionsbanden beobachtet werden. In Abschnitt 9.4 wird gezeigt werden, daß diese von AF nicht beobachtete Emissionen der Spezies XeCl zuzuordnen ist. Durch diese Beobachtung ist es erforderlich, das von AF vorgeschlagene Modell zu erweitern. Für diese Erweiterung ist eine etwas genauere Diskussion der am Dissoziationsprozeß beteiligten Potentialflächen notwendig.

In dem folgenden Abschnitt werden zunächst die Zustände des HCl-Moleküls in einer Xenonumgebung anhand der Rechnungen von George und Last [49, 51, 26] diskutiert. Da der Harpoon-Mechanismus direkt mit der Bildung der Spezies XeCl und Xe₂Cl verbunden ist, sind auch deren Potentialflächen zu berücksichtigen. In den Abschnitten 4.7 und 4.8 wird die Spektroskopie der Spezies XeCl und Xe₂Cl genauer diskutiert. Eine besondere Rolle spielen dabei die Anregungsspektren der beiden Spezies, die in Abschnitt 4.9 ausführlich besprochen werden. Diese Spektren erbringen wichtige Hinweise über den Prozeß des Ladungstransfers zwischen der Edelgasumgebung und dem Cl-Fragment.

4.6 Veränderung der Zustände von HCl durch Wirt-Gast-Wechselwirkung

In dem Abschnitt 2.1 wurde bereits diskutiert, daß vor allem die ionischen Zustände eines Moleküls in einer Edelgasmatrix stark abgesenkt werden können. Eine korrekte theoretische Beschreibung des Photodissoziationsvorgangs erfordert deshalb die Berücksichtigung dieser Zustände. Die von George und Last durchgeführten semiempirischen DIM/DIIS-Rechnungen [51] sind bis heute die einzigen, die diese Forderung erfüllen. Daß die DIM-Näherung eine geeignete Methode zur Beschreibung der Wechselwirkungen in Edelgasmatrizen ist, zeigt sich an den guten Ergebnissen von v. Grünberg (vgl. Anhang A.3.4). Die Erweiterung des DIM-Ansatzes durch die DIIS-Methode¹⁶ ermöglicht auch die Berücksichtigung der ionischen Zustände von matrixisolierten Molekülen.

Die Rechnungen von George und Last ergeben, daß bei HCl-Molekülen die in Xenonmatrizen isoliert sind, der Abstand zwischen dem Minimum des X-Grund-

¹⁶Diatomics In Ionic Substates

zustands und dem ersten angeregten neutralen A-Zustand von etwa 8.31 eV (in der Gasphase vgl. Tabelle 4.2) um 0.25 eV auf 8.06 eV abgesenkt wird. Die Tabelle 4.2 zeigt, daß die ionischen Zustände des Moleküls in der Gasphase erst ab Photonenenergien über 10 eV angeregt werden können. Nach den Rechnungen von George und Last [26] werden insgesamt 36 ionische Zustände durch die Wechselwirkung mit den umgebenden Xenonatomen in den Bereich von 8.28 bis 9.54 eV abgesenkt. Neutrale und ionische Zustände liegen daher bei HCl-Molekülen, die in Xenonmatrizen isoliert sind, nahe beieinander. Dies erklärt die starke Verbreiterung der Bande im HCl-Absorptionsspektrum in Xenonmatrizen (vgl. Abbildung 4.7) und die Erhöhung der Oszillatorstärke. Wie durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen gezeigt werden konnte, setzt sich diese Bande tatsächlich aus den Übergängen zwischen mehreren Zuständen zusammen. Eine Photoanregung kann daher über mehrere Kanäle ablaufen.

In den folgenden Abschnitten wird auf die Spektroskopie der Spezies XeCl und Xe₂Cl, die sich in Folge des Harpoon-Prozesses bilden, genauer eingegangen.

4.7 Emissionsspektren von XeCl

In der Gasphase ist der Ausgangszustand der beiden, in der Abbildung 4.6 gezeigten, Emissionen I und II eindeutig geklärt. Nach [50] ist die Bande I dem B → X- und die Bande II dem C → A-Übergang zuzuordnen. Die Tabelle 4.3 gibt einen Überblick der Emissionswellenlängen dieser beiden Banden in den unterschiedlichen Medien.

Es herrscht kein Zweifel darüber, daß in der Matrix die Banden I und II von der Spezies XeCl hervorgerufen werden [52, 15, 53]. In der Gasphase liegt das Minimum des B-Zustandes energetisch etwas tiefer als das des C-Zustandes. Der geringe energetische Unterschied zwischen diesen Zuständen von etwa 40 bis 80 cm⁻¹ läßt es zu, daß sich deren relative energetische Reihenfolge umkehrt.¹⁷ Es besteht also die Möglichkeit, daß der C-Zustand in der Matrix unter den B-Zustand abgesenkt wird. AF zeigen über die Lebensdauer der beiden Emissionsbanden I und II und einer Simulation, daß diese beiden Zustände einem strahlenden Zerfall von XeCl aus dem C-Zustand entsprechen (Tabelle 4.3).

Diese Zuordnung wird nach AF [15] durch die Verschiebung der Zustände in Matrizen mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten bestätigt. Nach der Gleichung 4.7, welche die Autoren aus dem Kavitätsmodell [54] übernommen haben, errechnet sich die Verschiebung eines elektronischen Zustands um die Energie ΔE folgendermaßen:

$$\Delta E = \frac{8(\epsilon - 1)\Delta(\mu^2)}{(2\epsilon + 1)d^2} \quad (4.7)$$

¹⁷Unterschiedliche elektronische Zustände können verschieden stark mit ihrer Umgebung wechselwirken.

Übergang	Gasphase	Argon- matrix	Krypton- matrix	Xenon- matrix
Bande I: C → X				
Emission (nm)	308	360	370	^a
Linienbreite (cm ⁻¹)		800	800	
Lebensdauer		75 ± 5	60 ± 5	
Bande II: C → A B → A ^b				
Emission (nm)	345	395	410	^a
Linienbreite (cm ⁻¹)	25000	1600		
Lebensdauer	131 ± 10	75 ± 5	60 ± 5	
B ← X				
Absorption		338	345	355

^abisher noch nicht nachgewiesen

^bAndere Zuordnung der Übergänge als in Spalte 1 (vgl. Abschnitt 4.3).

Tabelle 4.3: Absorptions- und Emissionsbanden unterschiedlicher Übergänge von XeCl in unterschiedlichen Umgebungen nach [15].

ΔE wird aus der Dielektrizitätskonstante des Mediums ϵ , dem Käfigdurchmesser d (hier etwa $6 \text{ \AA} = 2 \times d(\text{XeCl})$) und $\Delta(\mu^2)$ der Differenz zwischen den Dipolmomenten des Grund- und des angeregten Zustandes bestimmt. Da die Dipolmomente für angeregte Exziplexe etwa eine Größenordnung höher sind als die der Grundzustände, kann in der Gleichung 4.7 die Größe $\Delta(\mu^2)$ durch μ^2 das Dipolmoment des angeregten Zustandes ersetzt werden. Die für die Banden I und II experimentell bestimmten ΔE -Werte folgen der Relation zwischen Energieverschiebung und Dielektrizitätskonstante aus Gleichung 4.7 sehr gut. In der Abbildung 4.9 sind die Energien der Übergänge aus Tabelle 4.3 gegen die dielektrische Verschiebungsfunktion $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ aufgetragen. Die $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ -Werte der drei Edelgasmatrizen sind durch die senkrechten Linien markiert. Innerhalb einer Bande lassen sich die einzelnen ΔE -Werte fast perfekt durch eine Gerade verbinden. Die Ordinatenabschnitte der Geraden stimmen auch mit den Energien der Übergänge in der Gasphase ($\epsilon = 0$) überein. Die hohe Linienbreite der Bande II von 800 cm^{-1} konnte durch die oben genannte Simulation von AF nicht richtig wiedergegeben werden. Die Autoren führen dies auf eine inhomogene Verbreiterung der Bande, aufgrund multipler Einbaupositionen des Cl-Fragments in der Edelgasmatrix, zurück. Die energetische Verschiebung der Zustände von XeCl läßt sich somit gut im Sinne eines Solvatationsvorgangs verstehen. Ein solcher Prozeß verändert im allgemeinen nur die energetische Lage der elektronischen Zustände, nicht jedoch ihren Verlauf.

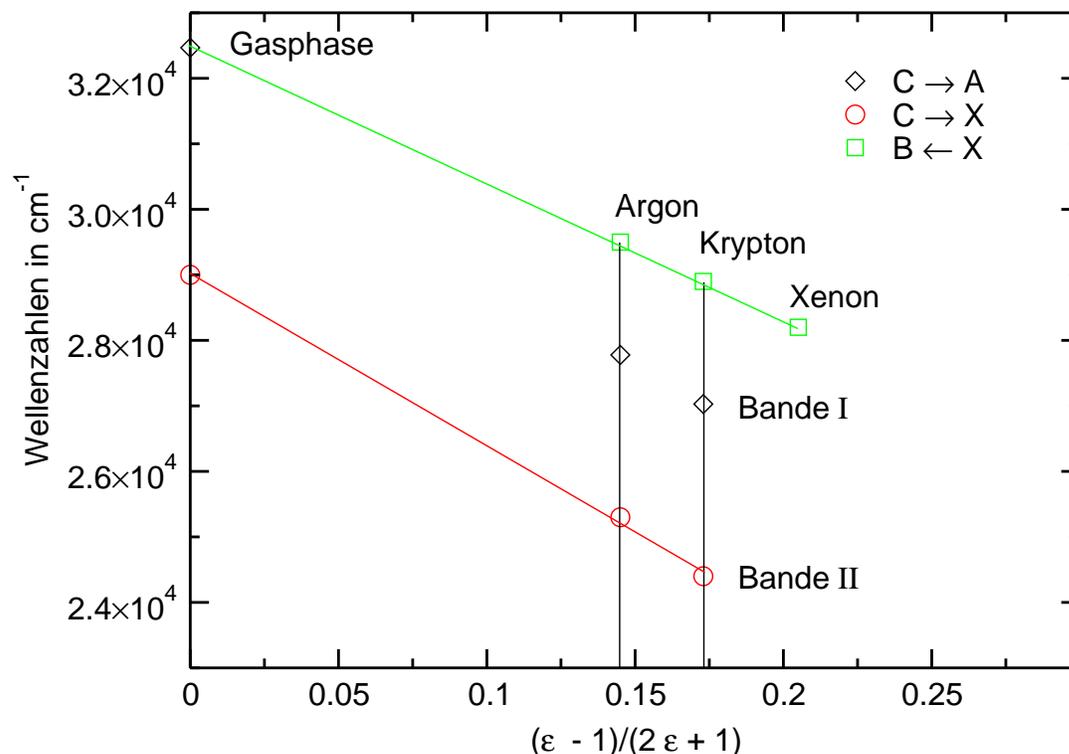


Abbildung 4.9: Die Verschiebung der XeCl-Übergänge (Banden I und II) in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen im Vergleich zur Gasphase (Symbole auf der Ordinate).

Demgegenüber ist bei Xe₂Cl eine Betrachtung im Sinne eines Solvatationsvorgangs nicht möglich. Dies zeigt sich an der vom binären XeCl abweichenden Spektroskopie von Xe₂Cl. In dem nächsten Abschnitt 4.8 werden deshalb zunächst die Emissionsspektren von Xe₂Cl diskutiert. Bei dem Vergleich der Anregungsspektren der beiden Spezies im Abschnitt 4.9 äußert sich der unterschiedliche Charakter von XeCl und Xe₂Cl.

4.8 Emissionsspektren von Xe₂Cl

Das Potentialschema von Xe₂Cl wurde bereits in Abbildung 4.5 (in Abschnitt 4.3) dargestellt. Die langwellige, in Abbildung 4.6 als Bande III dargestellte Emission bei 573 nm wird von AF [15] dem strahlenden $4^2\Gamma \rightarrow 1^2\Gamma$ -Zerfall von Xe₂Cl zugeordnet. Konzentrationsstudien in den Systemen HCl/Xe/Ar und HCl/Xe/Kr (Variation der Xe-Konzentration) zeigen, daß der dreiatomige Ex-

ziplex Xe₂Cl für die Bande verantwortlich ist.¹⁸ Außerdem konnten AF [15] mit Hilfe einer Simulationsrechnung¹⁹ die Lage der Bande und deren Linienbreite fast perfekt reproduzieren. Diese Zuordnung wird auch durch die Rechnungen von George und Last [51] gestützt. Da die Linienbreite des Übergangs allein durch den Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des 4²Γ Zustandes bestimmt wird, nahmen AF eine Schwingungsrelaxation über Phononen an.²⁰ Die in Temperexperimenten beobachtete geringe Variation der Linienbreite stellt zudem den homogenen Charakter des Übergangs sicher. Die Tabelle 4.4 faßt die wichtigsten spektralen Daten dieser Emissionsbande zusammen. Bezüglich der

Übergang Bande III	Gas- phase	Argon- matrix	Krypton- matrix	Xenon- matrix
4 ² Γ → 1,2 ² Γ				
Emission (nm)	480	573	573	573
Linienbreite (cm ⁻¹)	4500	2000	2000	2000
Lebensdauer	245 ± 10	250 ± 10	210 ± 10	225 ± 10
B ← X				
Absorption		339	346	355

Tabelle 4.4: Die wichtigsten Daten von Xe₂Cl entnommen aus [15].

Energie des Bandenmaximums ist zu bemerken, daß dessen Position von der Einbaulage der Cl-Atome abhängt. In Experimenten von Kunz [55, 53], der die Photodissoziation von Cl₂ mittels Synchrotronstrahlung untersucht hat, wurde gezeigt, daß sich das Maximum der Bande III nach dem Tempern verschiebt. Kunz diskutiert dieses Ergebnis im Sinne zweier unterschiedlicher Plätze, auf dem sich das Cl-Fragment nach dem Dissoziationsprozeß befindet. Diese werden als thermisch stabil und thermisch instabil bezeichnet, da durch Tempern die Bandenposition irreversibel zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird.²¹ Im Rahmen dieser Arbeit konnte ebenfalls eine leichte Variation des Maximums der Bande beobachtet werden. Im Anhang C.1 wird die Ursache dafür genauer diskutiert.

¹⁸Die Variation der Xenon-Konzentration zeigt, daß die Stärke der Emission von Bande III mit der Wahrscheinlichkeit korreliert, zwei benachbarte Xenonatome nebeneinander zu isolieren.

¹⁹Die Simulationsrechnung basiert auf den Potentialflächen aus Abbildung 4.5 nach den Rechnungen von George und Last [49].

²⁰Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation konnte nur erreicht werden, wenn ein schwingungsmäßig relaxierter 4²Γ-Zustand angenommen wurde.

²¹Bei den thermisch instabilen Einbaulagen befindet sich das Cl-Atom auf einem oktaedrischen Zwischengitterplatz. In den thermisch stabilen Einbaulagen befindet sich das Cl-Atom auf einem einfachen Substitutionsplatz.

Der deutliche Unterschied von Bande III im Vergleich zu den Banden I und II besteht vor allem darin, daß sowohl deren spektrale Lage (573 nm), als auch die Lebensdauer von ≈ 225 ns (vgl. Tabelle 4.4) unabhängig von der Trägermatrix ist. Nur der strahlende Zerfall von Xe_2Cl in der Gasphase (Abschnitt 4.3) bei 480 nm ist um 90 nm in den blauen Spektralbereich verschoben. AF diskutieren dies im Sinne einer starken Stabilisierung des angeregten $4^2\Gamma$ -Zustandes in der Edelgasumgebung. Nach dem Kavitätsmodell [54] wird dieser in einer dielektrischen Umgebung stärker stabilisiert als die kovalenten $1,2^2\Gamma$ -Zustände. Eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 90 nm ist somit verständlich.

Im Gegensatz zu den Messungen in der vorliegenden Arbeit beobachten AF in nur mit HCl dotierten Xenonmatrizen keine Emission von XeCl (Banden I und II). AF erklären dies mit der hohen Geschwindigkeit der Assoziationsreaktion in Gleichung 4.6c.

Aus dem Vergleich der Potentialschemata von XeCl und Xe_2Cl (vergleiche die Abbildungen 4.4 und 4.5 nach den Rechnungen von George und Last [51]) geht hervor, daß der $4^2\Gamma$ -Exziplez-Zustand von Xe_2Cl etwa 1 eV unter dem B bzw. C-Zustand von XeCl liegt. Die Assoziationsreaktion nach Gleichung 4.6c ist somit thermodynamisch erlaubt. Der Energiegewinn kommt von der Xe_2^+ Bildung. Nach Rechnungen von [56] und [57] besitzt die Xe_2^+ -Einheit eine um ≈ 1 eV geringere Energie als Xe_2 . Damit ist eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes um 1 Å auf 3.17 Å verbunden. Xe_2Cl besitzt deshalb im angeregten ionischen $4^2\Gamma$ -Zustand die Form eines gleichseitigen Dreiecks mit einer Seitenlänge von etwa 3.14 Å. Der Xenon-Xenon-Abstand ist um 28 % gegenüber dem Kristallabstand²² verkürzt. Das Cl-Atom ist um 1.2 Å von der Käfigmitte in Richtung der beiden Xenonatome verschoben. In Abbildung 4.10 wird die Geometrie von Xe_2Cl im angeregten $4^2\Gamma$ -Zustand mit einem sich in der Käfigmitte befindenden Cl-Atom verglichen. Die dreieckige Struktur von Xe_2Cl ist deutlich erkennbar.²³

4.9 Anregungsspektren von Xe_2Cl und XeCl

Die in diesem Abschnitt diskutierten Anregungsspektren geben Auskunft über die Bildung von XeCl und Xe_2Cl und sind damit wichtig für das Verständnis des Vorgangs des Ladungstransfers.

In der Abbildung 4.11 sind die Anregungsspektren von Xe_2Cl und XeCl dargestellt. Das Anregungsspektrum von XeCl besteht nur aus einer einzigen Linie.²⁴

²²4.34 Å, vgl. Tabelle 2.1.

²³Die Darstellung ist maßstabsgerecht im Sinne der van-der-Waals-Radien und der Abstände der einzelnen Atome.

²⁴In reinen Xenonmatrizen wurde die Linie aufgrund ihrer geringen Intensität von der zweiten Ordnung des Primärmonochromators überdeckt. Deshalb wird das Anregungsspektrum in HCl/Xe/Ar-Matrizen abgebildet.

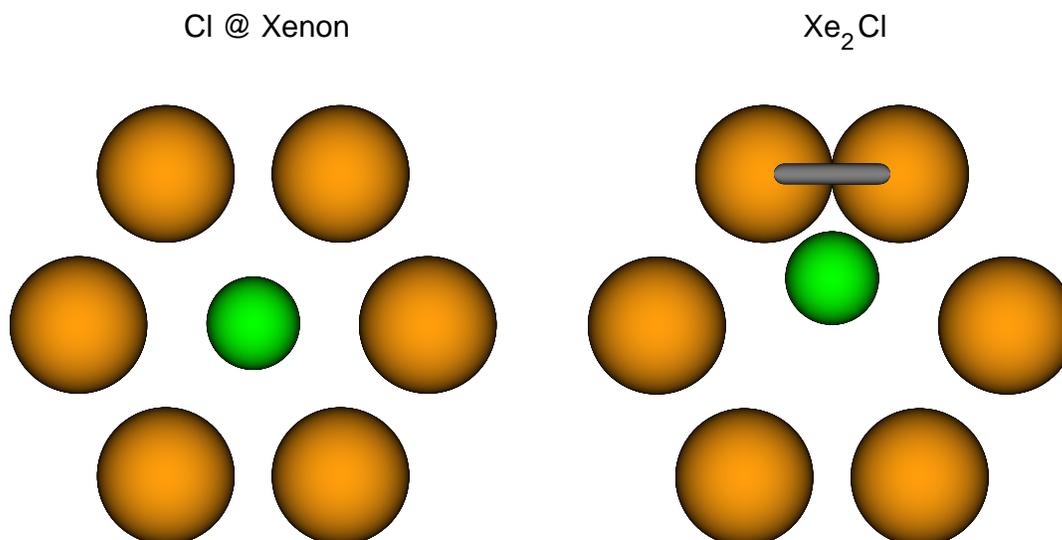


Abbildung 4.10: Die Anordnung des Cl-Fragments (kleinere Kugel) in seiner hexagonalen Xenonumgebung im Grundzustand (links) und im angeregten $4^2\Gamma$ -Zustand (rechts).

Diese wird dem $B \leftarrow X$ -Übergang zugeordnet. Die Verschiebung dieser Absorptionsbanden in den verschiedenen Matrizen (Tabelle 4.3) folgt den Emissionsbanden I und II. Die Anregung kann damit im Sinne eines direkten Übergangs von dem neutralen Grundzustand in den ionischen B-Zustand beschrieben werden. Dagegen ist in dem Anregungsspektrum von Xe₂Cl eine Progression von Banden zu erkennen. Diese Serie ist nicht durch einen Übergang vom kovalenten Grundzustand in eine Serie von Zuständen gemäß dem Potentialschema 4.5 erklärbar. Mit Hilfe von vier unterschiedlichen Modellen [16, 58, 59, 60, 61] wurde in der Literatur versucht, das Aussehen dieses Spektrums zu beschreiben. Dabei gehen die jeweiligen Autoren von teilweise unterschiedlichen Annahmen aus. Bei einer genaueren Betrachtung der einzelnen Modelle wird jedoch offensichtlich, daß sich aus allen ähnliche Schlußfolgerungen ziehen lassen.

Am umfassendsten sind die Rechnungen von v. Grünberg und Gabriel [60]. Diese bauen auf den Rechnungen der Valenzbandstruktur der Edelgaskristalle auf, mit denen die Autoren erstmals eine korrekte Beschreibung der Edelgasexzitonenserien erzielten.²⁵ Die in der Abbildung 4.11 dargestellte Progression wird von den Autoren als eine Serie von Exziton-Banden behandelt. Das Cl-Atom besitzt eine negative Ladung, die lokalisiert ist und durch einen Lochzustand im Valenzband des Edelgases kompensiert wird. Die Lösung der Schrödingergleichung,

$$(H^+ + U^-)|\lambda \rangle = E_\lambda |\lambda \rangle \quad (4.8)$$

²⁵Das Modell von Gabriel und v. Grünberg wird im Anhang A.3.4 vorgestellt.

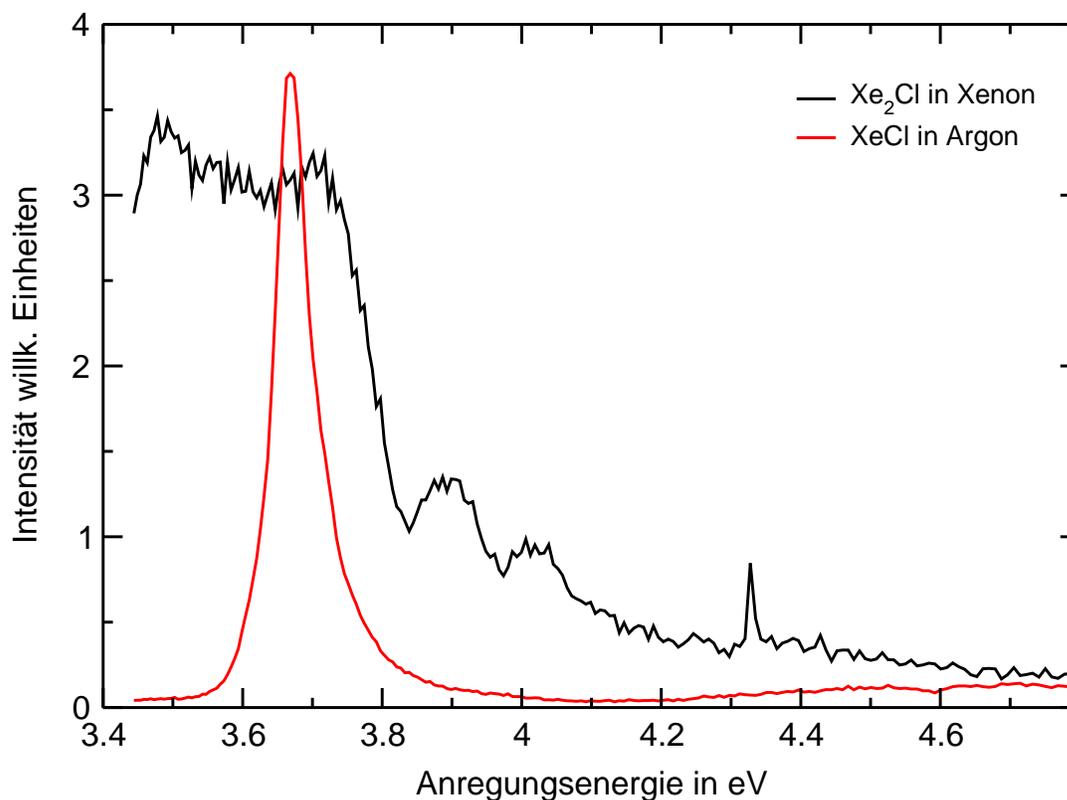


Abbildung 4.11: Eigene Anregungsspektren von Xe_2Cl in HCl/Xenon matrizen und XeCl in $\text{HCl}/\text{Xe}/\text{Ar}$ -Matrizen.

in der der Hamiltonoperator sich aus dem Beitrag des ungestörten Lochzustandes H^+ und der Elektron-Loch-Wechselwirkung U^- zusammensetzt,²⁶ ermöglicht die Berechnung der Energien E_λ der gebundenen Lochzustände. Damit lassen sich wesentliche Züge des Spektrums erklären. Dies zeigt, daß zu einer korrekten Beschreibung der Lochzustände das komplette Valenzband berücksichtigt werden muß, welches sich aus den beiden SO-Bändern ($j = 3/2$ - und $j = 1/2$ -Band) zusammensetzt.

Das Modell macht deutlich, daß beim Übergang in den Ladungstransferzustand die negative Ladung auf das Cl-Atom übertragen wird, wohingegen die positive Ladung, d.h. das Loch über mehrere Xenonatome, delokalisiert ist. Da die Lebensdauer dieses delokalisierten Loch-Zustandes kurz ist, wird die Fluoreszenz nur von den lokalisierten Xe_2Cl -Spezies beobachtet.

Als wesentlicher Punkt gilt es daher festzuhalten, daß der Prozeß des Ladungstransfers bei den beiden Spezies XeCl und Xe_2Cl unterschiedlich abläuft.

²⁶Für das Elektron-Loch-Potential wird, entsprechend den Modellen zur Beschreibung von Edelgasexzitonen der mittleren Kopplung (vgl. Anhang A.3), ein abgeschirmtes Coulombpotential benutzt.

Weitere Hinweise für diese Ladungsdelokalisierung liefern vor allem die Eigenschaften des Fluoreszenzlichtes: Nachleuchten, Phosphoreszenz und Thermolumineszenz [23]. Diese drei Vorgänge zeigen dasselbe spektrale Verhalten wie der $4^2\Gamma \rightarrow 1,2^2\Gamma$ -Übergang von Bande III und sind unabhängig von der vorausgehenden Anregung. Die genaue Beschreibung dieser Vorgänge würde den Rahmen einer Einführung sprengen. Es wird deshalb auf die Originalliteratur von AF [23] verwiesen. Man kann jedoch festhalten, daß alle diese Beobachtungen durch die Delokalisierung bzw. Speicherung der positiven Ladung innerhalb des Xenonkristalls gut erklärbar sind.

Kapitel 5

Gesteuerte Photodissoziation

In den bisherigen Kapiteln wurden die allgemeinen Grundlagen photochemischer Prozesse in Matrizen, sowie die Ergebnisse der Photodissoziation von Halogen- beziehungsweise Halogenhydridverbindungen in Edelgasumgebungen dargestellt. Im folgenden sollen nun die Grundlagen für eine gesteuerte Photodissoziation, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals an dem System HCl/Kr durchgeführt werden konnte, erläutert werden.

Reaktionen mittels Laserlicht selektiv durchzuführen, heißt eine von mehreren möglichen Reaktionen durch die Anpassung der eingestrahlten Wellenlänge gezielt auszuwählen. Die gezielte Steuerung von Reaktionen birgt, vom Standpunkt potentieller neuer Synthesemethoden, eine Vielfalt an Möglichkeiten. Gemäß Letokhov [19] sind drei Voraussetzungen notwendig, damit eine Reaktion selektiv ablaufen kann:

1. Hohe Monochromasie der benutzten Quelle bei ausreichender Intensität.
2. Selektivität des Vorgangs als Folge der Anregungswellenlänge. Anders ausgedrückt ist das die Möglichkeit durch eine spezielle Anregung die gewünschte Reaktion auszuwählen.
3. Beibehaltung der Selektivität auch in physikalischen oder chemischen Folgereaktionen.

Der erste Punkt ist dank der Entwicklung neuer Lasersysteme und durch die verbesserte Zugänglichkeit von Synchrotronstrahlung zumindest im Forschungsbereich erfüllbar. Bei der zweiten Bedingung wird die Beschränkung durch die Systeme selbst gegeben. Wie bereits im Kapitel 3 angedeutet, ist dies ein allgemeines Problem photochemischer Anregungen in der kondensierten Phase. Die homogene Verbreiterung von UV-Übergängen in einer Festkörperumgebung bedingen eine spektrale Überlappung mit dem Produkt oder sogar mit den Matrixzuständen. Damit ist es oftmals schwierig, einen Zustand selektiv anzuregen. Dies tritt vor allem dann auf, wenn in dem Reaktionsvolumen chemisch ähnliche Spezies mit ähnlichen spektralen Absorptionsverhalten vorhanden sind. Eine

selektive Reaktion in solchen Fällen durchzuführen ist meist äußerst schwierig. Eines der Hauptprobleme einer selektiven Reaktionssteuerung ist jedoch der Verlust von Selektivität aufgrund von Seit- oder Nebenreaktionen. Eine häufige Ursache ist die schnelle nichtstrahlende Relaxation des angeregten Zustandes, bevor die eigentliche Reaktion in Gang kommt. Es kommt zu einer Thermalisierung der in das System eingebrachten Energie und damit zu einem breiten Spektrum von angeregten Schwingungszuständen. Bei Gasphasenreaktionen kommt bevorzugt ein Selektivitätsverlust durch einen resonanten Transfer zwischen den Molekülen zustande (Gleichung 5.1). Bei den in enger Nachbarschaft zu einander eingebauten Molekülen im Festkörper ist dieser Prozeß noch häufiger.



Nach Letokhov [19] ist es vor allem durch zwei Vorgehensweisen möglich die Probleme zu umgehen und eine Photodissoziation selektiv durchzuführen:

- Photodissoziation durch Prädissoziation selektiv angeregter Moleküle [62, 19].
- Photodissoziation mittels eines Zwei-Stufen-Prozesses über einen Zwischenzustand [63, 20].

Abbildung 5.1 veranschaulicht die beiden Möglichkeiten graphisch. Die selektive Photodissoziation kann zum einen über eine Prädissoziation erreicht werden. Dies setzt eine Kreuzung von zwei Potentialflächen voraus, wie sie in Abbildung 5.1 rechts gezeigt ist. Nach einer Studie von Letokhov [62, 19] ist die Bedingung für die Selektivität dieser Reaktion, daß genügend Moleküle der gewünschten Spezies selektiv angeregt werden können. Andere, gegebenenfalls noch vorhandene Spezies dürfen deshalb in dem zur Anregung benutzen spektralen Bereich nur eine geringe Absorption besitzen. Dies erfordert eine sehr genaue Auswahl der bei der Reaktion gegenwärtigen Spezies und bedingt damit eine starke Einschränkung des Verfahrens hinsichtlich universeller Anwendbarkeit. Ein weitaus flexibleres Vorgehen, das auch im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, ist die Aufspaltung der Photodissoziation in zwei Teilschritte, wie es in der Abbildung 5.1 links gezeigt wird. In einem ersten Schritt wird mittels eines IR-Lasers das Molekül in einen angeregten Schwingungszustand überführt.¹ Dieser Prozeß ist in den meisten Fällen schon hoch selektiv. Die verschiedenen Schwingungsmoden eines Moleküls besitzen meist auch in der kondensierten Phase nur sehr schmale, sich nicht stark überlappende Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich.² Entsprechend dem linken Schema in Abbildung 5.1 kann der zweite,

¹Bei Spezies mit langwelligem Absorptionslimit kann auch ein niedrig liegender elektronischer Zustand benutzt werden.

²Probleme bereiten hier nur hochsymmetrische Moleküle wie beispielsweise Benzol, bei denen die einzelnen Schwingungsmoden sich aus der Kombination vieler einzelner Bindungsschwingungen zusammensetzen.

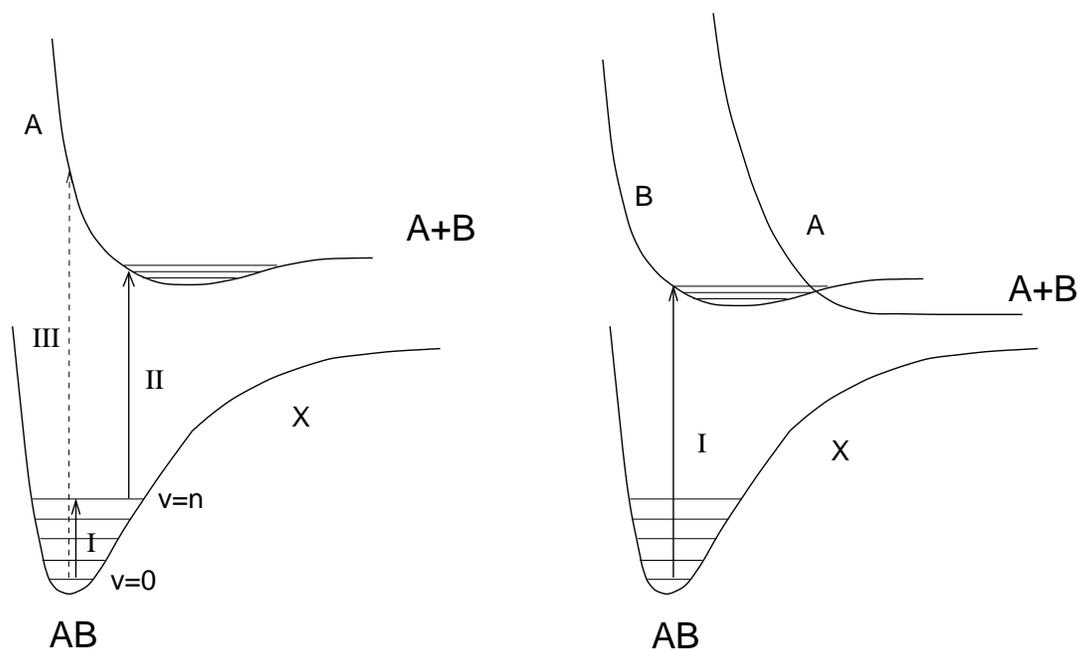


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der beiden Möglichkeiten einer selektiven Photodissoziation. Linke Graphik: eine Zwei-Stufen-Anregung; rechte Graphik: selektive Prädissoziation. I, II stellen die Teilschritte der Anregung dar.

zeitlich gekoppelte Anregungspuls die schwingungsangeregten Moleküle in einen höheren Zustand überführen. Dort kann dann die Dissoziation in die Fragmente A und B ablaufen.

Die Aufspaltung des Dissoziationsprozesses in zwei Stufen (Pfeile I und II) hat mehrere Vorteile. Zum einen wird meist schon eine hohe Selektivität im ersten Schritt der Anregung erreicht. Für den darauffolgenden UV-Puls reicht dann eine geringere Energie aus (durchgezogener Pfeil II). Dadurch wird vermieden, daß Moleküle direkt angeregt werden (gestrichelter Pfeil III). Als positiver Nebeneffekt ist zu nennen, daß es durch die Voranregung und der damit einhergehenden Absenkung der UV-Anregung möglich wird, auch stärkere Bindungen zu dissoziieren.³ Auch eine Selektion zwischen chemisch ähnlichen Spezies ist hierdurch möglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Zwei-Stufen-Photodissoziation eine potente Methode ist, Bindungen in Molekülen selektiv anzuregen, um damit photochemische Reaktionen durchzuführen.

³Es wurde bereits im Kapitel 3 erwähnt, daß stärkere Bindungen matrixisolierter Moleküle meist nur über Zwei-Photonen-Prozesse gespalten werden können.

5.1 Die Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl

Ziel dieser Arbeit war es, die Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen zu realisieren. Dieses Verfahren wurde bereits bei Wasser [21, 22] und HCl in der Gasphase [20] erfolgreich zur Untersuchung der Photodissoziation eingesetzt. Neben den bereits im vorherigen Abschnitt genannten Gesichtspunkten sind noch einige weitere Vorteile dieses Experiments zu nennen. Durch die Aufteilung der Photoanregung in zwei Stufen war es möglich, das Experiment im Labor mittels Laseranregung durchzuführen. Bisher war es notwendig, Synchrotronstrahlung aus dem NIM-Bereich⁴ zu benutzen, wenn die HCl-Dissoziation über einen Ein-Photonen-Mechanismus durchgeführt werden sollte.

Der zentrale Gesichtspunkt des Experiments ist die Untersuchung des Käfigeffektes des HCl-Moleküls im angeregten A-Zustand. In Abschnitt 4.2 wurde bereits erwähnt, daß der A-Zustand für eine solche Untersuchung besonders gut geeignet ist. In der Gasphase ist das Potential dieses Zustands rein repulsiv. Durch die umgebenden Matrixatome wird für die isolierten HCl-Moleküle bei großen Bindungslängen eine Barriere wirksam. Diese wird in Abbildung 5.2 durch die Energie E_{barr} des Sattelpunktes verdeutlicht. Die Potentialflächen wurden von dem Autor im Rahmen dieser Arbeit über einen DIM-Ansatz berechnet. Die Photodissoziation von HCl in einer Edelgasmatrix ohne Schwingungsvoranregung,⁵ so wie sie von Gödderz [27] durchgeführt wurde, ist in der linken Grafik von der Abbildung 5.2 skizziert. Der Franck-Condon-Bereich, den die Moleküle durch eine photochemische Anregung auf der repulsiven Potentialfläche erreichen können, ist durch die schmale dunkle Fläche gekennzeichnet. Die Moleküle können, wenn sie aus dem Schwingungsgrundzustand angeregt werden, nur einen sehr kleinen Bereich auf der angeregten Potentialfläche populieren. Die Position der Fragmente auf der angeregten Potentialfläche bestimmt die kinetische Überschußenergie, die diese durch den Anregungsprozeß erhalten. Die kinetische Überschußenergie E_{kin} der Photofragmente H und Cl, ist die Differenz zwischen der Anregungsenergie auf dem A¹II-Zustand und dem nächsten lokalen Minimum der Potentialfläche. Diese Energie kann, wie in der Abbildung 5.2 links zu sehen, im Zuge eines Dissoziationsexperiments ohne Schwingungsvoranregung nur in einem kleinen Bereich variiert werden. Eine Veränderung der kinetischen Überschußenergie der Photofragmente ist jedoch die Grundlage für eine genauere Untersuchung des Käfigeffektes. Bei Anregung in höhere Schwingungsniveaus ergibt sich ein wesentlich breiterer Franck-Condon-Bereich und eine entsprechend größere Variationsmöglichkeit von E_{kin} . Dies wird durch die dunkle Fläche in der rechten Graphik der Abbildung 5.2 gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die Photodissoziation aus den Vibrationsniveaus $v = 1, 2$ und 3 durch-

⁴Der NIM-Bereich wird durch den Energiebereich definiert, in dem Normal Incidence Monochromatoren zur Zerlegung des weißen Synchrotronlichtes benutzt werden.

⁵Aufgrund der niedrigen Temperatur von 13 K befinden sich alle matrixisolierten HCl-Moleküle im Schwingungsgrundzustand $v = 0$.

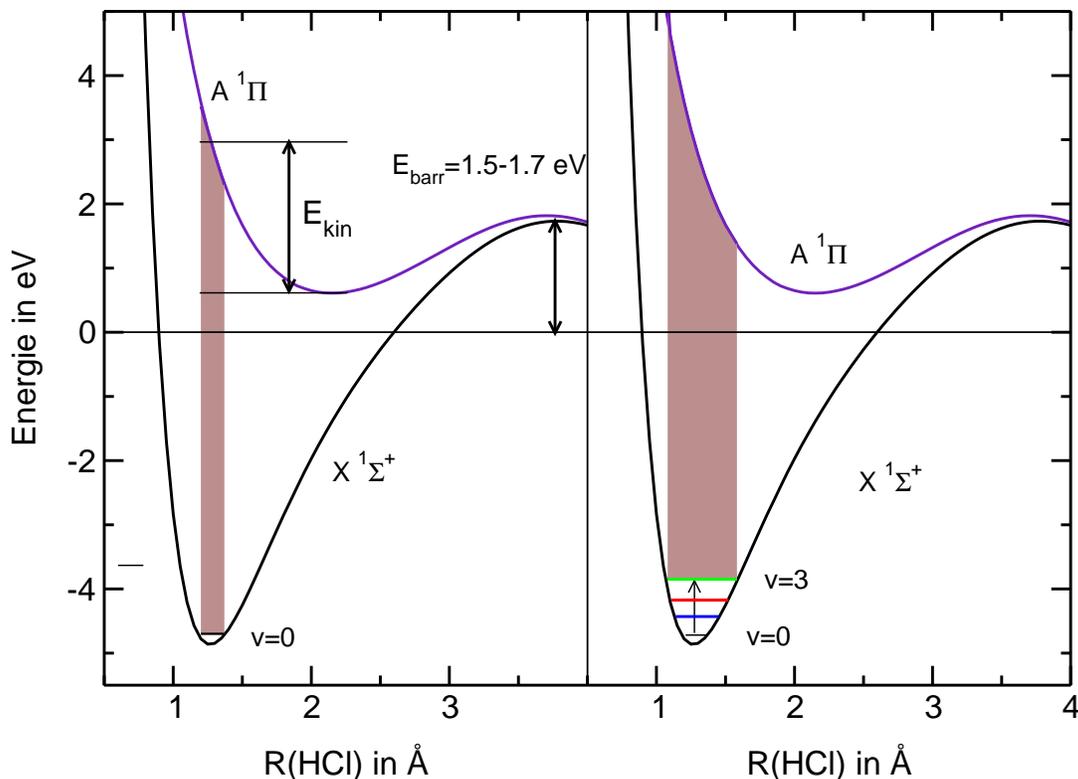


Abbildung 5.2: HCl in Xenon: DIM-Potentialflächen der beiden untersten Zustände. Der Verlauf eines einstufigen Dissoziationsprozesses (links), im Vergleich mit dem Vorgehen bei einer Zwei-Stufen-Photodissoziation (rechts).

zuführen. Dadurch war es möglich, den Käfigeffekt des HCl-Moleküls in einem bisher noch nicht untersuchten Energiebereich direkt zu vermessen.

Bei dem Dissoziationsexperiment aus dem Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) wurde versucht, den Bereich weit in den Auslauf des Franck-Condon-Bereichs d.h. zwischen 200 und 160 nm auszudehnen. Daraus ergaben sich wegen der kleinen Wirkungsquerschnitte Probleme, die in der Diskussion der Dissoziationseffizienzen (vgl. Abschnitt 10.3) behandelt werden.

5.2 IR-Schwingungsanregung des HCl-Moleküls

Die Schwingungsanregung des HCl-Moleküls in die verschiedenen Grund- und Obertöne wurde von Meyer [64] und Herzberg [65] in der Gasphase detailliert untersucht. In der Tabelle 5.1 sind die Energien der reinen Schwingungsübergänge nach [36] zusammengefasst. Der Verlauf des elektronischen Potentials bestimmt

Übergang	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$	$0 \rightarrow 5$
Energie in cm^{-1}	2885.90	5668.05	8346.98	10923.11	13396.55

Tabelle 5.1: Die Energien der IR-Anregung des Grund- und der ersten Obertöne von H^{35}Cl in der Gasphase nach Herzberg [36].

den Energieabstand der Schwingungsniveaus. Das Morsepotential [66] stellt eine gute analytische Beschreibung zweiatomiger Molekülpotentiale dar:

$$V(r) = D_e (1 - e^{\beta(r-r_e)})^2 \quad (5.2)$$

Durch die Bindungsenergie D_e , den Gleichgewichtsabstand r_e und den Anharmonizitätsparameter β wird der Verlauf des Potentials als Funktion des Bindungsabstandes r bestimmt. Wird die Schrödingergleichung für ein Morsepotential gelöst, so ergibt sich für die Energien der Schwingungsniveaus v :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.3)$$

Die Größen ω_e und $\omega_e x_e$ sind charakteristische Größen eines Moleküls, die sich aus dem Abstand der Schwingungsniveaus berechnen lassen. Diese sind mit den Parametern D_e , β und r_e über einen einfachen analytischen Zusammenhang verbunden. Deshalb läßt sich durch die Vermessung der Schwingungsniveaus der Verlauf der Potentialfläche bestimmen.⁶ Die aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Obertonanregungen von HCl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon gewonnenen Ergebnisse über die Wechselwirkung des Moleküls mit der Matrix werden im Kapitel 11 diskutiert.

Ein typisches Schwingungsspektrum des HCl-Moleküls in der Gasphase ist in der Abbildung 5.3 zu sehen. Aufgrund der Kopplung zwischen Schwingungs- und Rotationsbewegung besteht das Spektrum aus einer Vielzahl von Linien. Man teilt die Signale in zwei Bereiche ein, die mit P- und R-Zweig bezeichnet werden. Der P-Zweig enthält die Übergänge bei denen die Rotationsquantenzahl J abnimmt ($\Delta J = -1$), der R-Zweig gehört zu ($\Delta J = +1$) Übergängen. Der durch einen Pfeil markierte Q-Zweig kennzeichnet die Übergänge, bei denen sich die Rotationsquantenzahl nicht ändert ($\Delta J = 0$). Dieser ist für ungestörte HCl-Moleküle verboten.

Die Rotationsschwingungsspektren von HCl in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen (Abbildungen 11.2, 11.6, 11.7 und 11.8), welche in Kapitel 11 diskutiert werden, sind einfacher strukturiert. Sie bestehen hauptsächlich aus zwei Peakdoublets und zwei Seitenbanden. Grund dafür ist die tiefe Proben-temperatur von etwa 13 K. Dadurch sind nur die untersten Rotationsniveaus

⁶In dem Buch von Herzberg [36] findet sich eine gute grundlegende Einführung in die Schwingungsanregung zweiatomarer Moleküle.

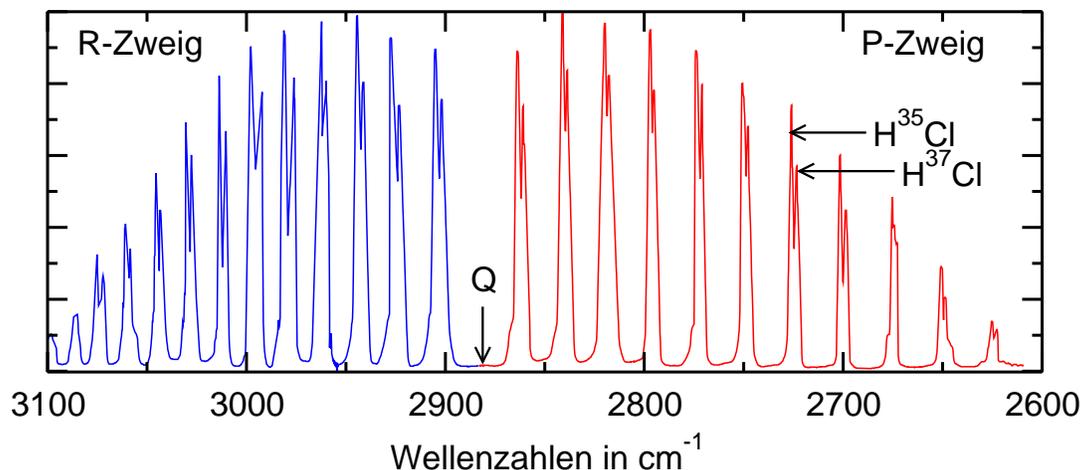


Abbildung 5.3: Absorptionsspektrum des Schwingungsgrundtons von HCl in der Gasphase nach [67].

($J=0$ und 1) des Schwingungsgrundzustandes nennenswert besetzt. Deshalb sind nur die ersten zwei Übergänge im R-Zweig nämlich $R(0)$ ($J=0 \rightarrow J=1$), $R(1)$ ($J=1 \rightarrow J=2$) und der erste Übergang im P-Zweig ($J=1 \rightarrow J=0$) beobachtbar.

Die Ursache der wesentlich feineren Doublettstruktur sind die unterschiedlichen Massen der beiden Cl-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl , die in einem natürlichen Verhältnis von etwa 3:1 vorkommen. Dies zeigt sich in dem konstanten relativen Intensitätsverhältnis der beiden Peaks eines Doublets, welches unabhängig von der Temperatur und dem gewählten Matrixsystem ist. Die Wechselwirkung des HCl-Moleküls mit seiner Matrixumgebung drückt sich in den Positionen und Intensitäten der Bandendoublets in den Rotationsschwingungsspektren des Moleküls aus. Seit der Entwicklung der Matrixspektroskopie wurden matrixisolierte HCl-Moleküle mittels IR-Spektroskopie vielfach untersucht. Deshalb wird in den folgenden Abschnitten ein Überblick über die relevanten Ergebnisse und Erklärungsmodelle gegeben. Zentraler Punkte ist dabei die Störung der Rotationsbewegung des HCl-Moleküls durch seine Edelgasumgebung.

5.3 IR-Anregung von HCl in Edelgasmatrizen und Erklärungsmodelle

Die ersten Absorptionsspektren von HCl in einer Argonmatrix, wurden 1962 von White und Schoen [5] aufgenommen. Das Auftreten mehrere Rotationsbanden innerhalb eines Schwingungszweiges zeigt, daß das HCl-Molekül in der Matrix eine Rotationsbewegung durchführen kann. Dies ist ungewöhnlich, weil bei den meisten Molekülen die Rotation durch die Matrix blockiert ist. Barnes [68] und

Robinson [69] konnten durch die Aufnahme des reinen Rotationsübergangs bei $17.8/18.6 \text{ cm}^{-1}$ in Argon und $\approx 18.5 \text{ cm}^{-1}$ in Krypton nachweisen, daß das HCl-Molekül tatsächlich in der Matrix rotiert. Die geringe Linienbreite der Absorptionslinien in Verbindung mit der Beobachtung der reinen Rotationsübergänge führen zu dem Schluß, daß das HCl-Molekül auf einem Substitutionsplatz in dem Edelgaskristall mit ausreichend Platz eingebaut ist. Der Unterschied zwischen den Absorptionsspektren in der Gasphase und in der Matrix zeigt jedoch, daß die Rotationsbewegung des HCl-Moleküls durch seine Umgebung gestört wird. Man spricht hier von einer gehinderten Rotationsbewegung. Diese wirkt sich auf die Energie der Rotationsniveaus und ihre Entartung aus.

Bereits 1935 hatte Devonshire [70] die Energie von Rotationsniveaus eines Moleküls in einer oktaedrischen Kristallumgebung durch Lösung der Schrödingergleichung

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} \{E - V(\theta, \phi)\} \psi = 0 \quad (5.4)$$

untersucht. Devonshire wählt wegen der Kugelsymmetrie des Problems die Polarkoordinaten θ und ϕ aus. Das Potential V , in dem sich das Molekül bewegt, muß die oktaedrische Symmetrie der Umgebung widerspiegeln, da der Hamiltonoperator die Symmetrie des Gesamtsystems besitzt. Eine Linearkombination von zwei Legendre-Polynome vierter Ordnung

$$V_4 = K \left(P_4^0(\cos \theta) + \frac{1}{168} P_4^4(\cos \theta) \cos 4\phi \right) \quad (5.5)$$

erfüllt diese Bedingung und ermöglicht die analytische Berechnung der Matrixelemente der Gleichung 5.4. Die Amplitude des Potentials, mit dem das Molekül wechselwirkt, drückt Devonshire durch einen Vorfaktor K in der Gleichung 5.5 aus. Die Wellenfunktion ψ des Gesamtsystems entwickelt Devonshire wegen der Kugelsymmetrie des Problems als eine Serie von Kugelflächenfunktionen. Mittels der Gruppentheorie bestimmt er die zu den Symmetrieklassen der Oktaedergruppe O_h passende Linearkombinationen. Für unterschiedliche Werte von K berechnet dann Devonshire die Energie E der Rotationszustände des Moleküls. In der Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der Rechnungen von Devonshire abgebildet. Die Ordinate stellt die Energie d.h. die Lage der Rotationsniveaus des Moleküls in Einheiten von B der Rotationskonstanten dar.⁷ Die Kreuzungspunkte der einzelnen Linien bei $K=0$ d.h. $V=0$ geben die Energien der Rotationszustände eines ungestörten Moleküls wieder. Der quadratische Zusammenhang zwischen der Rotationskonstante J und der Energie der Niveaus ist auf dieser gepunkteten Linie deutlich erkennbar. Jeder Rotationszustand der Quantenzahl J ist $2(J+1)$ -fach entartet. Durch die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner

⁷Devonshire wählt B als Einheit damit die in der Graphik 5.4 dargestellten Ergebnisse allgemein für lineare Moleküle benutzt werden können.

Kristallumgebung spalten sich diese J -Zustände entsprechend der Abbildung 5.4 auf. Die Aufspaltung ist für K -Werte von -25 bis +25 in Einheiten der Rotationskonstante B angegeben.

Die ersten theoretischen Studien speziell zur Rotationsbewegung des HCl-Moleküls in einer Edelgasumgebung stammen von Flygare [71]. Diese Rechnungen [71] wurden durch die IR-Absorptionsspektren von Schoen und White [5] initiiert. Dabei wurde versucht, sowohl die experimentell beobachtete Aufspaltung der Rotationsniveaus im Sinne des Ansatzes von Devonshire, als auch deren Ursache zu klären. Flygare nimmt an, daß die Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung rein elektrostatischen Ursprungs ist und benutzt für das Wechselwirkungspotential eine Multipolentwicklung. Aufgrund der Käfigsymmetrie O_h ist der Beitrag niedrigster Ordnung eine Quadrupol-Wechselwirkung. Flygare versucht durch die Bestimmung der Stärke der Quadrupol-Wechselwirkung zwischen HCl-Molekül und Edelgasmatrix den Abstand zwischen dem $R(0)$ und dem $P(1)$ -Übergang in den drei Edelgasmatrizen zu berechnen. Die gemachten Vorhersagen stimmen mit den damaligen experimentellen Ergebnissen von HCl in Argonmatrizen gut überein;⁸ jedoch nicht für Xenon- und Kryptonmatrizen. Die Ursache mag in der Unterschätzung der Stärke der Hexapol-Wechselwirkung liegen. In der Diskussion der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 11.3.2 wird genauer darauf eingegangen.

Ein wichtiger Gesichtspunkt der Arbeit von Flygare [72] betrifft die Art der Aufspaltung der Rotationsniveaus des matrixisolierten Moleküls. Messungen von Meyer et al. [73] zeigen, daß Edelgaskristalle bei Zusatz von Stickstoff bevorzugt in einer hcp-Struktur und nicht in der normalen fcc-Struktur kristallisieren. Flygare greift hier die Rechnungen von Devonshire auf und führt diese für einen Kristall mit hcp-Symmetrie durch. In einer Umgebung mit hcp-Symmetrie müßte demnach ein $J = 1$ -Rotationszustand in zwei Unterniveaus der Symmetrie E_u und A_{2u} aufspalten, während dieser in einer fcc-Umgebung nach der Abbildung 5.4 noch voll entartet wäre. Ein $R(0)$ -Übergang ($J = 0 \rightarrow J = 1$) sollte deshalb in zwei Banden aufgespalten werden. Flygare vergleicht seine theoretischen Ergebnisse mit Absorptionsspektren, bei denen HCl/DCl-Edelgasmatrizen mit N_2 kodotiert wurden. Dadurch konnte er die Aufspaltung des $R(0)$ -Übergangs tatsächlich beobachten. Darüber hinaus wurde ein zusätzlicher, sehr starker Peak zwischen der $P(1)$ - und der $R(0)$ -Bande sichtbar, welcher einem Q-Übergang⁹ ($\Delta J = 0$) zugeordnet wird. Die $R(0)$ -Absorption ist in reinen HCl/Argonmatrizen dagegen unaufgespalten. Demnach kann durch diesen Vergleich eindeutig davon ausgegangen werden, daß das HCl-Molekül in stickstofffreien Matrizen sich in einer fcc-Umgebung oktaedrischer Symmetrie befindet. Durch die

⁸Zur damaligen Zeit war nur das IR-Absorptionsspektrum von HCl in Argonmatrizen bekannt. Die von Schoen und White [5] veröffentlichten Werte für Krypton- und Xenonmatrizen basieren auf Abschätzungen, die leider nicht der Wirklichkeit entsprechen.

⁹Ein reiner Schwingungsübergang, bei dem sich der Rotationszustand des Moleküls nicht ändert.

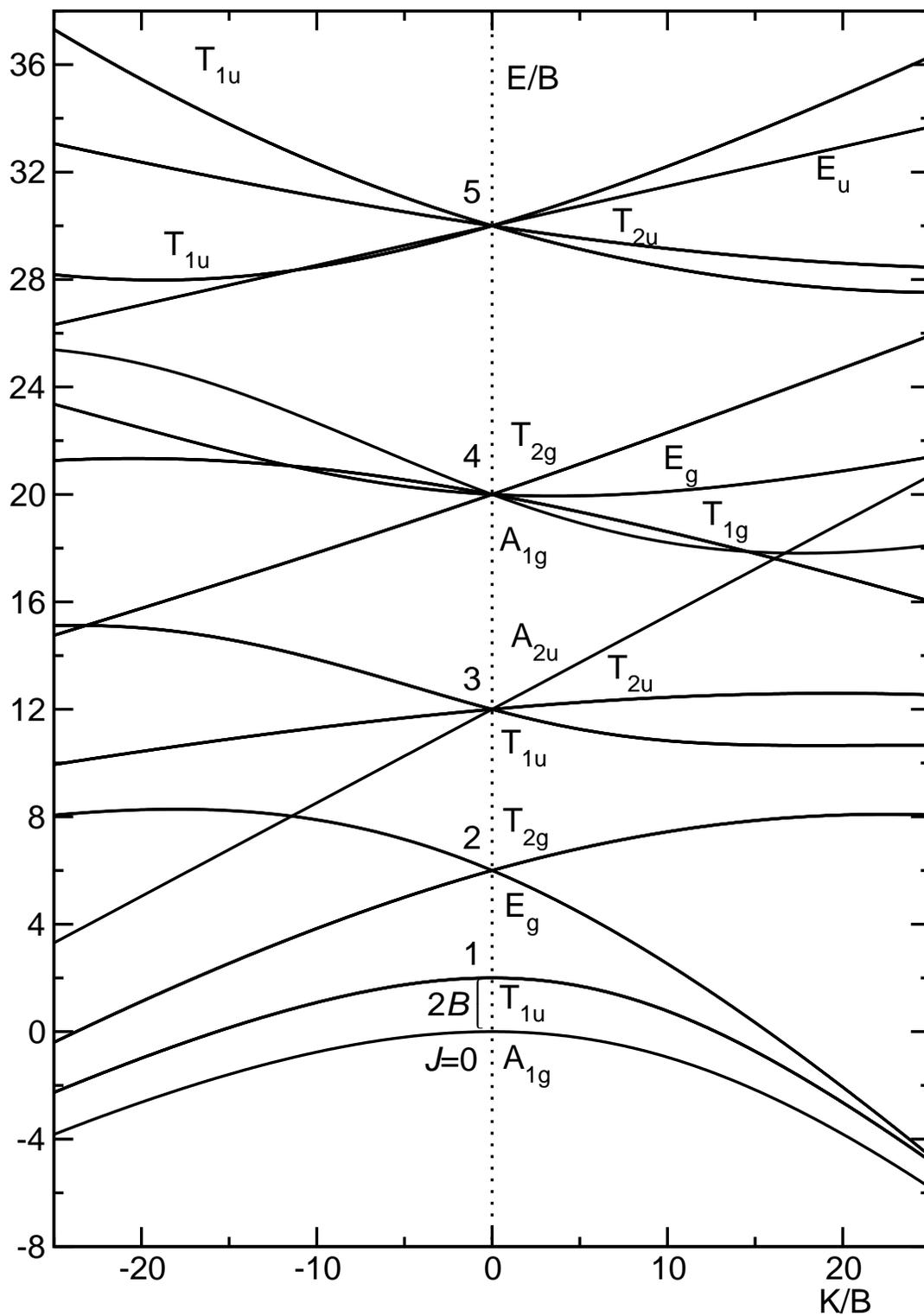


Abbildung 5.4: Die Aufspaltung der Rotationsniveaus eines linearen Moleküls in einer oktaedrischen Umgebung (fcc-Kristall) nach Devonshire [70]. Nachgerechnet vom Autor der vorliegenden Arbeit. Die Einheiten der Achsen sind im Text erklärt.

Kodotierung der Matrix mit Stickstoff werden neben der Stabilisierung einer hcp-Struktur auch ein Teil der HCl-Moleküle so stark gestört, daß sie keine Rotationsbewegung mehr durchführen können. Sie zeigen den eigentlich verbotenen $\Delta J = 0$ Übergang. Durch Vergleich zwischen Theorie und Experiment geben die Autoren für die Höhe der Rotationsbarriere Werte zwischen 280 cm^{-1} (für Neon) und 176 cm^{-1} (für Krypton) an.

Ein anderes Modell zur Beschreibung der Rotationsschwingungsspektren von HCl in Edelgasmatrizen stammt von Friedmann und Kimel [74, 75]. Hier wird angenommen, daß die Rotationsbewegung des HCl-Moleküls mit den lokalen Translationsbewegungen des Gitters koppelt. Damit wurden erstmals lokale Translationsmoden des Gitters (Phononen) als Kanal zur Schwingungsrelaxation erwogen. Grundlage dieser Annahme sind breite Banden (2943 , 2916 und 2855 cm^{-1} in Argon, Krypton und Xenon) in den IR-Absorptionsspektren von HCl/Rg-Matrizen von Katz [76], welche jenseits der höheren R-Übergänge beobachtet wurden. Sie wurden als eine Kombination eines Translations- mit einem Vibrations-Übergang ($v = 0 \rightarrow v = 1$ und $n \rightarrow n+1$) erklärt. Experimente im fernen Infrarot [77]¹⁰ bestätigen die Annahme, daß das HCl-Molekül nicht nur eine Schwingungs- und Rotationsbewegung, sondern auch eine Translationsverschiebung relativ zum Gitter erfahren kann. Diese ist an die Rotationsbewegung gekoppelt und darf deshalb bei der Erklärung der Schwingungsspektren nicht vernachlässigt werden. Friedmann und Kimel bemerkten bezüglich des von Flygare entwickelten Bildes eines *gehinderten Rotators*, daß dieses nicht die starke Temperaturabhängigkeit der Linienbreite zu erklären vermag.¹¹ Nur die Wechselwirkung der Rotations- mit der Gitterbewegung und der dadurch geöffnete Zerfallskanal für die Schwingungsrelaxation kann nach Meinung der Autoren die starke Linienverbreiterung befriedigend erklären.

Das von den Autoren entwickelte RTC-Modell (**R**otational **T**ranslational **C**oupling),¹² bei dem die Schrödingergleichung für das Rotations-Translations Problem

$$[H^0 + V(r, \Omega)]\psi = E^{\text{rot-trans}}\psi \quad (5.6)$$

für ein HCl-Molekül in einer symmetrischen Zelle gelöst wird, versucht ebenfalls die Matrixverschiebung zu erklären. Bei der Analyse des Einflusses der Edelgasmatrix auf die Schwingungs- und Rotationsbewegung des HCl-Moleküls wird hier erstmals zwischen Schwingungsverschiebung (d.h. die Beeinflussung der Lage der Schwingungsniveaus durch die Edelgasmatrix) und einer Rotationsverschiebung (d.h. die Veränderung des Abstandes zwischen den Rotationsniveaus, welcher sich im Abstand zwischen P(1) und R(0) ausdrückt) unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals von experimenteller Seite eine

¹⁰Hier können nur Rotationsübergänge beobachtet werden.

¹¹Die Linienbreite der IR-Banden wächst drastisch mit der Temperatur.

¹²Das ursprüngliche RTC-Modell wurde von der „Prigogine-Schule“ zur Erklärung von einigen Anomalien in isotropen Kondensaten entwickelt.

Trennung zwischen diesen beiden Einflüssen vorgenommen werden. Die Diskussion in Abschnitt 11.2.1 zeigt, daß diese Trennung notwendig ist. Leider stimmen die quantitativen Ergebnisse der RTC-Rechnungen nicht mit den heutigen experimentellen Ergebnissen bezüglich der Lage der R(0) und P(1)-Banden überein.¹³ Dies mag vor allem daran liegen, daß zur Berechnung die genaue Lage der Phononenbanden notwendig ist. Das RTC-Modell liefert jedoch einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Rotationsbewegung des HCl-Moleküls in seiner Matrixumgebung. Ein wesentlicher Aspekt des Modells ist die Annahme, daß das HCl-Molekül nicht um seinen Massenschwerpunkt, sondern um einen sogenannten Wechselwirkungsschwerpunkt¹⁴ rotiert. Dieses Bild hat in nachfolgenden Modellen Eingang gefunden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beweisen erstmals, daß das HCl-Molekül tatsächlich um einen Punkt rotiert, der nicht mit dem Massenschwerpunkt des Moleküls zusammenfällt.

1974 wurde von Beyeler [78] das Problem der gehinderten Rotationsbewegung erneut im Sinne des Ansatzes von Devonshire [70] aufgegriffen. Bereits Devonshire hat gezeigt, daß das Potential des in der Matrix isolierten Moleküls durch eine Linearkombination der Kugelflächenfunktionen mit A_{1g} -Symmetrie

$$V = Y_{A_{1g}}^0 + Y_{A_{1g}}^4 + Y_{A_{1g}}^6 + Y_{A_{1g}}^8 + Y_{A_{1g}}^{10} \quad (5.7)$$

beschrieben werden kann. Die Rechnungen von Devonshire berücksichtigen jedoch nur den ersten Term der Reihe, nämlich die $Y_{A_{1g}}^4$ -Kugelflächenfunktionen.¹⁵ Beyeler hat analoge Rechnungen zu Devonshire durchgeführt, dabei aber zusätzlich die $Y_{A_{1g}}^6$ -Kugelflächenfunktionen berücksichtigt. Die neusten Rechnungen von Schmidt [4] zeigen, daß das Potential des HCl-Moleküls auf seinem Substitutionsplatz durch die $Y_{A_{1g}}^6$ -Kugelflächenfunktionen dominiert wird. Leider sind die Ergebnisse von Beyeler in einer Weise dargestellt, die einen Vergleich mit dem Experiment nur schwer erlauben. Ferner sind die Kugelflächenfunktionen, welche Devonshire und Beyeler benutzt haben, nicht normiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die Rechnungen von Beyeler unter Benutzung der normierten Basisfunktionen von Schmidt wiederholt. Die Ergebnisse, welche in Abschnitt 11.3.2 diskutiert werden, erlauben es, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen in sehr guter Weise zu erklären.

¹³Die damaligen experimentellen Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem Modell.

¹⁴In der angelsächsischen Literatur wird in diesem Zusammenhang von dem *center of interaction* oder c.i. gesprochen.

¹⁵Der erste Term $Y_{A_{1g}}^0$ der Reihe 5.7 ist eine Konstante.