

# 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 Abgangsgruppen<sup>1</sup> 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

---

<sup>1</sup>In 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-Niveau<sup>2</sup> 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 Dishoek [42] behandelt. Die MRCI-Rechnungen<sup>3</sup> [35],

<sup>2</sup>Die DIM-Methode sowie deren DIIS-Erweiterung wird im Abschnitt 11.3.1 beschrieben.

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

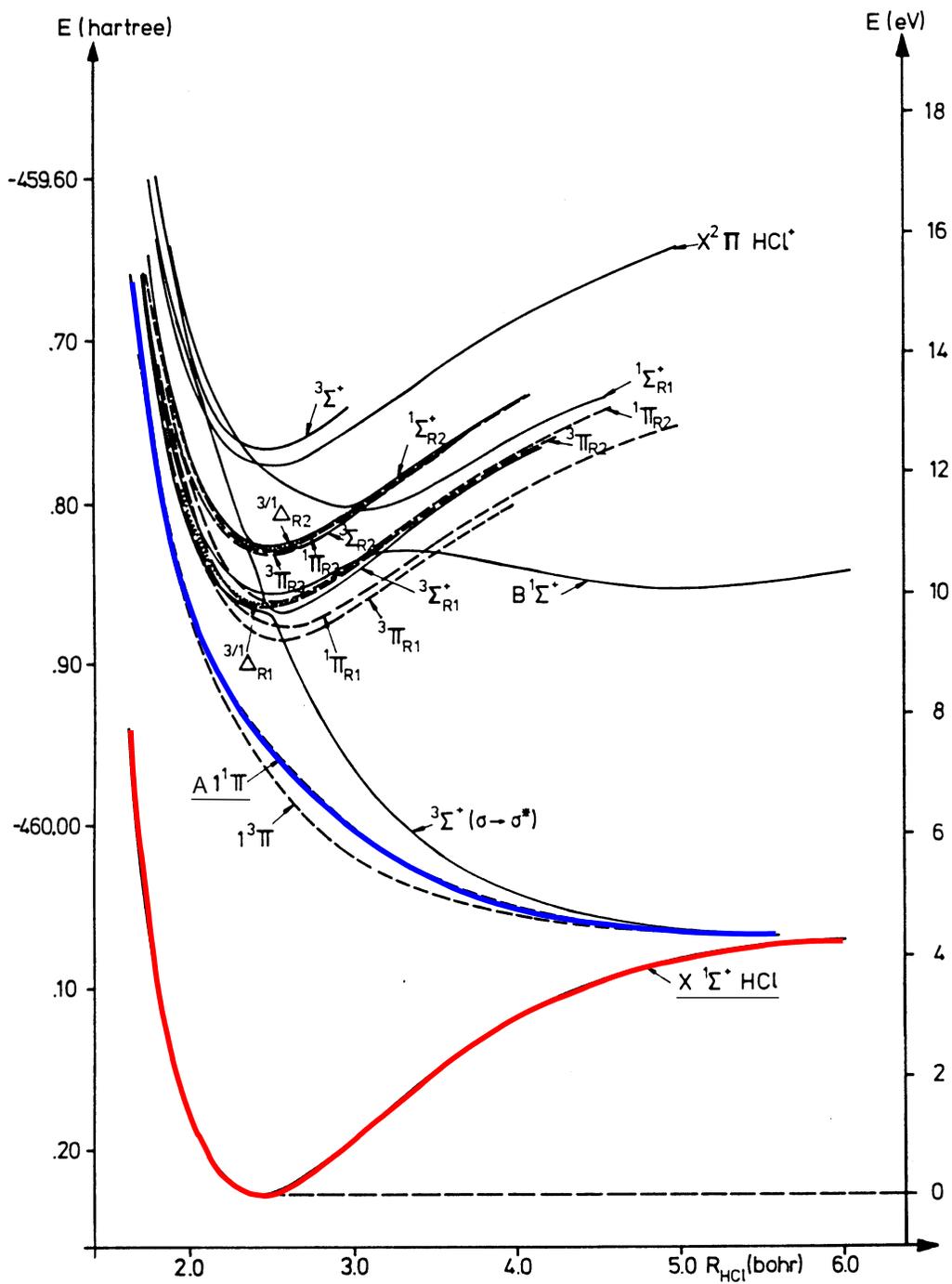


Abbildung 4.1: Graphische Darstellung der Rechenergebnisse von Bettendorf und Peyerimhoff. Entnommen aus [35].

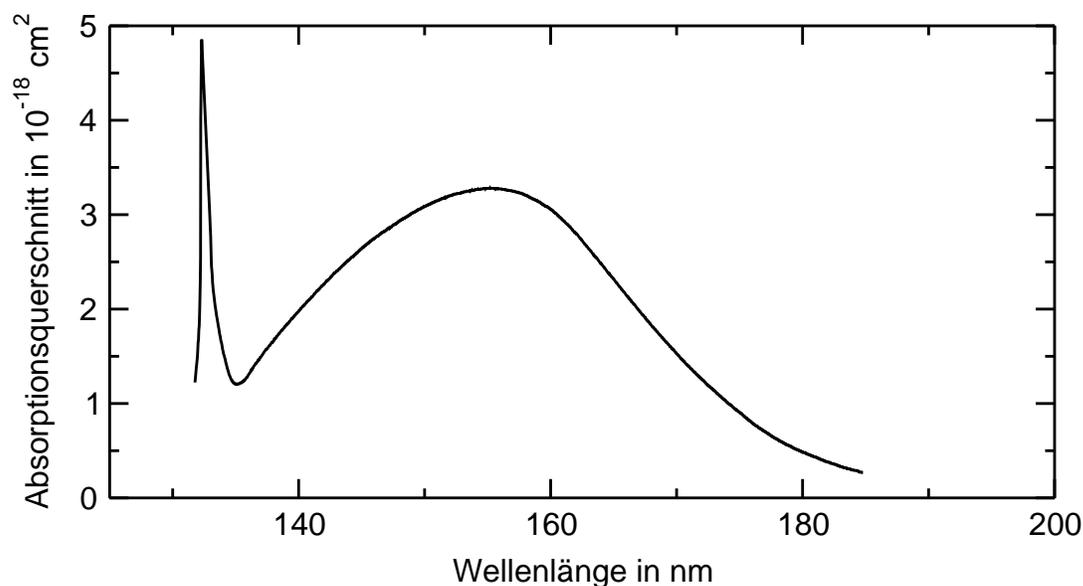
	ab-initio-Rechnungen <sup>a</sup>	Experimenteller Wert <sup>b</sup>
$R_e$ in Å	1.282	1.2745
$B_0$ in $\text{cm}^{-1}$	10.46	10.59
$\omega$ in $\text{cm}^{-1}$	2961	2990.95
$D_e$ in eV	4.34	4.62

<sup>a</sup>Nach Bettendorf [35]

<sup>b</sup>Nach 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.<sup>4</sup> In der

<sup>4</sup>Dieser 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.<sup>5</sup> 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-

<sup>5</sup>Durch 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

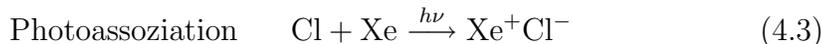
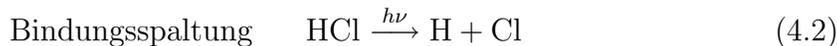
Die Rechnungen von Gerber [44, 45] behandeln die Photodissoziation von HCl in Gegenwart von nur einem Edelgasatom. Sie sagen voraus, daß schon ein dem HCl-Molekül benachbartes Argonatom einen deutlichen Einfluß auf das Dissoziationsverhalten des Moleküls haben sollte. Nach den quantenmechanischen Rechnungen (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 Exziplezuzustand<sup>6</sup> gebildet wird (Gleichung 4.3). Dieser kann unter Energiegewinn ein zweites Xenonatom aufnehmen und Xe<sub>2</sub>Cl bilden (Gleichung 4.4). Ersetzt man HCl durch Cl<sub>2</sub>, 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 Cl<sub>2</sub> 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].<sup>7</sup>

Der Grundzustand (in Abbildung 4.4 als X<sub>1/2</sub> 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<sup>-1</sup> tief ist, gekennzeichnet. Dieser und der erste angeregte A-Zustand sind kovalente Zustände, da kein nennenswerter Ladungstransfer zwischen den Fragmenten (Xe und Cl) stattfindet.

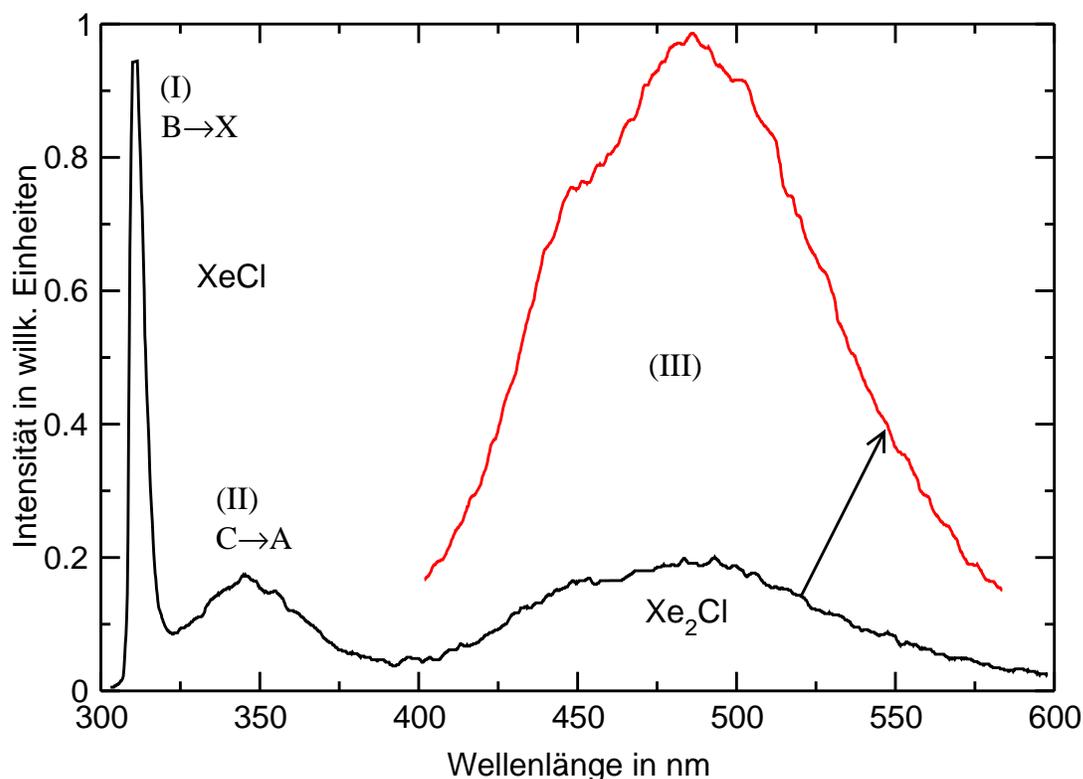
Demgegenüber bezeichnet man die angeregten Zustände B und C als Ladungstransfer-Zustände.<sup>8</sup> Diese kennzeichnet einen Übertrag von negativer Ladung des Edelgases Xenon auf das elektronegative Halogenfragment. Aufgrund der Auswahlregeln sind im allgemeinen die Übergänge B → X und C → A in Emission, 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.<sup>9</sup> 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<sup>-1</sup>) ist nicht durch einen Übergang zwischen Zuständen von XeCl erklärbar, sondern wird nach Huestis und Marowsky [50] dem strahlenden Zerfall der dreiatomigen Spezies Xe<sub>2</sub>Cl zugeschrieben. Abbildung 4.5 stellt die untersten Zustände von Xe<sub>2</sub>Cl nach den Rechnungen von George und Last [49] dar. Die breite, oben genannte Emission bei 480 nm, wird der strahlenden Relaxation aus dem angeregten 4<sup>2</sup>Γ-Zustand in den 1<sup>2</sup>Γ-Grundzustand zugeschrieben (Pfeil in der Abbildung 4.5). Die unteren 1<sup>2</sup>Γ- und 2<sup>2</sup>Γ-Zustände

<sup>6</sup>Als **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.

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

<sup>8</sup>In der angelsächsischen Literatur auch mit *Charge-Transfer-Zustände* bezeichnet.

<sup>9</sup>Der X-Grundzustand von XeCl besitzt ein schwaches Minimum das 280 cm<sup>-1</sup>tief ist.



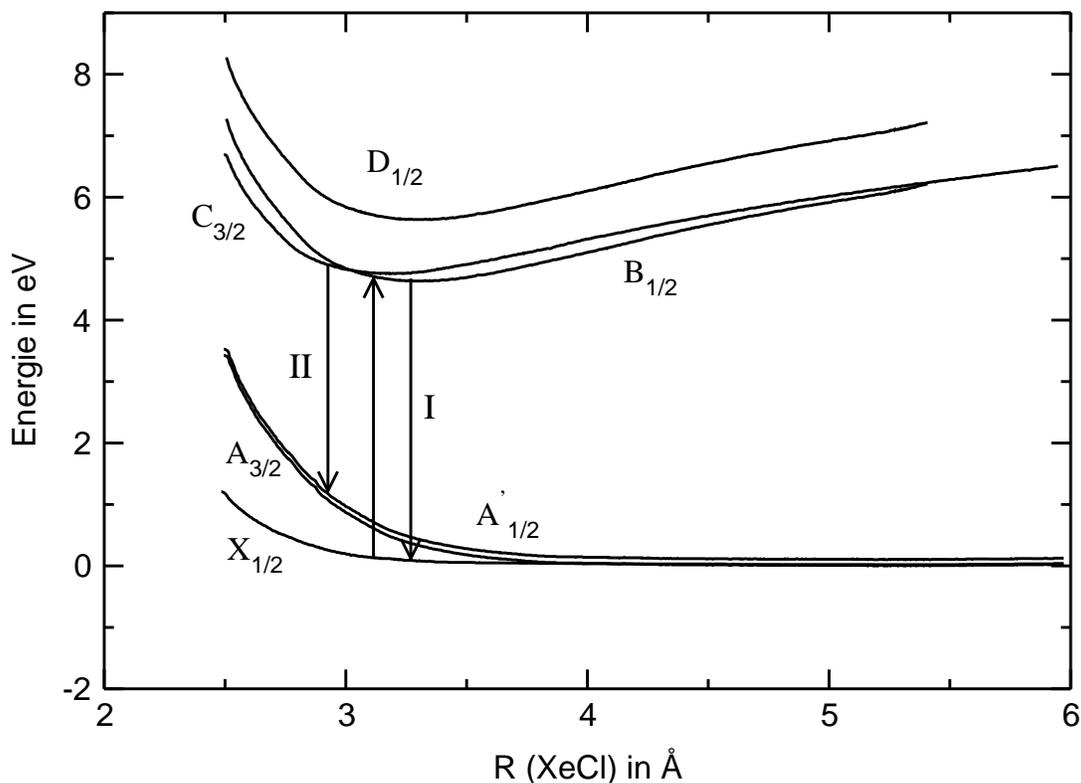
**Abbildung 4.3:** Spektrum einer Cl<sub>2</sub>/Xenon Gasmischung. Die beiden linken Banden (I und II) sind dem strahlenden Zerfall von XeCl, die rechte breite Bande III dem Zerfall von Xe<sub>2</sub>Cl zuzuordnen. Entnommen aus [15].

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<sub>2</sub> bzw. HCl in der Gasphase in Gegenwart von Xenonatomen, bei der die Exziple XeCl und Xe<sub>2</sub>Cl 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<sub>2</sub> [7], ICl [8] und Br<sub>2</sub> [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,<sup>10</sup> 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 Cl<sub>2</sub> 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

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

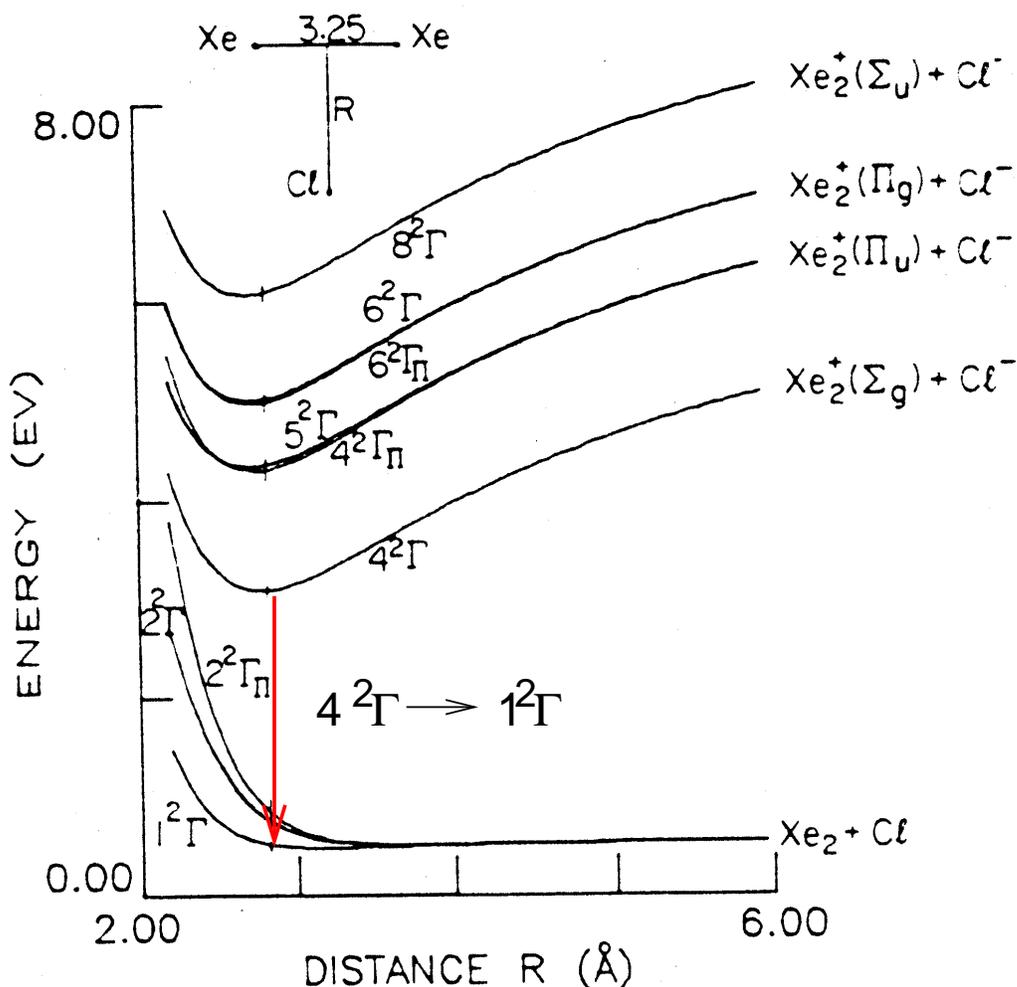
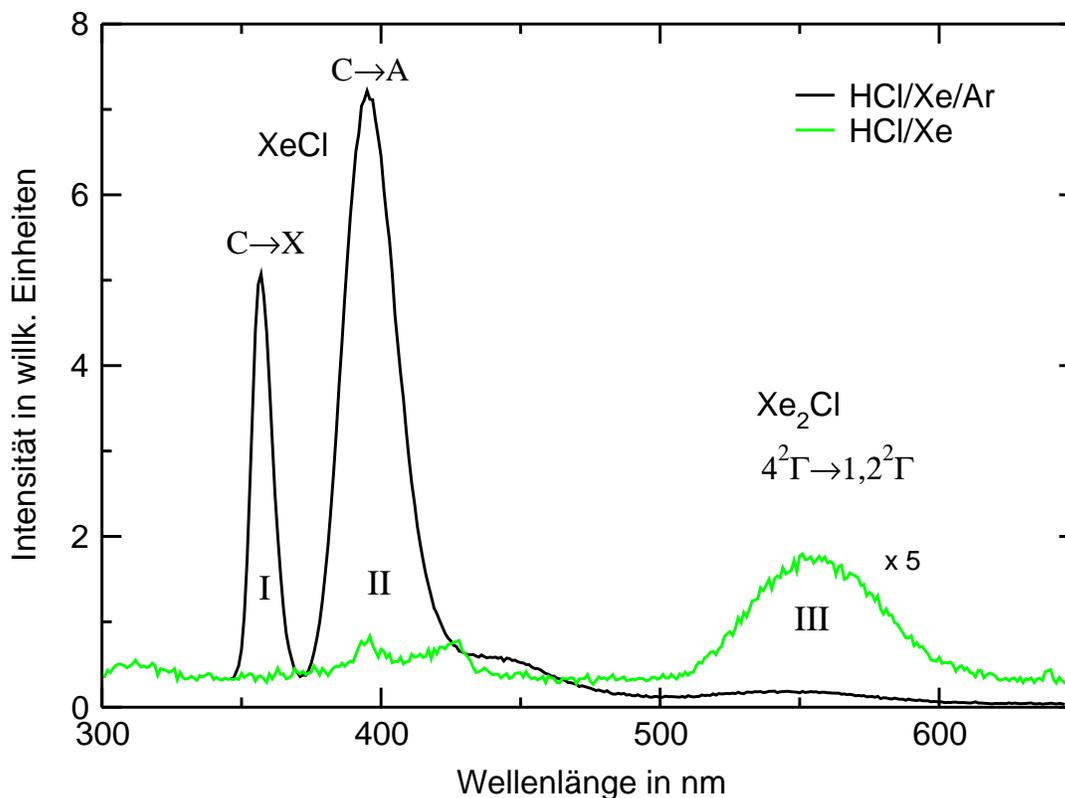


Abbildung 4.5: Potentialflächen für Xe<sub>2</sub>Cl nach den Rechnungen von George und Last [49].

Abbildung 4.3 dem C → X- (Bande I) und dem C → A-Übergang (Bande II) von XeCl und der Xe<sub>2</sub>Cl-Emission (Bande III) zugeordnet [15].

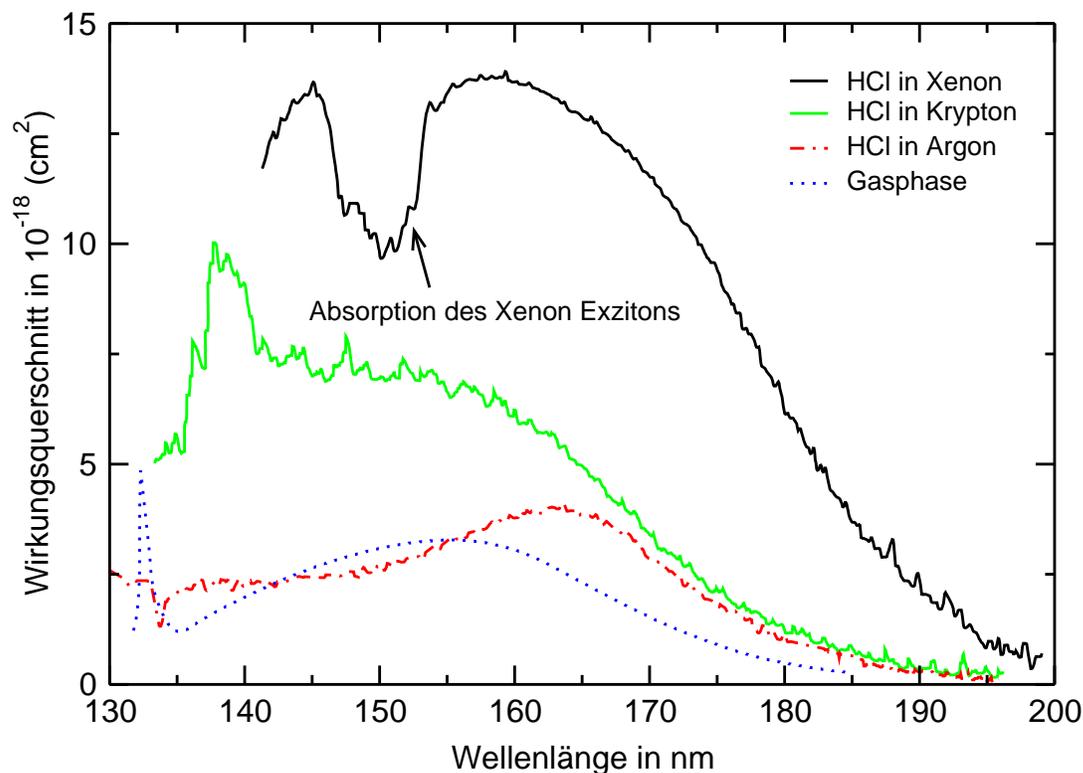
Ein anderes Bild bezüglich des Einsatzes der Dissoziation von HCl ergibt sich bei Bestrahlung dieser Matrizen mit monochromatischer Synchrotronstrahlung (SR). Die Messungen von Gödderz [27] zeigen, daß in diesem Fall die Photodissoziation von HCl erst ab Wellenlängen um 200 nm einsetzt. Die Abbildung 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.<sup>11</sup> 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  $\approx 0.36$  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  $\approx 0.3$  eV (Krypton) beziehungsweise  $\approx 0.08$  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.

<sup>11</sup>In 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 Xe<sub>2</sub>Cl-Exziplexe von den Autoren untersucht werden konnte (Abschnitt 4.5). Die Abschnitte 4.7 – 4.9 befassen sich genauer mit den Exziplepen XeCl und Xe<sub>2</sub>Cl und deren Bildung.

## 4.5 Mechanismen der Zwei-Photonen-HCl/Cl<sub>2</sub> Photodissoziation in Xenonmatrizen

Die Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen liefert nach Apkarian und Fajardo (AF)<sup>12</sup> nur eine einzige Emission bei 573 nm (Bande III in der Abbildung 4.6). In den ternären Systemen HCl(Cl<sub>2</sub>)/Xe/Ar und HCl(Cl<sub>2</sub>)/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.<sup>13</sup> 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



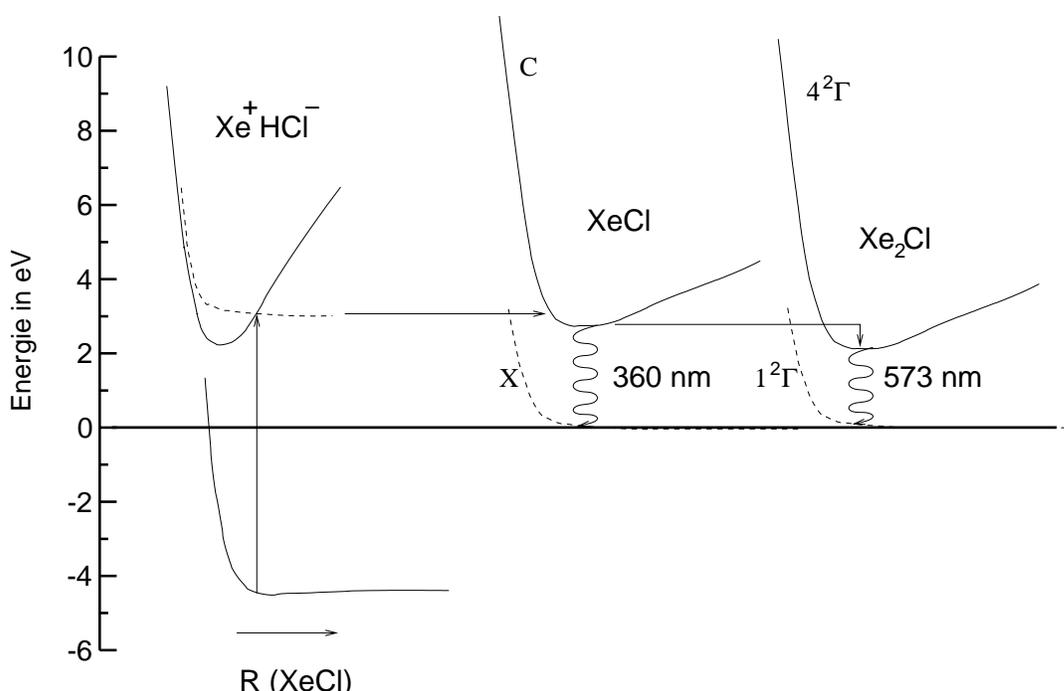
Die kinetischen Studien zeigen eindeutig, daß die Dissoziation von HCl in Xenon bzw. xenonhaltigen Matrizen, wie in Schema II oder III über einen Zwei-Photonen-Prozeß abläuft. Dies erklärt die im vorherigen Abschnitt 4.4 vorgestellte Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Dissoziationsstudien mittels Laserlicht und SR. Die in Elektronenspeicherringen erzeugte Synchrotronstrahlung besitzt eine recht geringe Photonendichte (typischerweise 10<sup>13</sup>/(cm<sup>2</sup> · 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

<sup>12</sup>Die Autoren werden in der Zukunft in der abgekürzten Form AF bezeichnet.

<sup>13</sup>Cl<sub>2</sub>-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.<sup>14</sup>

AF schließen daraus, daß die Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen<sup>15</sup> 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  $\text{Xe}^+\text{HCl}^-$  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  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  vollendet die Sequenz (Gleichung 4.6c). Der angeregte  $4^2\Gamma$ -Zustand in dem der  $\text{Xe}_2\text{Cl}$ -Exziplek entsteht, zerfällt dann unter Emission von Licht der Wellenlänge von 573 nm.

<sup>14</sup>Das 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.

<sup>15</sup>Bei  $\text{Cl}_2$  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 Xe<sub>2</sub>Cl 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 Xe<sub>2</sub>Cl verbunden ist, sind auch deren Potentialflächen zu berücksichtigen. In den Abschnitten 4.7 und 4.8 wird die Spektroskopie der Spezies XeCl und Xe<sub>2</sub>Cl 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-Methode<sup>16</sup> 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-

---

<sup>16</sup>Diatomics 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 Xe<sub>2</sub>Cl, 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<sup>-1</sup> läßt es zu, daß sich deren relative energetische Reihenfolge umkehrt.<sup>17</sup> 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  $\Delta E$  folgendermaßen:

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

<sup>17</sup>Unterschiedliche elektronische Zustände können verschieden stark mit ihrer Umgebung wechselwirken.

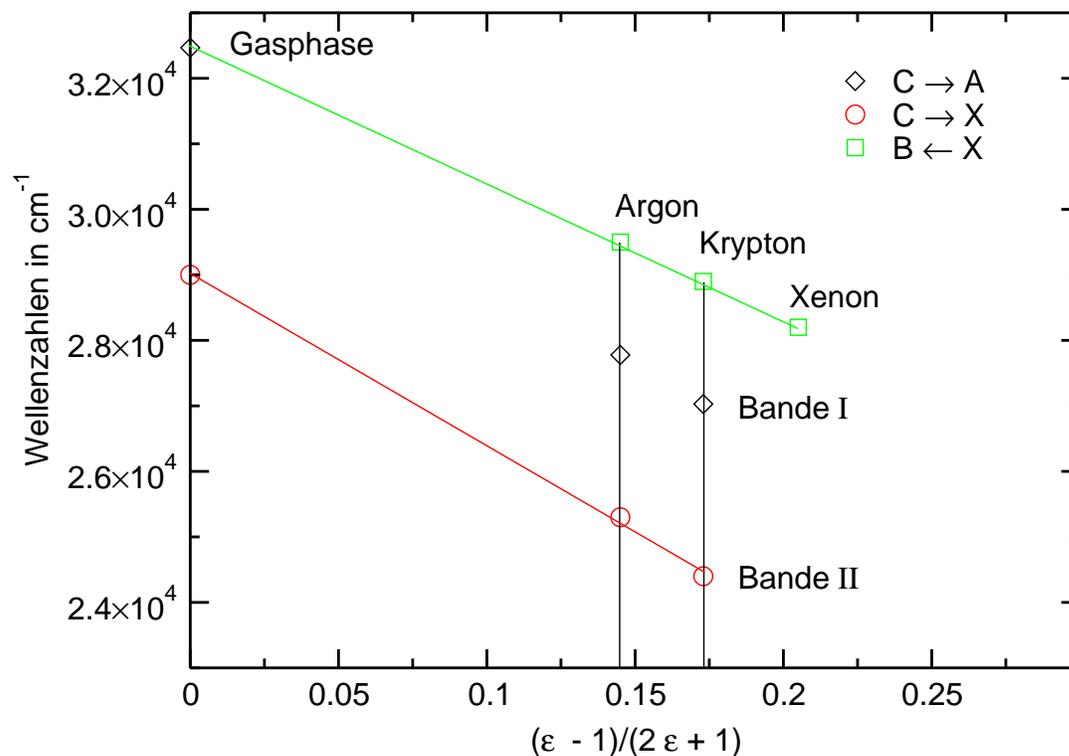
Übergang	Gasphase	Argon- matrix	Krypton- matrix	Xenon- matrix
Bande I: C → X				
Emission (nm)	308	360	370	<sup>a</sup>
Linienbreite (cm <sup>-1</sup> )		800	800	
Lebensdauer		75 ± 5	60 ± 5	
Bande II: C → A    B → A <sup>b</sup>				
Emission (nm)	345	395	410	<sup>a</sup>
Linienbreite (cm <sup>-1</sup>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

<sup>a</sup>bisher noch nicht nachgewiesen

<sup>b</sup>Andere 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].

$\Delta E$  wird aus der Dielektrizitätskonstante des Mediums  $\epsilon$ , 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  $\mu^2$  das Dipolmoment des angeregten Zustandes ersetzt werden. Die für die Banden I und II experimentell bestimmten  $\Delta E$ -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  $\Delta E$ -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  $800 \text{ cm}^{-1}$  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 Xe<sub>2</sub>Cl eine Betrachtung im Sinne eines Solvatationsvorgangs nicht möglich. Dies zeigt sich an der vom binären XeCl abweichenden Spektroskopie von Xe<sub>2</sub>Cl. In dem nächsten Abschnitt 4.8 werden deshalb zunächst die Emissionsspektren von Xe<sub>2</sub>Cl diskutiert. Bei dem Vergleich der Anregungsspektren der beiden Spezies im Abschnitt 4.9 äußert sich der unterschiedliche Charakter von XeCl und Xe<sub>2</sub>Cl.

## 4.8 Emissionsspektren von Xe<sub>2</sub>Cl

Das Potentialschema von Xe<sub>2</sub>Cl 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 Xe<sub>2</sub>Cl zugeordnet. Konzentrationsstudien in den Systemen HCl/Xe/Ar und HCl/Xe/Kr (Variation der Xe-Konzentration) zeigen, daß der dreiatomige Ex-

ziplex Xe<sub>2</sub>Cl für die Bande verantwortlich ist.<sup>18</sup> Außerdem konnten AF [15] mit Hilfe einer Simulationsrechnung<sup>19</sup> 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 4<sup>2</sup>Γ Zustandes bestimmt wird, nahmen AF eine Schwingungsrelaxation über Phononen an.<sup>20</sup> 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 <sup>2</sup> Γ → 1,2 <sup>2</sup> Γ				
Emission (nm)	480	573	573	573
Linienbreite (cm <sup>-1</sup> )	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 Xe<sub>2</sub>Cl 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 Cl<sub>2</sub> 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.<sup>21</sup> 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.

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

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

<sup>20</sup>Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation konnte nur erreicht werden, wenn ein schwingungsmäßig relaxierter 4<sup>2</sup>Γ-Zustand angenommen wurde.

<sup>21</sup>Bei 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  $\approx 225$  ns (vgl. Tabelle 4.4) unabhängig von der Trägermatrix ist. Nur der strahlende Zerfall von  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  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  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  (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  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  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  $\text{Xe}_2^+$  Bildung. Nach Rechnungen von [56] und [57] besitzt die  $\text{Xe}_2^+$ -Einheit eine um  $\approx 1$  eV geringere Energie als  $\text{Xe}_2$ . Damit ist eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes um 1 Å auf 3.17 Å verbunden.  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  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 Kristallabstand<sup>22</sup> 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  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  im angeregten  $4^2\Gamma$ -Zustand mit einem sich in der Käfigmitte befindenden Cl-Atom verglichen. Die dreieckige Struktur von  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  ist deutlich erkennbar.<sup>23</sup>

## 4.9 Anregungsspektren von $\text{Xe}_2\text{Cl}$ und XeCl

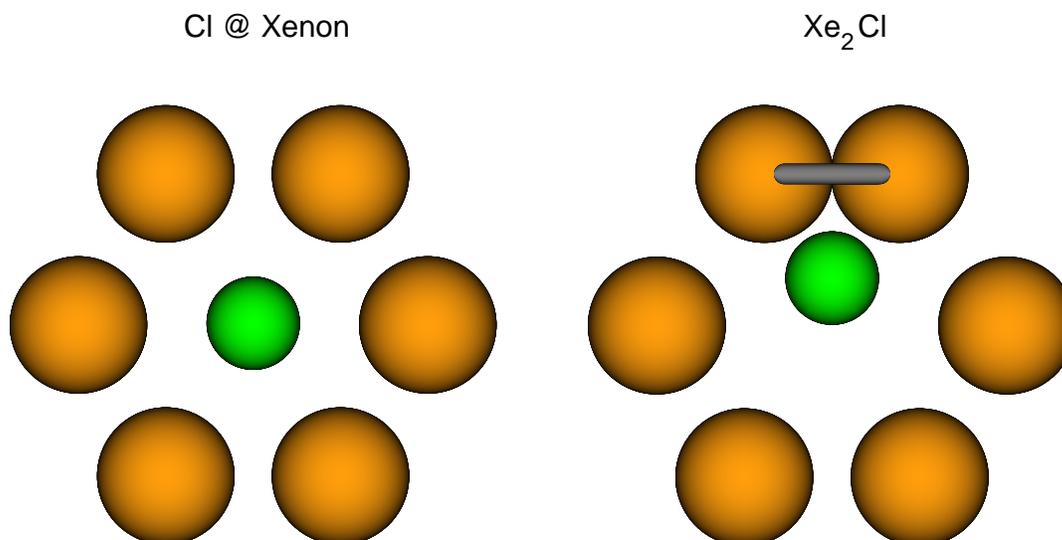
Die in diesem Abschnitt diskutierten Anregungsspektren geben Auskunft über die Bildung von XeCl und  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  und sind damit wichtig für das Verständnis des Vorgangs des Ladungstransfers.

In der Abbildung 4.11 sind die Anregungsspektren von  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  und XeCl dargestellt. Das Anregungsspektrum von XeCl besteht nur aus einer einzigen Linie.<sup>24</sup>

<sup>22</sup>4.34 Å, vgl. Tabelle 2.1.

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

<sup>24</sup>In 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.



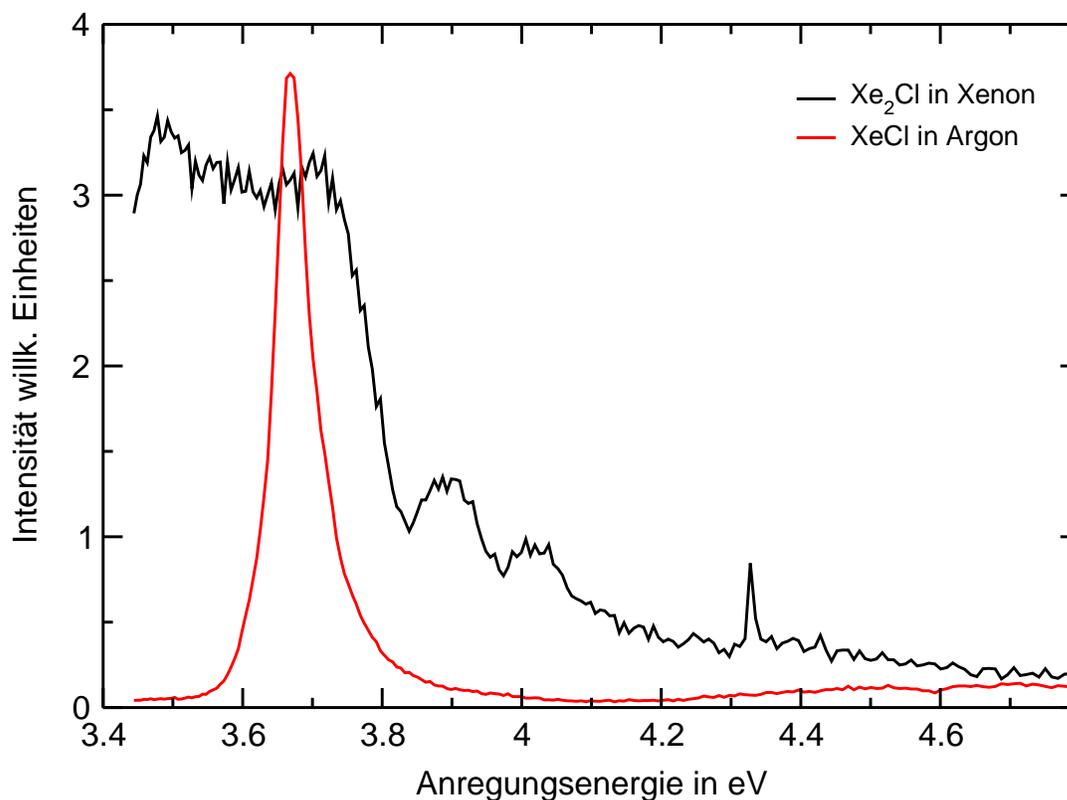
**Abbildung 4.10:** Die Anordnung des Cl-Fragments (kleinere Kugel) in seiner hexagonalen Xenonumgebung im Grundzustand (links) und im angeregten  $4^2\Gamma$ -Zustand (rechts).

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 Xe<sub>2</sub>Cl 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.<sup>25</sup> 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,

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

<sup>25</sup>Das Modell von Gabriel und v. Grünberg wird im Anhang A.3.4 vorgestellt.



**Abbildung 4.11:** Eigene Anregungsspektren von  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  in  $\text{HCl}/\text{Xenon}$ matrizen und  $\text{XeCl}$  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,<sup>26</sup> ermöglicht die Berechnung der Energien  $E_\lambda$  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  $\text{Xe}_2\text{Cl}$ -Spezies beobachtet.

Als wesentlicher Punkt gilt es daher festzuhalten, daß der Prozeß des Ladungstransfers bei den beiden Spezies  $\text{XeCl}$  und  $\text{Xe}_2\text{Cl}$  unterschiedlich abläuft.

<sup>26</sup>Für 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.

