

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.

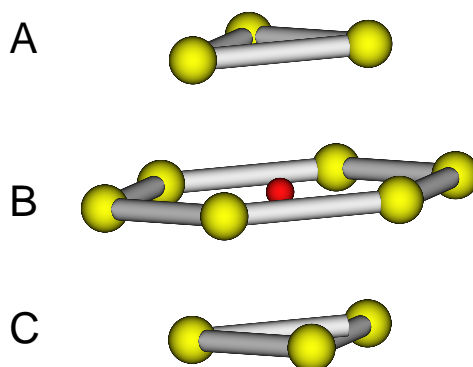


Abbildung 2.1: Ausschnitt aus der fcc-Struktur

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 Doppelserie 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.