

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

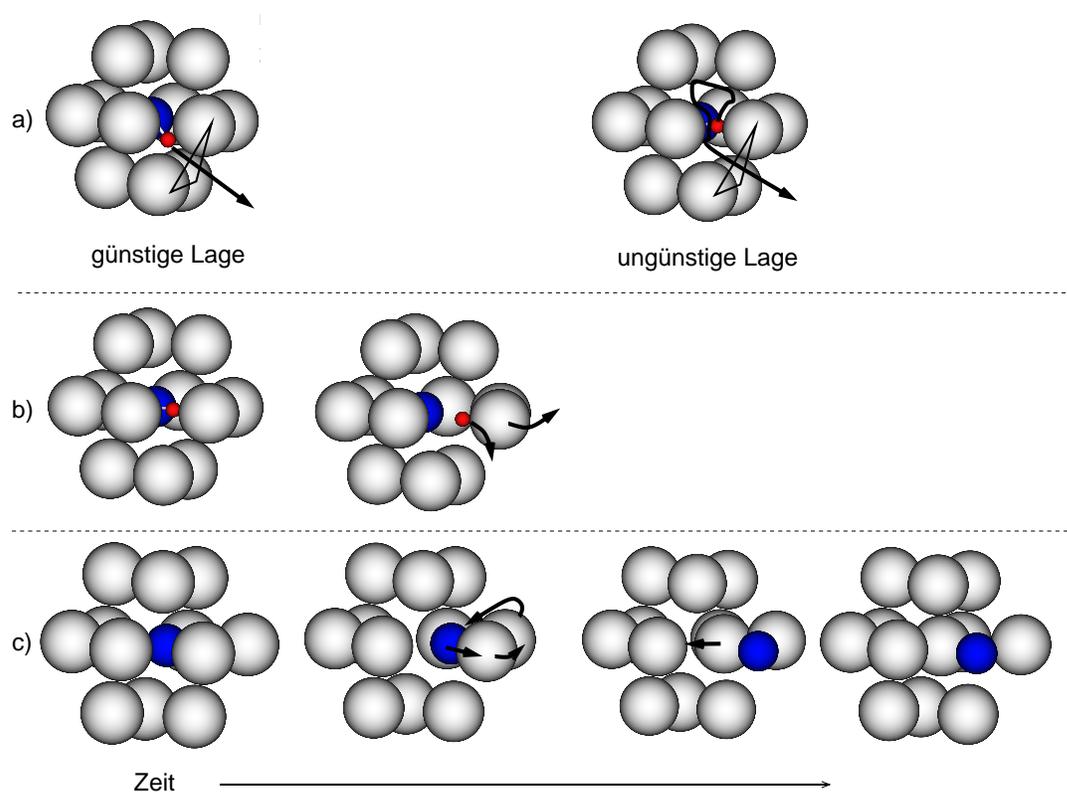


Abbildung 3.1: Verschiedene Arten des Käftgaustritts. In Abbildung a) sind die beiden Austrittsmechanismen für das leichtere Fragment eines zweiatomigen Moleküls gezeigt. Je nach der Ausgangsorientierung kommt es zu einem direkten (linke Abbildung) oder verzögerten (rechte Abbildung) Austritt. b) Hat 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: $2J + 1$

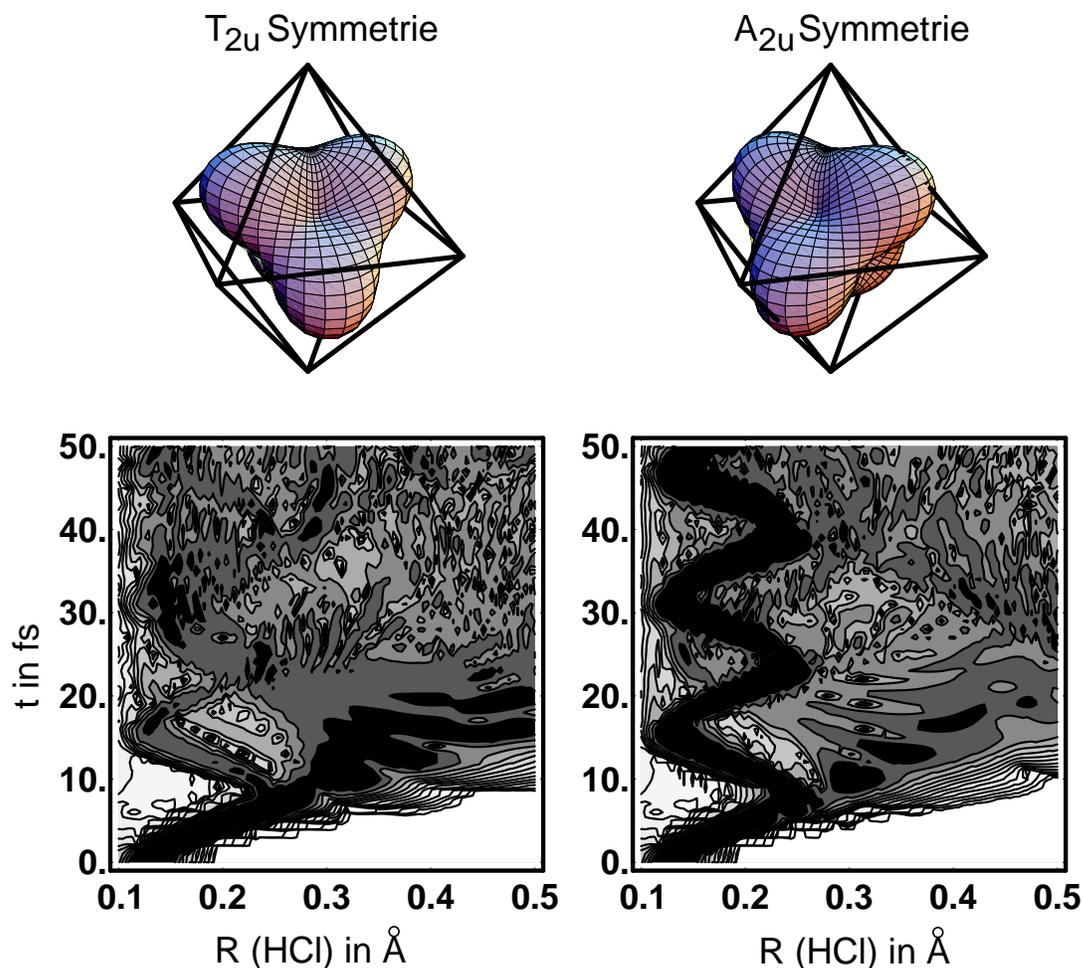


Abbildung 3.2: Obere Spalte: Aussehen der Rotationswellenfunktion von HCl in Argon für den $J=3$ -Rotationszustand. Linke Seite: T_{2u} -Symmetrie; rechte Seite: A_{2u} -Symmetrie; untere Spalte: Wellenpaketdynamik nach Anregung aus diesen Niveaus in den ersten repulsiven $A^1\Pi$ -Zustand nach Rechnungen 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-

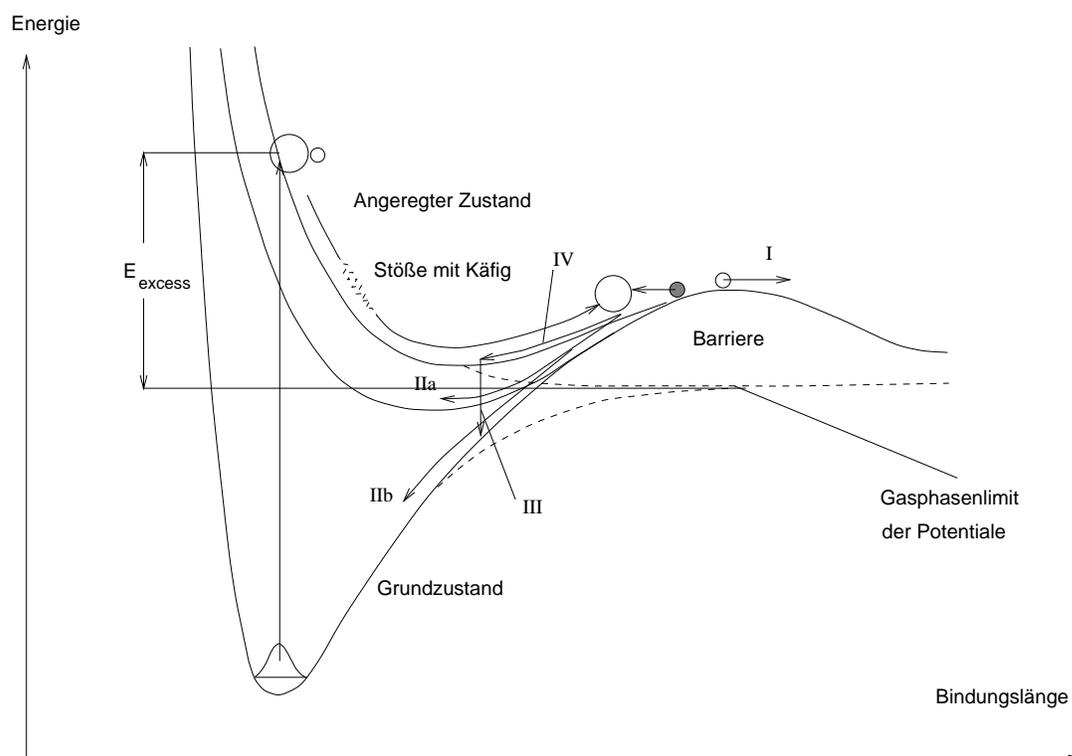


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Photodissoziation in der Matrix nach [34] mit den möglichen Kanälen (I - IV) der Relaxation im elektronisch angeregten Zustand.

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).

