

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.

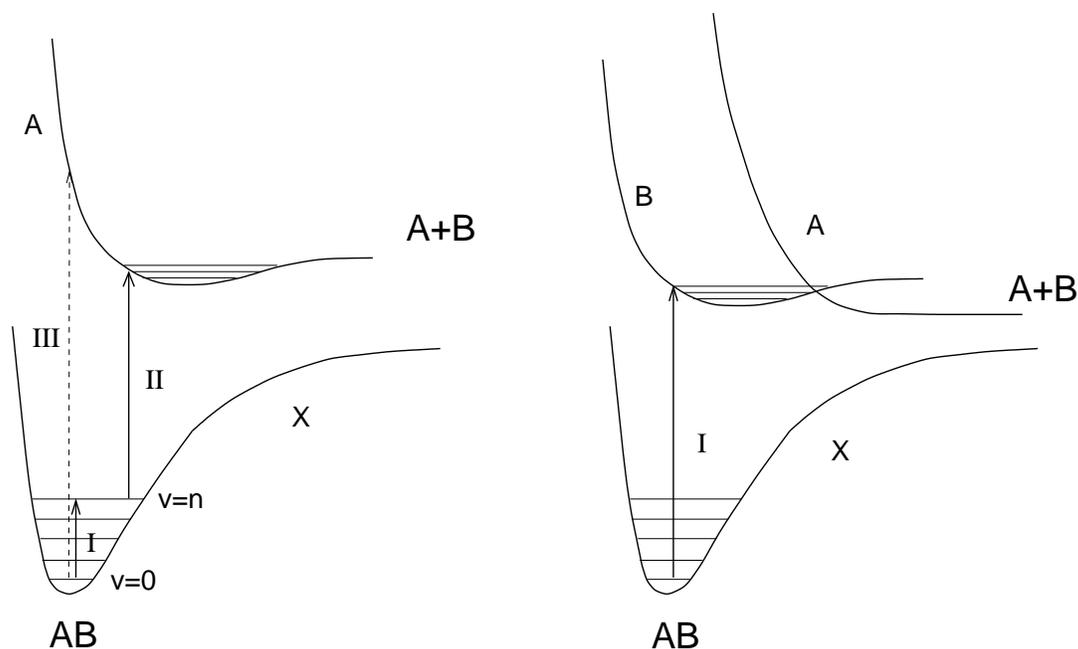


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der beiden Möglichkeiten einer selektiven Photodissoziation. Linke Graphik: eine Zwei-Stufen-Anregung; rechte Graphik: selektive Prädissoziation. I, II stellen die Teilschritte der Anregung dar.

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 $v = 0$.

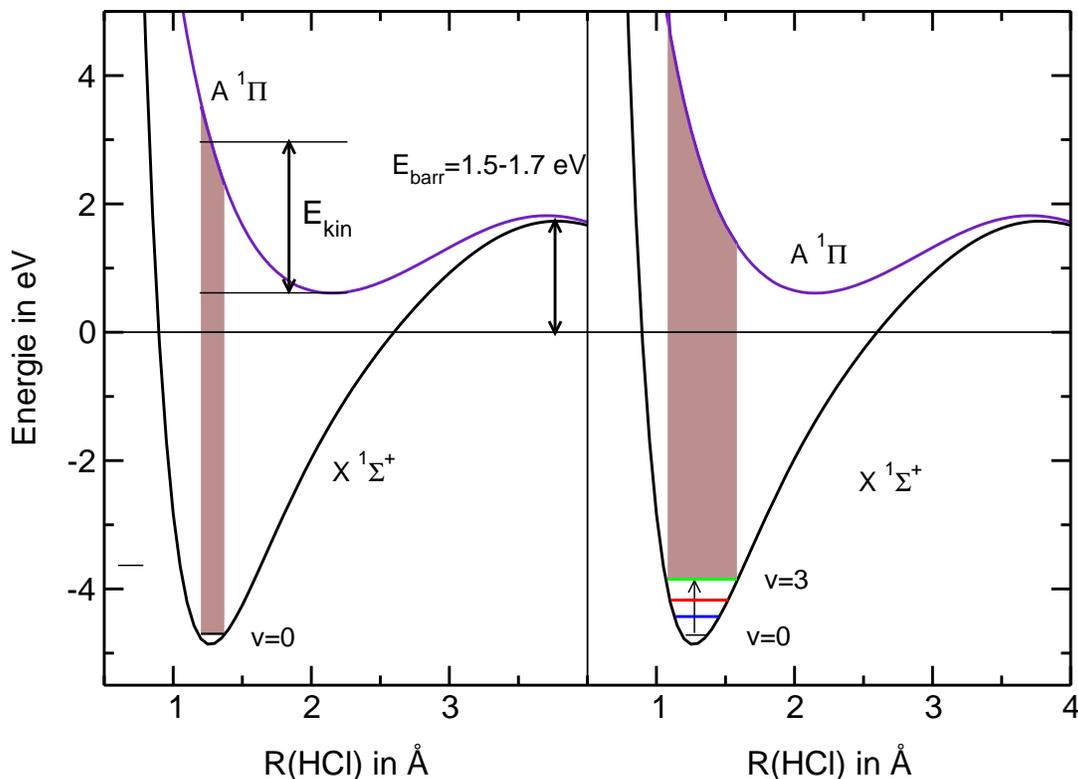


Abbildung 5.2: HCl in Xenon: DIM-Potentialflächen der beiden untersten Zustände. Der Verlauf eines einstufigen Dissoziationsprozesses (links), im Vergleich mit dem Vorgehen bei einer Zwei-Stufen-Photodissoziation (rechts).

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 Dissoziations-effizienzen (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 Edelgasmatrixen 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 Xenonmatrixen (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.

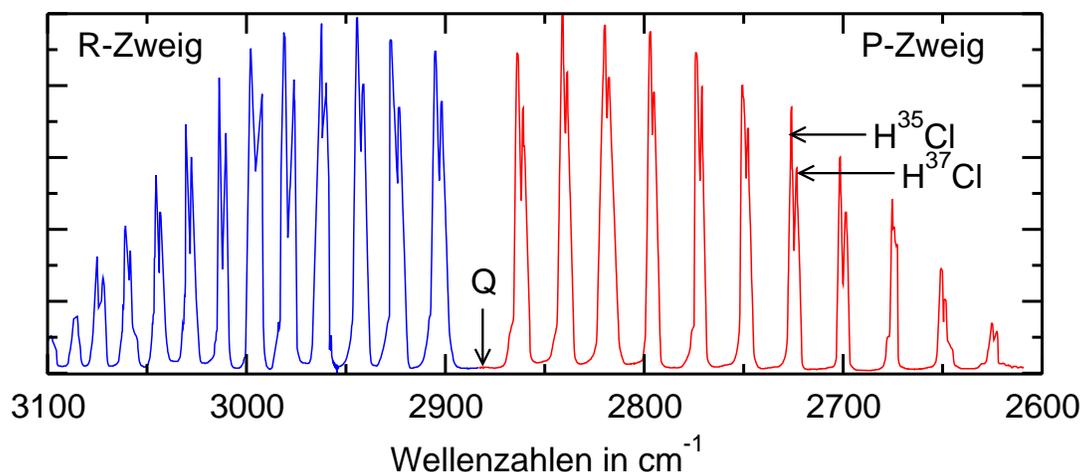


Abbildung 5.3: Absorptionsspektrum des Schwingungsgrundtons von HCl in der Gasphase nach [67].

($J=0$ 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 Doublettsstruktur sind die unterschiedlichen Massen der beiden Cl-Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl, die in einem natürlichen Verhältnis von etwa 3:1 vorkommen. Dies zeigt sich in dem konstanten relativen Intensitätsverhältnis der beiden Peaks eines Doubletts, 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 Bandendoubletts 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 Punkt 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.

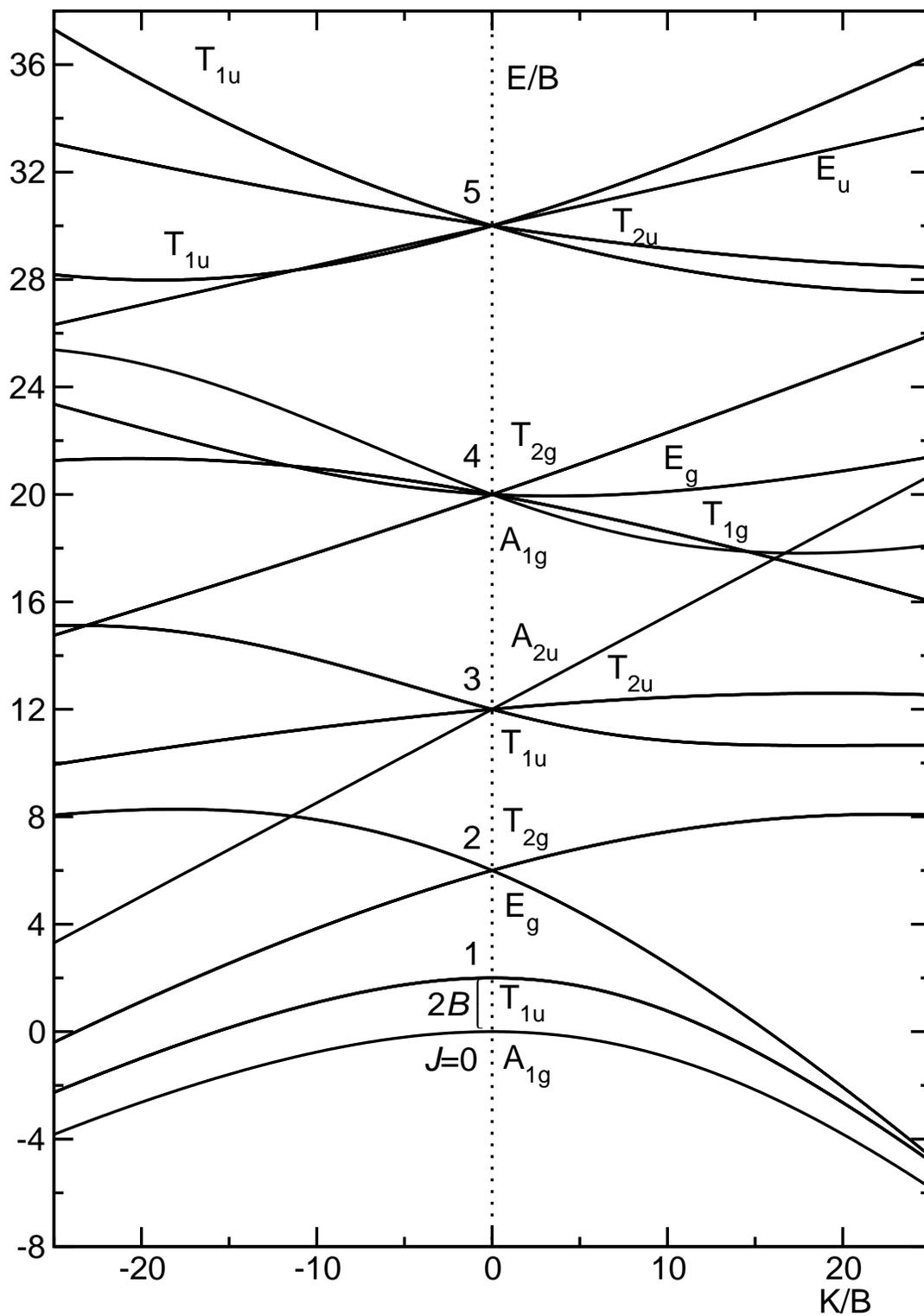


Abbildung 5.4: Die Aufspaltung der Rotationsniveaus eines linearen Moleküls in einer oktaedrischen Umgebung (fcc-Kristall) nach Devonshire [70]. Nachgerechnet vom Autor der vorliegenden Arbeit. Die Einheiten der Achsen sind im Text erklärt.

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.