

Teil III

Ergebnisse der Studien mit Synchrotronstrahlung

Kapitel 8

Motivation und Konzeption der Messungen bei Bessy I

Im Abschnitt 4.4 sind die wichtigsten Ergebnisse zur Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen bis zum Jahr 1995 zusammengefaßt. Trotz der großen Anzahl an Untersuchungen konnten bisher noch nicht die wesentlichen Beiträge beim Dissoziationsvorgang geklärt werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die beiden im Abschnitt 4.4 diskutierten Dissoziationsprozesse¹ bisher noch nicht in einem einheitlichen Bild dargestellt wurden.

Der laserinitiierte Harpooning-Prozeß läuft im Bereich von 360 bis 200 nm als Zwei-Photonen-Reaktion ab. Die Experimente mit SR von Gödderz zeigen dagegen, daß die Absorption des HCl-Moleküls in Xenonmatrizen erst ab einer Wellenlänge von 205 nm einsetzt. Es ist deshalb zu erwarten, daß im Wellenlängenbereich zwischen 205 und 160 nm die HCl-Photodissoziation über mindestens zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft.

In der Abbildung 8.1 sind die beiden Reaktionsschemata der Dissoziation einander gegenübergestellt. Beim Harpooning-Mechanismus (rechtes Schema) vollzieht sich die Dissoziation über eine Zwei-Photonen-Anregung in den XeCl-Exziplektzustand. Der strahlende Zerfall dieser Spezies kann als Nachweis der Reaktion genutzt werden. Bei der Dissoziation mittels SR ($\lambda < 200$ nm) sind die Dissoziation und der Fragmentnachweis zwei getrennte Prozesse, die nacheinander erfolgen. Obgleich beide Mechanismen bereits ausgiebig studiert wurden, konnten zentrale Fragen innerhalb beider Schemata bisher noch nicht geklärt werden. Umstritten ist vor allem der Mechanismus des Käfigaustritts des Wasserstoffatoms. Nach Apkarian und Fajardo [15] ist die Effizienz dieses Prozesses in dem Anregungsbereich von 360–200 nm unabhängig von der Dissoziationswellenlänge. Die kinetische Energie des Wasserstofffragments hat demnach keinen Einfluß auf das Dissoziationsverhalten. Die Simulationen von Gersonde [33] ergaben jedoch, daß die kinetische Energie, die das H-Fragment durch den Dis-

¹Der Zwei-Photonen-Harpooning-Prozeß und die Ein-Photonen-Dissoziation.

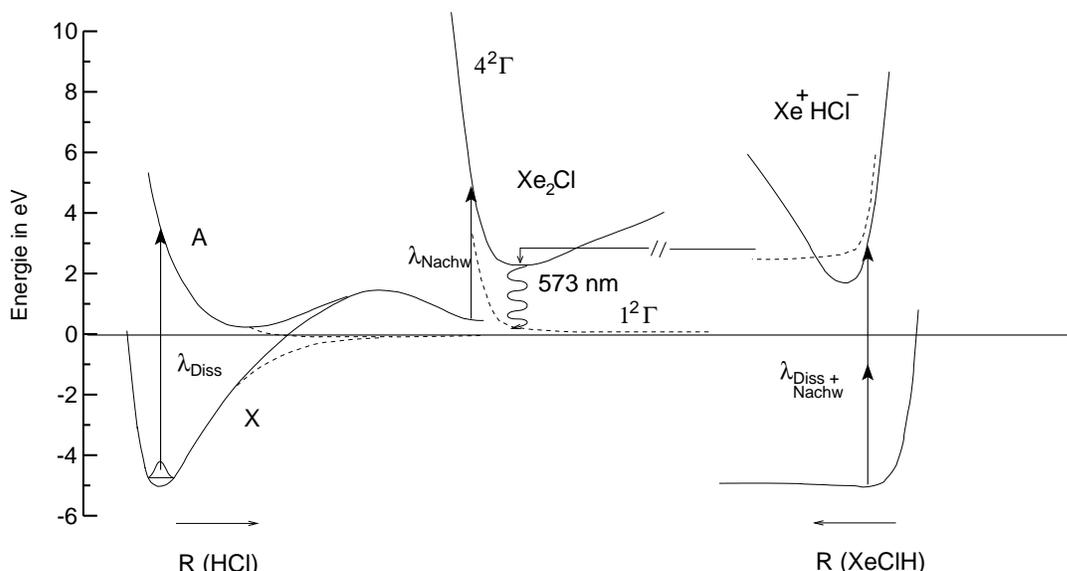


Abbildung 8.1: Vergleich der beiden Dissoziationsmechanismen von HCl in Xenonmatrizen. Linke Seite: Ein-Photonen-Dissoziation λ_{Diss} + Nachweis des Cl-Fragments λ_{Nachw} . Rechte Seite: Dissoziation und Nachweis in einem Schritt über einen Zwei-Photonen-Prozeß. Mitte: Niveaus, welche an dem strahlenden Zerfall von Xe_2Cl beteiligt sind.

soziationsvorgang erhält,² die Dissoziationseffizienz bestimmt. Demnach scheint bei der Photodissoziation nach dem Harpoon-Mechanismus das H-Fragment seinen Käfigplatz nicht im Sinne eines ballistischen Vorgangs zu verlassen.

Die Ergebnisse von Petterson und Räsänen [17, 18, 91] haben den Studien zur Photodissoziation von kleinen Halogenverbindungen in Edelgasmatrizen neue Impulse gegeben. Die genannten Autoren konnten in den FTIR-Spektren von mit Laserlicht bestrahlten HCl/Xenonmatrizen neue, bisher noch nicht charakterisierte Absorptionsbanden beobachten. Detaillierte experimentelle und theoretische [92, 93] Studien ergaben, daß diese Banden geladenen Edelgas-Wasserstoff-Verbindungen zuzuordnen sind. Die Wege, die zu ihrer Entstehung führen, wurden bisher jedoch noch nicht geklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals eine Vielzahl dieser Moleküle bei der Photodissoziation mit Synchrotronlicht nachgewiesen werden. Besondere Bedeutung kommt dabei den Verbindungen Xe_2H^+ und Kr_2H^+ zu. Die Abbildung 8.2 zeigt eine Serie von eigenen FTIR-Spektren mit Banden bei 731, 841 und 953 cm^{-1} . Diese werden der ionischen Verbindung Xe_2H^+ zugeschrieben [17]. Die Existenz geladener Dissoziationsprodukte wird schon seit langem in der Literatur postuliert [51]. Diese gelten als das „fehlende Glied“ zum vollständi-

²Das H-Atom übernimmt aufgrund seiner geringen Masse fast die gesamte kinetische Überschußenergie, welche durch die Photoanregung auf das Molekül übertragen wird.

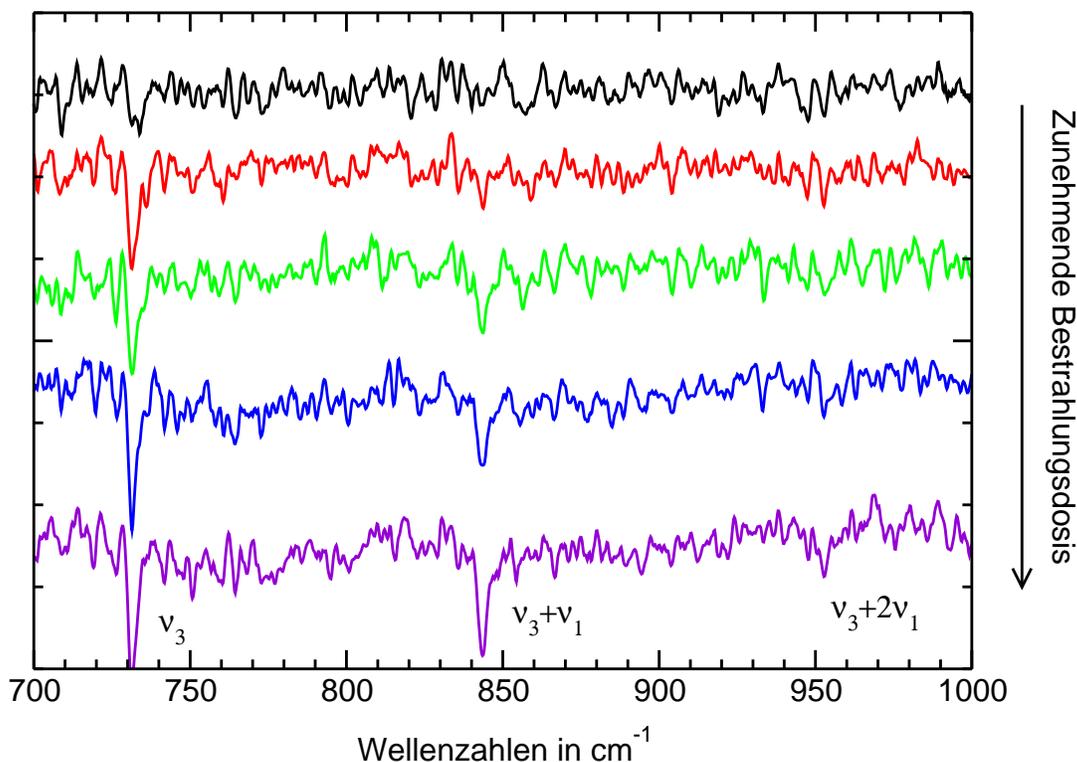


Abbildung 8.2: Bei der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen (1:300) kann mit zunehmendem Dissoziationsgrad eine Serie von Absorptionsbanden im Kipp-schwingungsbereich beobachtet werden. Die Bestrahlung der Matrix erfolgte mit weißem SR-Licht bis zu einer Wellenlänge von 160 nm. Die Banden werden nach Petterson und Räsänen (siehe Text) der geladenen Spezies Xe_2H^+ zugeordnet. ν_3 : Grundton, $\nu_3 + \nu_1$: 1. Kombinationsbande, $\nu_3 + 2\nu_1$: 2. Kombinationsbande.

gen Verständnis des Dissoziationsprozesses. Geladene Spezies dieser Art geben den ersten Hinweis auf die Absenkung hoher ionischer Zustände von HCl in einer Xenonumgebung. Diese Absenkung wurde schon 1988 von George und Last [26], die die Zustände eines HCl-Moleküls über die DIM/DIIS-Näherung berechnet hatten, postuliert (vgl. Abschnitt 4.6). Die direkte Bildung dieser Spezies innerhalb eines Ein-Photonen-Prozesses mit SR ist die erste experimentelle Bestätigung dieser Vorhersagen. In der Tabelle 9.1 sind die Absorptionsbanden der ionischen Spezies, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls beobachtet werden konnten, zusammengestellt. Ferner wurden während des Dissoziationsvorgangs in den UV-VIS-Spektren drei bisher noch nicht charakterisierte Banden beobachtet. Diese werden in dieser Arbeit zwei Spezies zugeordnet, die bisher bei der Diskussion der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen noch nicht berücksichtigt wurden.

Mit Hilfe des im Abschnitt 7.5 beschriebenen Aufbaus am 3m NIM2-Monochromator bei Bessy I war es erstmals möglich, alle Spezies³, die durch den Dissoziationsprozeß gebildet werden, qualitativ und quantitativ nachzuweisen. Darüber hinaus war es möglich, die Abnahme des HCl-Edukts über dessen FTIR-Absorption quantitativ zu verfolgen. Die detaillierte Analyse dieser Ergebnisse ermöglicht es, ein neues Bild des Photodissoziationsvorgangs in Krypton- und Xenonmatrizen zu entwerfen.

Die Experimente konzentrierten sich in Xenon- und Kryptonmatrizen auf die Bereiche zwischen 200 und 160 nm bzw. 180 und 140 nm.⁴

Die anschließende Diskussion der Ergebnisse ist in zwei Teile aufgeteilt. Im ersten Abschnitt (Kapitel 9) werden die einzelnen Spezies vorgestellt, die durch den Dissoziationsprozeß gebildet wurden und deren spektroskopische Eigenschaften diskutiert.

Der zweite Abschnitt (Kapitel 10) befaßt sich mit den verschiedenen Mechanismen der Photodissoziation von HCl in Xenon- und Kryptonmatrizen. Dazu wurde zum einen das Verhalten des HCl-Edukts bei der Dissoziation mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge untersucht. Mit Hilfe der FTIR-Absorptionsspektren konnte die Effizienz des Dissoziationsvorgangs erstmals zuverlässig bestimmt werden. Dabei mußte zur Auswertung der experimentellen Daten ein Simulationsprogramm entwickelt werden. Zum anderen war es möglich durch den Vergleich dieser Ergebnisse mit den Signalen der Photoprodukte zu zeigen, daß die Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen im Bereich von 200 bis 160 nm über mindestens zwei unterschiedliche Kanäle abläuft. Deren Wellenlängenabhängigkeit ermöglicht es, die von Gödderz [14] aufgenommenen Absorptionsspektren genauer zu interpretieren.

³Einschließlich der von Petterson und Räsänen entdeckten Xe_2H^+ -Verbindungen.

⁴Es wurden nur Messungen bis zur Absorption des jeweiligen Edelgasexzitons (vgl. Tabelle 2.1) durchgeführt.

Kapitel 9

Spektroskopie der Dissoziation von HCl in Krypton- und Xenonmatrizen

Die FTIR- und UV-Spektren, die während des Dissoziationsvorgangs aufgenommen wurden, bilden die Grundlage der spektroskopischen Identifikation der einzelnen Dissoziationsfragmente. Damit können sowohl langlebige Ionen wie Xe_2H^+ als auch Exziplexe vom Typ RgX (Rg = Edelgas, X = Halogen) und RgH (H = Wasserstoff) nachgewiesen werden. Die Abbildung 9.1 zeigt ein typisches UV-Emissionsspektrum einer bestrahlten HCl/Xenonmatrix (1:300), das bei einer Anregungswellenlänge von 170 nm aufgenommen wurde. Vier starke Banden bei 255 nm, 395 nm, 418 nm und 562 nm kennzeichnen Exziplexe, die durch die photochemisch initiierte Reaktion der Dissoziationsfragmente mit der Edelgasumgebung gebildet werden. In den Abschnitten 4.7 – 4.9 wurden bereits deren Eigenschaften diskutiert.

Die kurzwelligste Bande bei 255 nm ist der Emission zweier Xenon-Wasserstoff-Exziplexe Xe_2H und Xe_6H zuzuordnen, welche detailliert spektroskopisch von der Gruppe Creuzburg [94, 95, 96, 97, 98] untersucht wurden. Eine gute Zusammenfassung hierüber findet sich in der Arbeit von Kraas [99]. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb nicht mehr auf die Spektroskopie eingegangen. Quantitative Studien erfordern jedoch eine Untersuchung der benutzten Fluoreszenzsignale bezüglich Sättigungs- und Reabsorptionsverhalten. Im Abschnitt 9.1 wird deshalb die Entwicklung des Xe_nH -Signals bei 255 nm bei der Dissoziation von dotierten und undotierten Xenonmatrizen untersucht.

Die weiteren Banden des in der Abbildung 9.1 gezeigten Spektrums stammen ebenfalls von kurzlebigen Exziplexen und Ladungstransferzuständen, welche unter Lichtemission zerfallen. Die breite Emissionsbande bei ≈ 562 nm ist

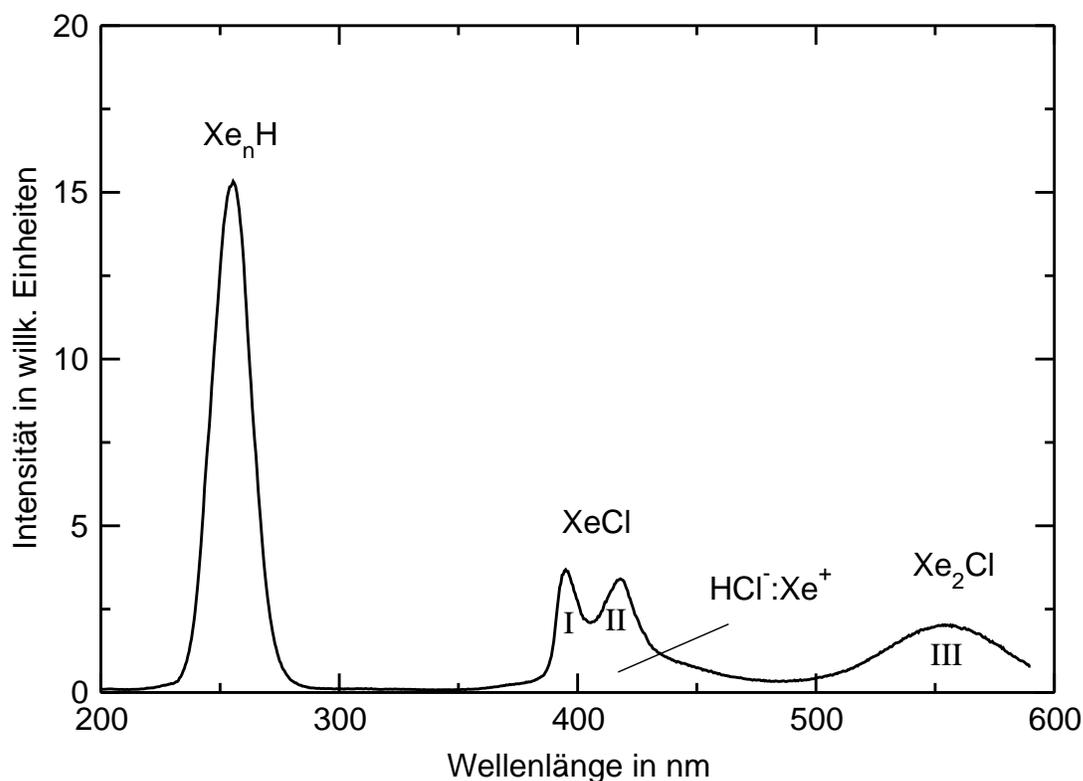


Abbildung 9.1: Emissionsspektrum einer im Verhältnis 1:300 mit HCl dotierten Xenonmatrix, die mit Weißlicht bis zu einer Wellenlänge von 160 nm bestrahlt wurde. Das Spektrum wurde durch eine Anregung bei 170 nm aufgenommen.

der Emission des dreiatomigen Exziplezes Xe_2Cl zuzuordnen (gekennzeichnet mit III in der Abbildung 4.6).¹

Apkarian und Fajardo welche diese Bande genau untersucht haben (vgl. Abschnitt 4.5), geben das Maximum dieser Emission mit 573 nm an. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten wird vermutlich durch eine andere Präparationsmethode in [15] verursacht.² Im Anhang C.1 wird genauer auf diesen Unterschied eingegangen. Die beiden Emissionsbanden in der Mitte des Spektrums bei 395 und 418 nm wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet und charakterisiert. Im Abschnitt 9.4 wird gezeigt, daß das Bandendoublett dem strahlenden Zerfall des binären XeCl -Exziplezes zugeordnet werden kann. Diese beiden Banden liegen, wie in der Abbildung 9.1 deutlich zu erkennen ist, noch über einer weiteren breiten Emissionsbande. Im Anhang B wird gezeigt, daß es sich hier um die Fluoreszenz des Ladungstransferzustandes $\text{HCl}:\text{Xe}$ handelt.

¹Die Bezeichnung der Banden in der Abbildung 9.1 wurde aus der Abbildung 4.6 übernommen.

²In [15] wurde zum Einlaß der HCl/Edelgasmischungen in die Probenkammer eine gepulste Düse benutzt.

In dem folgenden Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse der quantitativen Studien zur 255 nm Emission der Xenon-Wasserstoff-Exziplexe vorgestellt.

9.1 Quantitative Untersuchungen zur 255 nm-Fluoreszenz von Xe_nH

Eine permanente Photodissoziation des HCl-Moleküls erfordert, daß das H-Fragment seinen bisherigen Platz im Edelgaskäfig verläßt. Infolgedessen gelangen durch die Dissoziation der HCl-Moleküle freie Wasserstoffatome in das Xenongitter. Diese können mittels Licht im Bereich von 160 bis 200 nm in zwei Exziplexzustände angeregt werden, welche unter Emission von Licht einer Wellenlänge von 255 nm zerfallen. Dieser Prozeß kann als Nachweis der Wasserstoffbildung benutzt werden. Die Effizienz der Photodissoziation kann somit bestimmt werden. Die Abbildung 9.2 zeigt die Anregungs- und die Emissionsspektren dieser Exziplexzustände. Nach den Studien von Kraas [99] und Creuzburg [94, 95]

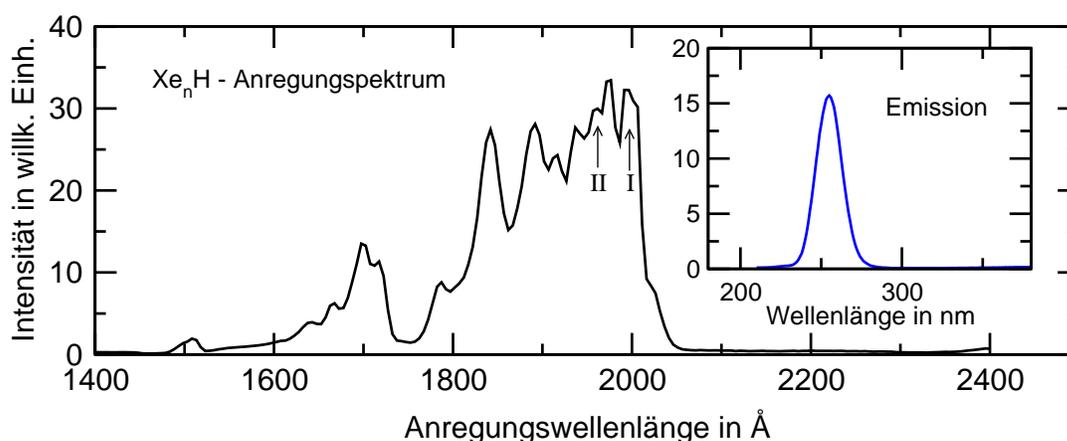


Abbildung 9.2: Anregungsspektrum und Emissionsbande der Wasserstoff-Xenon-Exziplexe Xe_2H (I) und Xe_6H (II). Die Spektren wurden in einer mit 1:300 dotierten HCl/Xenonmatrix, bei 4.5 K aufgenommen.

ist das Anregungsspektrum der 255 nm Emission durch zwei Schwingungsprogressionen³ gekennzeichnet. Diese werden von zwei Exziplexen unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung hervorgerufen. Nach den Untersuchungen von Kraas sollen diese die Summenformeln Xe_2H und Xe_6H besitzen. In der vorliegenden Arbeit werden sie zusammenfassend mit der Formel Xe_nH beschrieben. Im folgenden werden die quantitativen Untersuchungen des Xe_nH -Signals hinsichtlich seiner Eignung als Dissoziationsnachweis vorgestellt.

³In der Abbildung 9.2 sind jeweils die ersten Banden der Progressionen durch I und II gekennzeichnet.

Es ist bekannt, daß die Oszillatorstärke dieser Emission sehr hoch ist [100]. Deshalb lassen sich schon kleinste Mengen atomaren Wasserstoffs in Xenonmatrizen durch Anregung mit Licht im Bereich von 200 bis 160 nm effizient detektieren. Bei einem so empfindlichen Nachweis ist es aber notwendig, diesen bezüglich möglicher Störungen, wie beispielsweise die ungewollte Bildung von H-Atomen durch die Dissoziation von wasserstoffhaltigen Verunreinigungen wie Wasser und Kohlenwasserstoffe, zu untersuchen. Es wurde deshalb in undotierten und mit HCl dotierten Edelgasmatrizen die Bildungsrate der Xe_nH -Emission bei 255 nm untersucht.

Die Abbildung 9.3 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Aufgetragen sind die Bildungsraten der Xe_nH -Emission bei der Bestrahlung von dotierten und undotierten Xenonmatrizen bei unterschiedlichen Wellenlängen.⁴ In der unteren Kurve (Kreissymbole) sind die Ergebnisse für undotierte Xenonmatrizen abgebildet. In Übereinstimmung mit den Messungen von Schriever [100] läßt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Zuwachs an Emissionssignal und der Dissoziationsenergie beobachten. Bei den mit HCl dotierten Xenonmatrizen (1:300) ergaben sich im Bereich von 200 bis 189 nm die in der oberen Kurve (Rautensymbole) von Abbildung 9.3 eingetragenen Werte. Die Untersuchungen in dotierten Matrizen konnten nur bis zu einer Wellenlänge von 189 nm (6.56 eV) durchgeführt werden. Wie weiter unten im Text gezeigt werden wird, weist die Xe_nH -Emission ein rasches Sättigungsverhalten auf. Dieses verhindert die Bestimmung der Dissoziationsrate in dotierten Edelgasmatrizen bei Dissoziationsenergien über 6.56 eV.

Wichtig ist, daß sich die beiden Raten um einen Faktor 20 unterscheiden. Bei der Analyse dieses Wertes ist es notwendig, den Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation der Verunreinigungen abzuschätzen. Nimmt man an, daß es sich bei den Verunreinigungen hauptsächlich um Kohlenwasserstoffe und Wasser handelt, so kann man aufgrund der Messungen von Judge et al. [101] davon ausgehen, daß deren Absorptionswirkungsquerschnitt bei $1 - 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ liegt. Die Verunreinigungen haben im untersuchten Bereich also einen gleichgroßen Absorptionsquerschnitt wie das HCl-Molekül. Unter Berücksichtigung der Dotierungskonzentration von 1:300 läßt sich aus dem um einen Faktor 20 geringeren Signalzuwachs (in reinen Xenonmatrizen) der Gehalt an Fremdmolekülen mit etwa 1:6000 oder 0.017% abschätzen. Drei mögliche Quellen für die Verunreinigungen

1. Die Verunreinigungen in den Gasen
2. Die Verunreinigungen aufgrund des Restgases in der Probenkammer
3. Die Verunreinigungen aufgrund des Restgases in der Mischkammer

⁴Die Dissoziationswellenlänge wurde hier in eV anstelle von nm angeben. Hierdurch wird der Zusammenhang zwischen Dissoziationsrate und der eingestrahnten Energie des SR-Lichtes deutlicher.

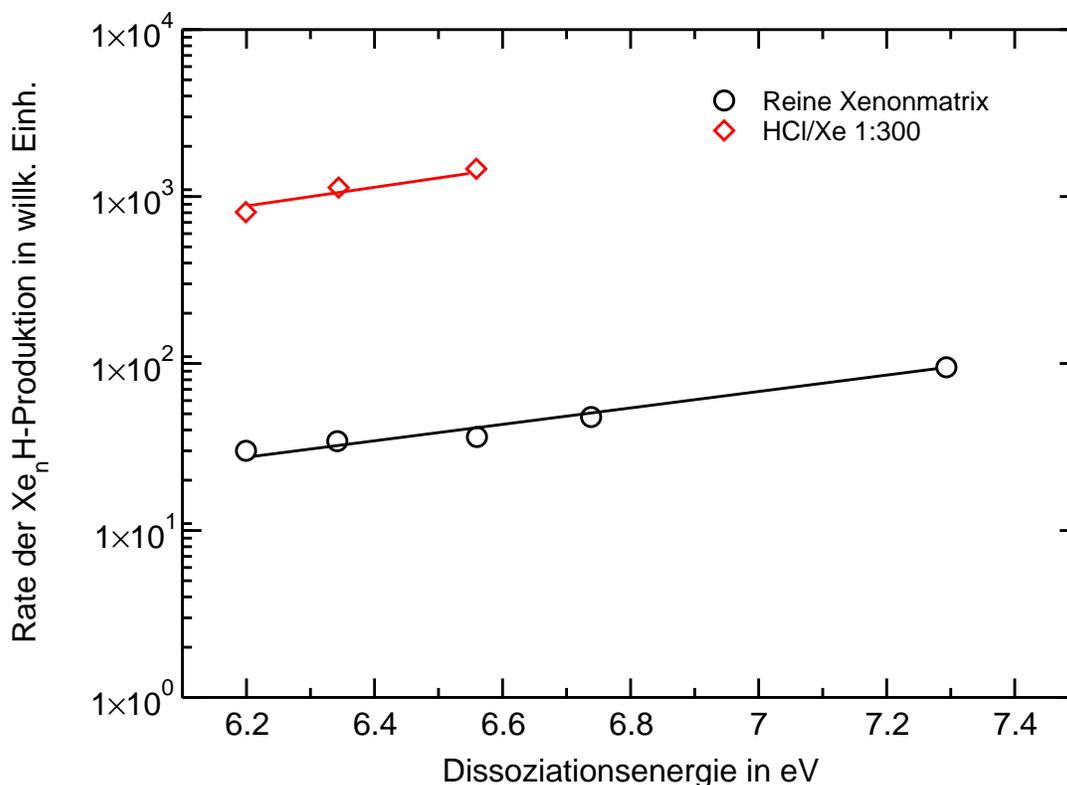


Abbildung 9.3: Vergleich der Bildung von Xe_nH in reinen und mit HCl (1:300) dotierten Xenonmatrizen bei unterschiedlichen Dissoziationsenergien. Die Dissoziation wurde an den Maxima des Anregungsspektrums (Abbildung 9.2) durchgeführt. Dies erlaubte es, die Dissoziation und den Nachweis bei derselben Wellenlänge durchzuführen.

sollen im folgenden kurz erörtert werden.

(1.) Nach dem Reinheitswert des Xenongases von 99.998 % liegt der zulässige Gehalt an Verunreinigungen bei etwa 0.002 %. Dieser Beitrag ist unerheblich. Etwaige Verunreinigungen, die durch das HCl-Gas eingebracht werden, sind ebenfalls unwesentlich. Das eingesetzte HCl-Gas besitzt eine Reinheit von 5.0 (= 99.999 %). Verunreinigungen aus dem HCl-Gas sollten deshalb einen Anteil von nur 0.00003 % Prozent ausmachen.

(2.) Der Beitrag, welcher durch das in der Probenkammer vorhandene Restgas verursacht wird, kann ebenfalls abgeschätzt werden. Die typische Zuchtgeschwindigkeit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Xenonmatrizen betrug 2.55 nm/sec⁵ oder 8.3 ML/sec.⁶ Bei der gewählten Zuchtdauer von 60 Minuten

⁵Dieser Wert wurde durch die Kalibrierung der in der Kammer eingesetzten Quarzwaage mit der Interferenzmethode erhalten (vgl. Abschnitt 6.3.2).

⁶Bei Xenon mit einer Gitterkonstante von $a=6.131 \text{ \AA}$ nimmt man für die Dicke einer Monolage $a/2=0.3 \text{ nm}$ an.

wachsen etwa 3×10^4 Monolagen auf dem Substrat des Kühlfingers auf. Die Menge an Restgas, welches in dieser Zeit in den Kristall miteingebaut wird, läßt sich über den Druck der Kammer abschätzen.⁷ Dieser liegt bei etwa 2×10^{-9} mbar. Somit werden etwa 1×10^{-3} ML/sec oder 3.6 Monolagen pro Stunde auf dem Substrat des Kühlfingers gesammelt. Der Gehalt an Verunreinigungen beträgt demzufolge $3.6 / (3 \times 10^4)$ und damit 0.012 %. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus der Messung ermittelten Gehalt an Verunreinigungen überein und zeigt, daß dieser Beitrag dominiert.

(3.) Die dritte mögliche Quelle der Verunreinigungen, die durch die Mischung der Gase in der Mischkammer eingebracht werden, ist weitaus schwieriger abzuschätzen. Das Vakuum der Mischkammer ist aufgrund ihrer starken HCl-Exposition um zwei Größenordnungen schlechter als das der Probenkammer. Experimentelle Beobachtungen zeigen jedoch, daß es unwahrscheinlich ist, daß die Verunreinigungen durch die Exposition der Gase in der Mischkammer hervorgerufen werden. Zur Herstellung des Probengases wurde die Mischkammer einer umfangreichen Spül- und Passivierungsprozedur (vergleiche Abschnitt 6.3.1) unterzogen. Auf diese Weise behielten die hergestellten Gasmischungen über Tage eine konstante Zusammensetzung. Dies zeigt sich, wenn man die FTIR-Spektren der Matrizen, welche unter gleichen Bedingungen aus demselben Gasvorrat hergestellt wurden, miteinander vergleicht. Die Abbildung 9.4 zeigt den Bereich der HCl-Schwingungsabsorption dieser Spektren. Die Bande des stärksten Übergangs⁸ besitzt in allen abgebildeten Spektren eine fast gleich starke Intensität.⁹ Dies weist auf eine konstante Konzentration von HCl-Molekülen in der Matrix hin. Die Stabilität der Probengasmischung über einen so langen Zeitraum deutet darauf hin, daß ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Wand der Mischkammer und der Gasmischung herrscht. Man kann daher davon ausgehen, daß trotz eines schlechteren Drucks in der Mischkammer die Reinheit des Probengases nicht beeinträchtigt wird.

Es wurde bereits auf die Notwendigkeit hingewiesen, Fluoreszenzsignale mit einer hohen Oszillatorstärke bezüglich ihres Sättigungsverhaltens zu untersuchen, wenn sie als Grundlage quantitativer Untersuchungen dienen sollen. In der Abbildung 9.5 (große Grafik) ist eine Messung dargestellt, bei der die Entwicklung des Xe_nH -Signals während der Dissoziation mit einer Wellenlänge von 189 nm aufgezeichnet wurde. Die HCl-Dotierungskonzentration betrug 1:300. Es wurde eine Wellenlänge von 189 nm gewählt, um Dissoziation und Nachweis gleichzeitig durchführen zu können. In dem Fenster der Abbildung 9.5 sind die IR-Absorptionsspektren des R(0)-Übergangs von HCl abgebildet, die an den drei markierten Positionen (I, II und III) aufgenommen wurden. Dem

⁷Bei einem Druck von 1×10^{-6} mbar wächst etwa 1 ML/sec auf.

⁸R(0)-Absorption: $J = 0 \rightarrow J = 1$ -Übergang des Schwingungsgrundtons.

⁹Die Präparationsdauer betrug bei allen Matrizen etwa eine Stunde.

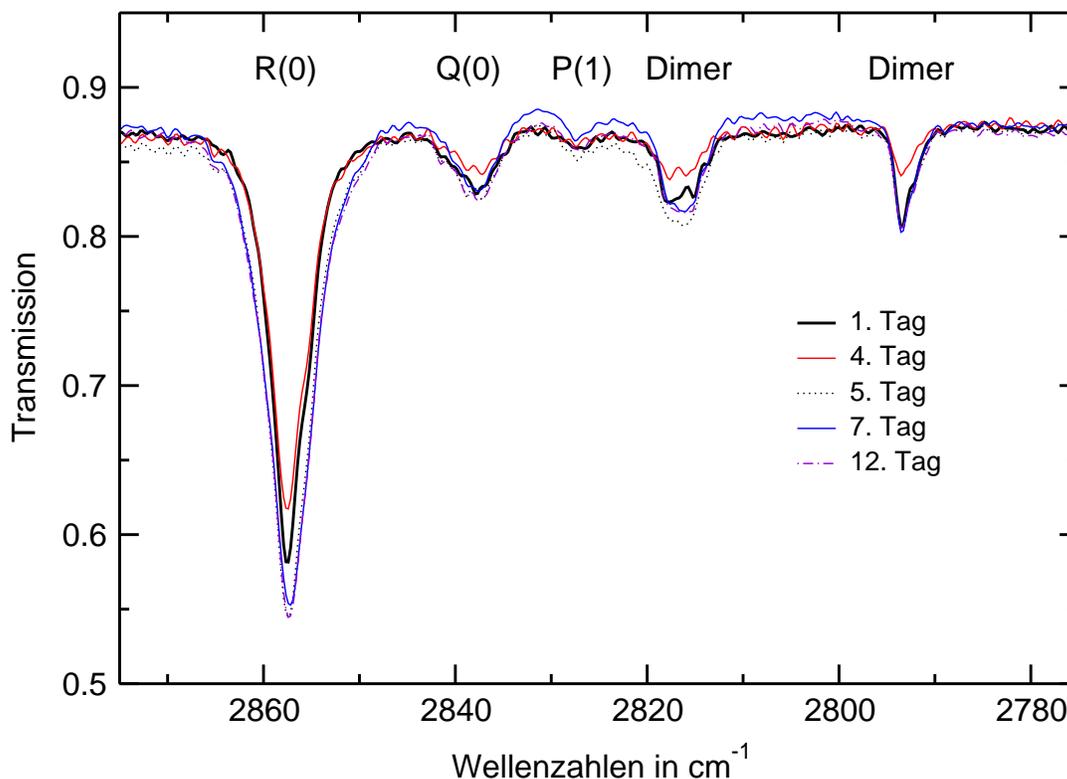


Abbildung 9.4: Vergleich der FTIR-Spektren von an verschiedenen Tagen aus demselben Gasvorrat präparierten Matrizen (HCl/Xe 1:300). Die Spektren wurden direkt nach Beendigung des Zuchtvorgangs und Abkühlung auf 4.5 K aufgenommen. Die Präparation wurde bei 38 K durchgeführt. Die Bezeichnungen R(0), Q(0) und P(1) charakterisieren die drei wichtigsten Übergänge des HCl Grundtons. Die beiden rechten Absorptionsbanden sind HCl-Dimeren zuzuordnen.

Verlauf des Fluoreszenzsignals läßt sich entnehmen, daß schon bei einer Dosis von 4×10^{18} Photonen/ cm^2 das Signal den Bereich der Sättigung erreicht. Aus den IR-Absorptionsspektren in dem kleinen Fenster ist erkennbar, daß zu diesem Zeitpunkt weniger als 10 % der HCl-Moleküle dissoziiert sind. Der Sättigungseffekt spiegelt sich besonders deutlich in den Anregungsspektren der Xe_nH -Emission wider. Diese verändern sich mit der Menge an gebildeten H-Fragmenten aufgrund der Sättigung der Emission. In der Abbildung 9.6 ist eine Serie von Anregungsspektren abgebildet, die im Zuge eines Dissoziationszyklusses aufgenommen wurden. Das erste Spektrum einer unbestrahlten Matrix weist nur eine Bande auf, die von der Anregung des KBr-Substrats herrührt. Das nach dem ersten Bestrahlungszyklus aufgenommene Spektrum zeigt die Xe_nH -Schwingungsbanden in guter Auflösung. Mit zunehmender Bestrahlung (Zyklus 2) nähert sich die Intensität aller Banden einem Niveau (durch die obere waagrechte Linie gekennzeichnet). Dieser Sättigungswert sinkt mit zunehmenden

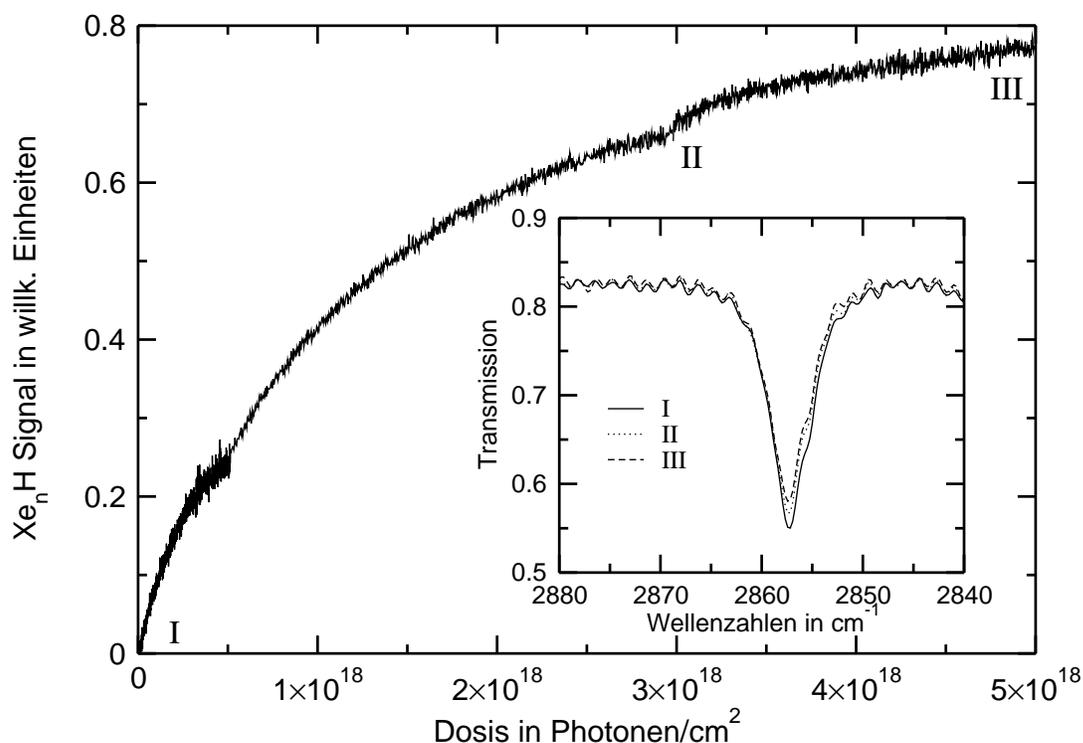


Abbildung 9.5: Zuwachs des Xe_nH -Signals einer (1:300) dotierten Xenonmatrix durch Bestrahlung bei 189 nm. An den Punkten I, II und III wurden IR-Absorptionsspektren aufgenommen, von denen der $\text{R}(0)$ -Übergang von HCl in der rechten Grafik abgebildet ist.

der Bestrahlungsdosis ab (vgl. Kurve 3). Besonders auffallend an Abbildung 9.6 ist, daß die Rate, mit der das Sättigungsniveau bei den einzelnen Banden erreicht wird, unterschiedlich ist. So ist die erste Linie bei 2000 \AA schon nach einer geringen Dosis an Photonen im Sättigungsbereich, wohingegen die Banden bei 1840 und 1890 \AA erst später sättigen. Dies ist durch die unterschiedliche Größe der Absorptionskoeffizienten, deren Absolutwerte in dem Abschnitt 10.2 angegeben werden, verständlich. Die Abnahme des Plateauniveaus, im Zuge weiterer Bestrahlung, ist ein Hinweis auf nichtstrahlende Energietransferprozesse. Der Xe_nH -Exziplex überträgt seine Energie auf andere Fragmente oder Produkte. Die Emission wird dadurch geschwächt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es nicht möglich ist, die Xe_nH -Emission als quantitativen Nachweis der Menge an gebildeten H-Fragmenten einzusetzen. Die hohe Oszillatorstärke der Exziplexanregung bedingt eine rasche Sättigung des Signals. Der Sättigungseffekt hängt von der benutzten Nachweiswellenlänge ab. Leider ist bei Anregungswellenlängen, bei denen der Ablauf des Experiments nur wenig beeinflußt wird, (z.B. 200 nm) die Sättigung am schnellsten erreicht. Mit kürzeren Wellenlängen (z.B. 170 nm) ließe sich bis zu

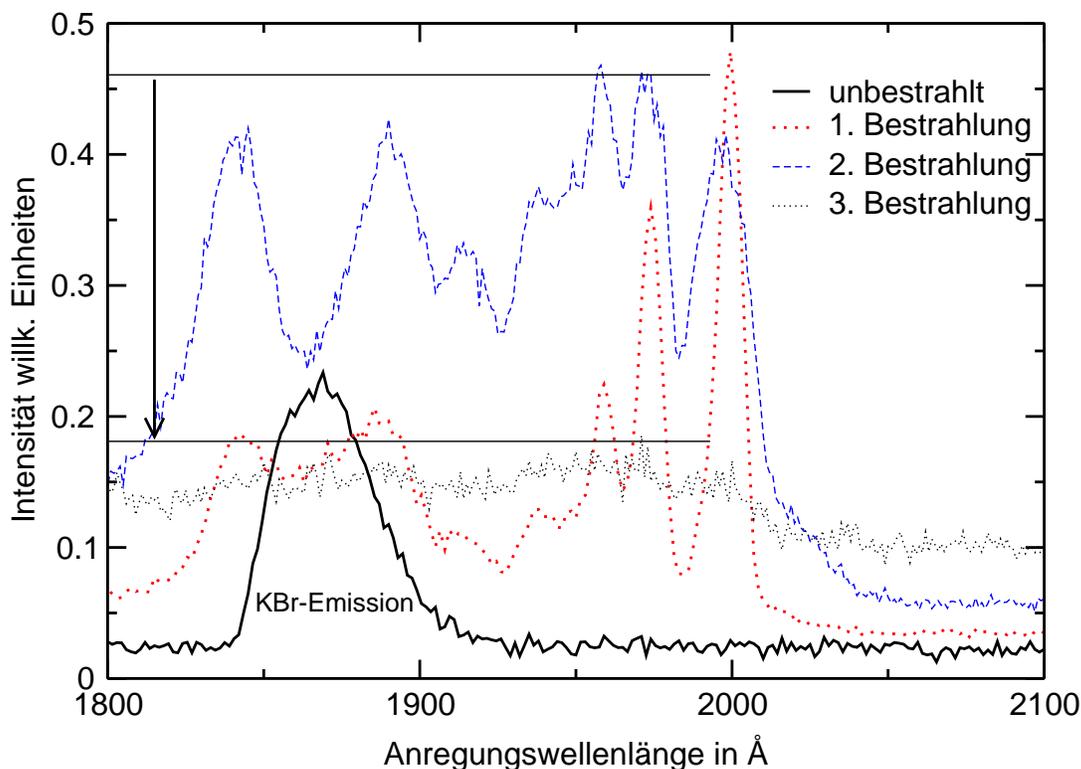


Abbildung 9.6: Verlauf der Anregungsspektren der 255 nm Xe_nH -Emission in einer (1:300) dotierten Xenonmatrix bei unterschiedlicher Dissoziationsdauer. Die beiden waagerechten Linien beschreiben den Verlauf des Sättigungsniveaus bei zunehmender Bestrahlungsdosis.

einem bestimmten Dissoziationsgrad die Menge an produzierten H-Fragmenten nachweisen. Durch die Bestrahlung der Matrix mit 170 nm findet jedoch auch eine effiziente Photodissoziation von HCl-Molekülen statt. Somit wird durch den Nachweis der Photodissoziationsprozeß selbst beeinflusst. Die drei folgenden Punkte fassen die wesentlichen Beobachtungen nochmals zusammen:

1. 5 % der Xe_nH -Emission wird durch die in den Matrizen isolierten Verunreinigungen hervorgerufen.
2. Die hohe Oszillatorstärke der Xe_nH -Anregung bedingt eine extrem schnelle Sättigung des Signals. Es ist deshalb nur bei sehr geringen Bestrahlungsdosen ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Emission und der Menge an produzierten H-Fragmenten vorhanden. Die Emission ist damit für einen quantitativen Nachweis ungeeignet.
3. Eine Vergleichbarkeit des Signals bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ist nicht gegeben, da das Sättigungsniveau bei den einzelnen Anregungsbanden in Abbildung 9.6 unterschiedlich schnell erreicht wird.

9.2 IR-Absorptionsbanden bei der Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist eine Serie von IR-Absorptionsbanden von Bedeutung, die Räsänen und Petterson [17, 18, 91] erstmals bei der Photodissoziation von HCl mit Laserlicht beobachteten. Diese liegen bei 731, 841 und 953 cm^{-1} und wurden der Verbindung Xe_2H^+ zugeordnet.¹⁰ Die Beobachtung geladener Xenon-Wasserstoff-Verbindungen als Folgeprodukte des Dissoziationsprozesses stützt die Vermutung, daß die Photodissoziation von HCl oder allgemein HX (X = Halogen) Verbindungen vor allem in Xenonmatrizen über ionische Zustände verläuft.

Mit der erstmaligen Beobachtung dieser Spezies, nach der Bestrahlung HCl-dotierter Xenonmatrizen mit Synchrotronstrahlung, steht zweifelsfrei fest, daß sie durch einen Ein-Photonen-Prozeß gebildet werden.

Die in den unteren Graphen der Abbildung 9.7 wiedergegebenen Spektren enthalten die Absorptionsbanden der in dieser Arbeit nachgewiesenen Ionen. In der Tabelle 9.1 sind die wichtigsten Banden der ionischen Verbindungen zusammengefaßt. Wenn die bestrahlten Matrizen getempert werden, so verschwinden

| Spezies | ν_3 | $\nu_3 + \nu_1$ | $\nu_3 + 2\nu_1$ | $\nu_3 + 3\nu_1$ | $\nu_3 + 4\nu_1$ |
|------------------------------|---------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Xe_2H^+ | 730.9* | 842.8* | 953.1* | 1061.9* | 1168.8 |
| Xe_2D^+ | 516.7* | 634.7* | 749.8 | | |
| Kr_2H^+ | 853* | 1008* | 1160* | 1309 | |
| $\text{HCl}_2^- @ \text{Xe}$ | 644.1* | 892.9 | | | |

Tabelle 9.1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ionen Xe_2H^+ , Xe_2D^+ und Kr_2H^+ in den Edelgasmatrizen Xenon und Krypton. HCl_2^- ist ein Produkt der Dissoziation von HCl-Dimeren und damit nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die zugehörigen Werte wurden zur Vollständigkeit in die Tabelle aufgenommen. Werte nach [102, 103]. Alle mit * markierten Banden konnten in der hier vorliegenden Arbeit beobachtet werden.

diese Banden vollständig aus den Spektren. An deren Stelle treten neue Absorptionsbanden; ihre Spektren sind in den oberen Graphen der Abbildung 9.7 abgebildet. Dazu war ein halbstündiger Tempervorgang der bestrahlten Matrizen bei 45 K (Xenon) bzw. 39 K (Krypton) notwendig.

Diese Banden wurden ebenfalls von Petterson und Räsänen beobachtet. Im Gegensatz zu den erstgenannten Absorptionsbanden werden diese nicht von Ionen, sondern von den neutralen Molekülen XeD_2 , XeH_2 , HXeD , HXeCl und

¹⁰Aus der Tatsache, daß bei der Photodissoziation von HF, HCl, HBr und HI in Xenonmatrizen dieselben Absorptionsbanden beobachtet wurden, schlossen die Autoren, daß es sich um eine Edelgas-Wasserstoff-Verbindung handeln muß.

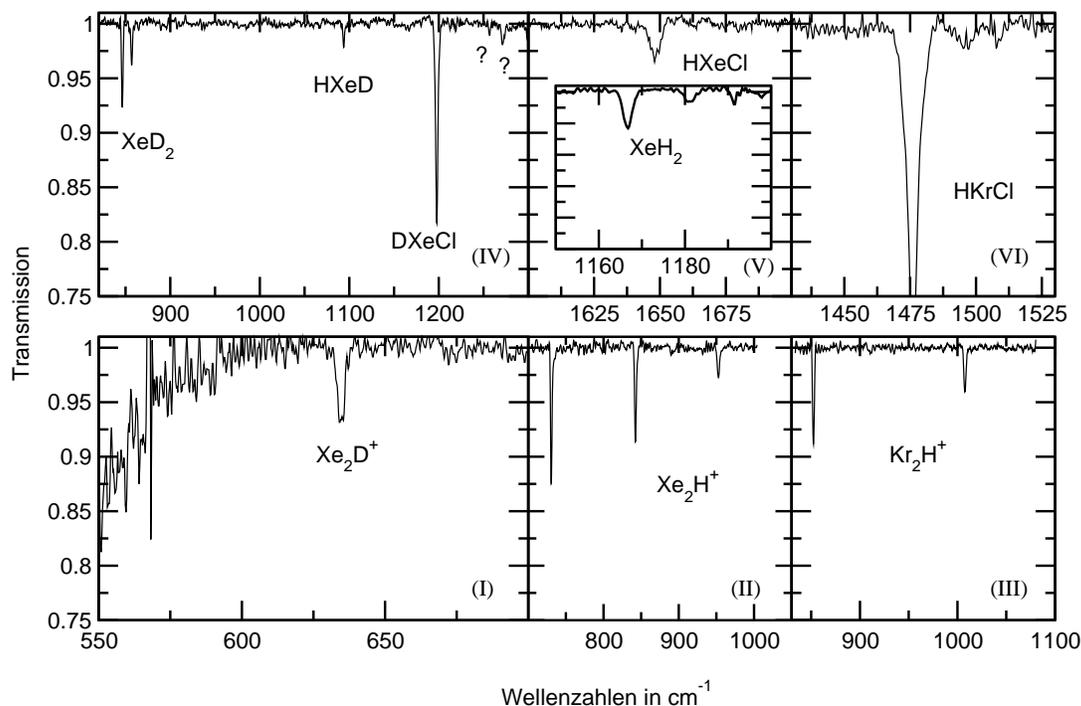


Abbildung 9.7: Untere Abbildungen (I-III): Die Absorptionsbanden der in den einzelnen Graphen benannten Ionen. Obere Abbildungen (IV-VI): Die Absorptionsbanden, die nach dem Tempern der einzelnen Matrizen auftraten. Die einzelnen Matrizen wurden mit 168, 165 und 140 nm (HCl/Xe, DCl/Xe und HCl/Kr) bestrahlt. Mittels eines Fourierfilters wurde das Rauschen der Spektren reduziert. Ferner wurde der stark durch Interferenzen modulierte Untergrund nivelliert. Die Maxima der Absorptionsbanden sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 zusammengestellt.

HKrCl [104] hervorgerufen. In der Tabelle 9.2 findet sich eine Zusammenfassung ihrer relevanten Absorptionsbanden. Auf den ersten Blick mag aus dem Verschwinden der Absorptionsbanden der ionischen Spezies und dem Auftreten der Absorptionsbanden der neutralen Moleküle nach dem Tempern auf einen direkten Zusammenhang geschlossen werden. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Studien ergaben jedoch, daß das nicht der Fall ist. Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

9.3 Bildung der neutralen Moleküle HXeCl, HKrCl, XeD₂ und XeH₂

Die Bildung der neutralen Moleküle nach dem Tempern der bestrahlten Matrizen ist ein interessanter Vorgang. Durch die Erwärmung der Matrix kommt es zu einer Mobilisierung der Dissoziationsfragmente. Welche Dissoziationsfrag-

| Spezies | $\nu[\text{Xe-H(D)}]$ | $2\nu[\text{Xe-H(D)}]$ | δ | 2δ |
|------------------|-----------------------|------------------------|----------|-----------|
| XeH ₂ | 1166*, 1186* | 2003 | 701 | |
| XeD ₂ | 846*, 856* | | 514 | |
| XeHD | 1093* | | 621 | |
| HXeCl | 1648* | | | |
| DXeCl | 1198* | | | |
| HKrCl | 1476* | | 544 | 1070 |

Tabelle 9.2: Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten neutralen Spezies XeH₂, XeD₂, XeHD, HXeCl, HKrCl und DXeCl nach Werten von [104]. Mit ν und δ wird die Art der Schwingung (Streck- oder Biege-) gekennzeichnet. Alle mit * markierten Banden konnten in der hier vorliegenden Arbeit beobachtet werden.

mente am Bildungsprozeß beteiligt sind, wurde von Räsänen und Petterson am Beispiel von HXeI [105] zu klären versucht. Durch eine Serie von Experimenten konnten die Autoren zeigen, daß HXeI vermutlich nur aus den neutralen Dissoziationsfragmenten H und I gebildet wird.

Die Erzeugung der Moleküle HKrCl und DXeCl konnte im Rahmen dieser Arbeit quantitativ untersucht werden. Die Intensität der Bande HXeCl war leider zu schwach (vgl. Abbildung 9.7) für gesicherte quantitative Aussagen. In Xenonmatrizen wurde die Dissoziation des DCl-Moleküls bis zu einer Wellenlänge von 160 nm induziert. Die Absorption des Xenon-Exzitons (Maximum bei 153 nm, vgl. Tabelle 2.1) setzt hier eine experimentelle Grenze.

Das Experiment bestand in einem halbstündigen Tempern (39 K für Kryptonmatrizen und 45 K für Xenonmatrizen) der mit monochromatischer SR bestrahlten Proben. Nach dem nochmaligen Abkühlen der Probe auf 4.5 K wurden die in der Abbildung 9.7 dargestellten Spektren aufgenommen. Der quantitative¹¹ Ablauf der Reaktion wurde in einer Kontrollmessung geprüft. Dazu wurde die Matrix nochmals für weitere zehn Minuten knapp unter den Sublimationspunkt erwärmt. Ein geringer Zuwachs von unter 5 % bestätigt die quantitative Umsetzung. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in der Abbildung 9.8 zu sehen. Aufgetragen ist die Menge an gebildeten HKrCl- und DXeCl-Molekülen, welche aus der Stärke der zugehörigen FTIR-Absorptionsbanden bestimmt wurde. Bei dem Vergleich der Menge an erzeugten Produkten ist zu berücksichtigen, daß die Anzahl von dissoziierten Molekülen mit der benutzten Dissoziationswellenlänge variiert.¹² Diese Größe läßt sich jedoch einfach aus der IR-Absorption

¹¹In der Chemie spricht man von einem quantitativen Reaktionsablauf, wenn sich das erreichte Reaktionsgleichgewicht durch eine längere Reaktionsdauer nicht mehr verändert.

¹²Aufgrund der unterschiedlichen Bestrahlungsdosis und der unterschiedlichen Effizienz der Dissoziation (vgl. Abschnitt 10.3).

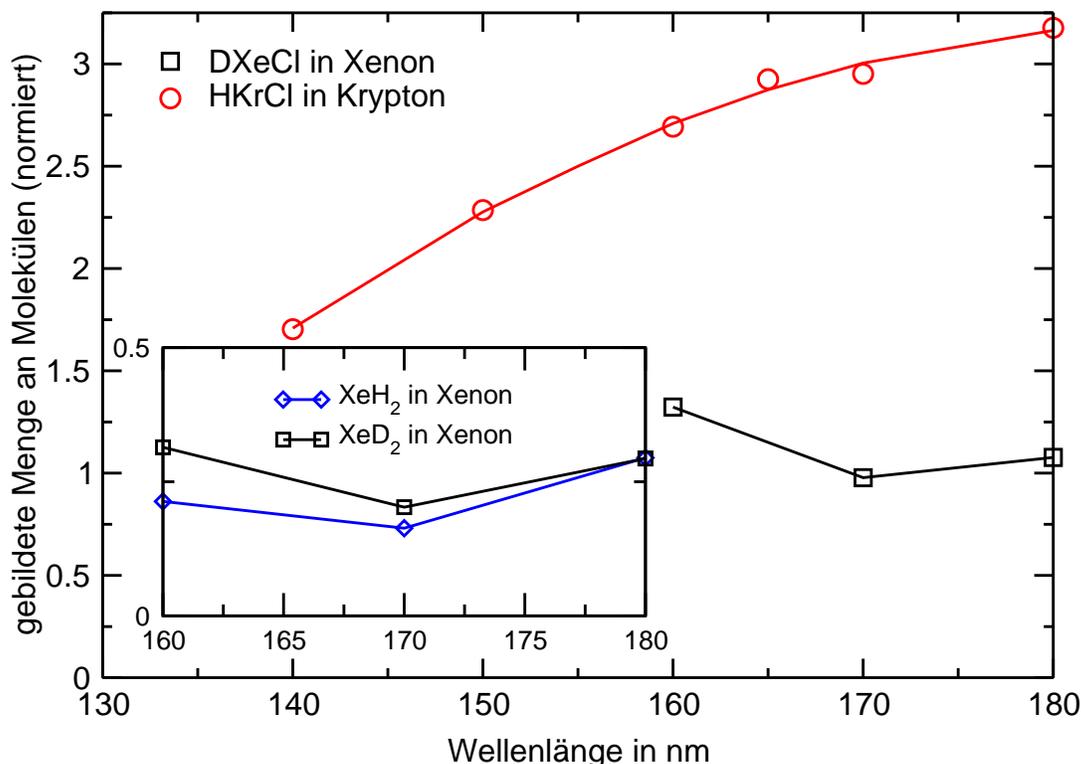


Abbildung 9.8: Die Bildung der Spezies HKrCl und DXeCl in Krypton- und Xenonmatrizen in Abhängigkeit der benutzten Dissoziationswellenlänge. Inset: Die Bildung von XeD₂ und XeH₂ in Xenonmatrizen.

des Edukts bestimmen. Alle Meßpunkte in der Abbildung 9.8 wurden deshalb auf die Menge an dissoziierten HCl-Molekülen normiert.

Eine kontinuierliche Abnahme der Anzahl von generierten HKrCl-Molekülen mit Verkürzung der Wellenlänge ist klar erkennbar. Im Abschnitt 10.4.2 wird gezeigt, daß zum Absorptionsspektrum von HCl in Kryptonmatrizen, ab einer Wellenlänge von 180 nm, ionische Zustände beitragen. Letztere bestimmen mit zunehmender Dissoziationsenergie (kürzerer Dissoziationswellenlänge) den Dissoziationsverlauf für das HCl-Molekül. Als Folge davon wurde bei kürzeren Dissoziationswellenlängen eine vermehrte Produktion von ionischen Spezies beobachtet. Es stehen damit weniger neutrale Dissoziationsfragmente zur Bildung von HKrCl zur Verfügung. Die bei 140 nm in der Abbildung 9.8 im Vergleich zur Dissoziation bei 180 nm beobachtete geringere Menge an gebildeten HKrCl-Molekülen läßt sich sehr gut über die geringere Anzahl an zur Verfügung stehenden neutralen Dissoziationsfragmenten erklären. Der in der Abbildung 9.8 erkennbare Trend steht in guter Übereinstimmung mit den von Räsänen und Petterson [105] bei der Photodissoziation von HI in Xenonmatrizen gewonnenen Ergebnissen.

Die Untersuchungen in Xenonmatrizen lassen aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten keinen eindeutigen Schluß zu. Dennoch besitzen alle mit Quadrat- und Diamantsymbolen versehenen Kurven ein gemeinsames lokales Minimum. Unabhängig davon, ob es sich um XeD_2 , XeH_2 oder DXeCl handelt, werden bei der Bestrahlung der Xenonmatrizen mit 170 nm besonders wenige dieser Produkte erzeugt. Im Abschnitt 10.4.1 wird die Wellenlängenabhängigkeit der Bildung der Ionen vom Typ Xe_2H^+ diskutiert. Dort zeigt sich, daß bei der Dissoziation von HCl bzw. DCl in Xenonmatrizen mit Licht der Wellenlänge 170 nm die höchste Zahl an Ionen gebildet wird.¹³ Der dazu gegenläufige Trend, welcher in der Abbildung 9.8 erkennbar ist, schließt die ionischen Spezies als Vorläufer der neutralen Moleküle aus.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das nach dem Tempern der Matrizen auftretende Molekül HKrCl aus neutralen Dissoziationsfragmenten gebildet wird und seine Bildungswahrscheinlichkeit in Konkurrenz zu ionischen Produkten steht. Damit konnten die von Räsänen und Petterson [105] durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden.

9.4 XeCl: Ein neues Fragment der HCl-Dissoziation in Xenonmatrizen

Das in der Abbildung 9.1 dargestellte Spektrum zeigt neben den bereits bekannten Emissionen bei 255 und 562 nm ein weiteres Bandenmultiplett, das erstmals bei der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen beobachtet werden konnte. Nach den Untersuchungen von Apkarian und Fajardo [15] sollte die Emission bei 562 nm die einzige sein, welche von der Anregung der gebildeten Cl-Fragmenten in der Matrix stammt. Da bei deren Experimenten der Eduktnachweis fehlte, konnten die Autoren nicht die absolute Menge an dissoziiertem Edukt mit der Signalzunahme bei 562 nm (Xe_2Cl -Emission) vergleichen. Sie postulierten jedoch, daß der strahlende Zerfall von Xe_2Cl bei 562 nm als sensibler Indikator für die Menge an dissoziierten HCl-Molekülen benutzt werden könnte. Es sei daran erinnert, daß nach Apkarian und Fajardo die Photodissoziation von HCl nach einem Zwei-Photonen-Prozeß über die Bildung von angeregtem XeCl abläuft. Diese Spezies soll dann nach Reaktion 9.1 quantitativ zu Xe_2Cl weiterreagieren. Dieser Exziplex zerfällt strahlend unter Emission von Licht der Wellenlänge von 562 nm. Die Emissionsintensität sollte daher nach Apkarian und Fajardo die Menge an dissoziiertem HCl widerspiegeln.



Das Spektrum in der Abbildung 9.1 zeigt jedoch eine zusätzliche Bandenstruktur im Bereich von 380–450 nm. Im Anhang B wird gezeigt, daß die Struktur in

¹³Bei kürzeren Wellenlängen wurde festgestellt, daß die gebildeten Ionen durch das Bestrahlungslicht wieder abgebaut wurden. Deshalb werden bei 170 nm die meisten Ionen generiert.

diesem Bereich sich aus mindestens vier Banden zusammensetzt. Die beiden dominanten Banden, welche als I und II bezeichnet werden, sind dem strahlenden Zerfall von XeCl zuzuordnen. Die breite Bande IV wird vermutlich von einem HCl:Xe-Produktkomplex verursacht.

Apkarian und Fajardo [15] gehen davon aus, daß bei der Photodissoziation von HCl der strahlende Zerfall von XeCl deshalb nicht zu beobachten sei, da dessen Lebensdauer im angeregten C-Zustand kürzer als 18 ps ist, bevor er zu Xe₂Cl weiterreagiert. Dies widerspricht aber den im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Resultaten.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Emissionsbanden I und II bei 395 und 418 nm durch den strahlenden C→A- und C→X-Zerfall des XeCl-Exziplekes verursacht werden. Diese Zuordnung ist durch die Korrelation der Intensität der Emission bei 418 nm mit dem Dissoziationsverhalten von HCl, durch Vergleichsexperimente zwischen HCl-dotierten Xenonmatrizen und DCl-dotierten Xenonmatrizen und insbesondere durch den Vergleich der Übergänge mit den bekannten Emissionen von XeCl in Argon- und Kryptonmatrizen und in der Gasphase möglich.

Im Anhang C.2.1 wird gezeigt, daß die Intensität der Fluoreszenz bei 420 nm (Wellenlänge der Messung) durch die Bestrahlung der Matrizen in kontinuierlicher Weise ansteigt. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Emission von einem Reaktionsprodukt der Dissoziation hervorgerufen wird. Ein detaillierter Vergleich zwischen der Abnahme des Edukts und der Intensitätszunahme der Emission bei 420 nm bei unterschiedlichen Wellenlängen findet sich ebenfalls im Anhang C.2.1.

Um auszuschließen, daß die Emissionsbanden I und II durch die Dissoziation von Verunreinigungen (z.B. Cl₂) hervorgerufen werden, wurden Vergleichsmessungen an DCl-dotierten Xenonmatrizen durchgeführt.¹⁴ In der Abbildung 9.9 wird die Intensitätsentwicklung der Bande II während der Dissoziation mit verschiedenen Lichtwellenlängen dargestellt.

Zur Interpretation der Daten müßten eigentlich die Absorptionsquerschnitte von HCl und DCl in Xenonmatrizen miteinander verglichen werden. In der Literatur finden sich jedoch keine Absolutwerte für DCl.

Mittels der Reflexionsnäherung¹⁵ wurde der Verlauf des Absorptionsspektrums von DCl in Xenonmatrizen im Vergleich zum HCl/Xe-Absorptionsspektrum abgeschätzt.¹⁶ Bei 180 nm sollte der Absorptionskoeffizient von DCl etwas kleiner sein als bei HCl, wohingegen sich bei 160 nm das Verhältnis um-

¹⁴In undotierten Xenonmatrizen konnten die Emissionsbanden I und II nicht beobachtet werden. Damit scheiden Verunreinigungen als Ursache für die Emissionsbanden ebenfalls aus.

¹⁵Die Reflexionsnäherung wird in dem Abschnitt 12.1.2 vorgestellt.

¹⁶DCl besitzt aufgrund seiner höheren Masse in Relation zu HCl eine geringere Nullpunktsenergie. Die reduzierten Massen der beiden Moleküle unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2. Deshalb ist die Energie der Nullpunktsschwingung von HCl nach

$$\nu = 1/2\pi\sqrt{k/\mu} \quad (9.2)$$

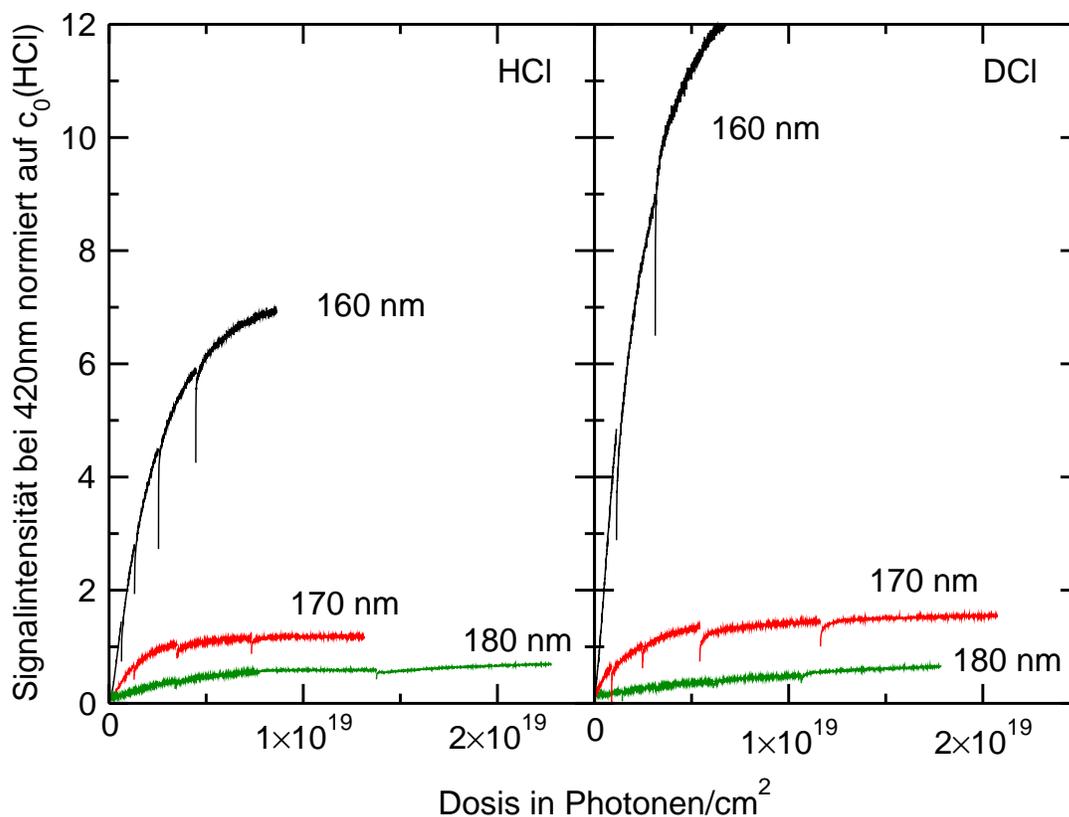


Abbildung 9.9: Verlauf des XeCl-Signals der Bande II bei 420 nm bei der Dissoziation mit 180, 170 und 160 nm. Linke Abbildung: HCl/Xenon 1:300. Rechte Abbildung: DCI/Xenon 1:300.

kehrt. Bei einer Wellenlänge von 170 nm sollten beide Moleküle, entsprechend der Abschätzung, eine ähnliche Absorptionsstärke besitzen.

Die in der Abbildung 9.9 gezeigten Messungen der Signalentwicklung spiegeln das für die beiden Moleküle relativ zueinander abgeschätzte Absorptionsverhalten wider. Bei der Dissoziation mit Licht der Wellenlänge von 180 nm ist die XeCl-Bildungsrate in der mit DCI dotierten Xenonmatrix wesentlich geringer als im System HCl/Xenon. Die Messung bei 170 nm ergibt für beide Moleküle einen ähnlichen Signalverlauf. Dagegen ist bei 160 nm der Signalzuwachs in der mit DCI dotierten Matrix stärker. Die mittels der Reflexionsnäherung abgeschätzte relative Stärke der Absorption von HCl und DCI, spiegelt sich in dem Zuwachsverhalten der XeCl-Signale wider. Dieses eindeutige Verhalten läßt

um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als bei DCI. Dies wirkt sich auf die Lage der R(0)-Schwingungsübergänge der beiden Moleküle aus. Diese liegen in Xenonmatrizen bei 2857.9 cm^{-1} (HCl) und bei 2069 cm^{-1} (DCI). Im Absorptionsspektrum zum repulsiven A-Zustand drückt sich diese geringere Nullpunktsenergie von DCI in einer Reduzierung der Breite des Franck-Condon-Bereiches aus.

mit hoher Sicherheit den Schluß zu, daß die Emissionsbanden I und II durch ein Produkt der HCl bzw. DCl-Dissoziation hervorgerufen werden. Darüber hinaus zeigen die Vergleichsmessungen mit DCl, daß das Cl-Fragment und nicht das H-Fragment die Emissionsbanden verursacht.

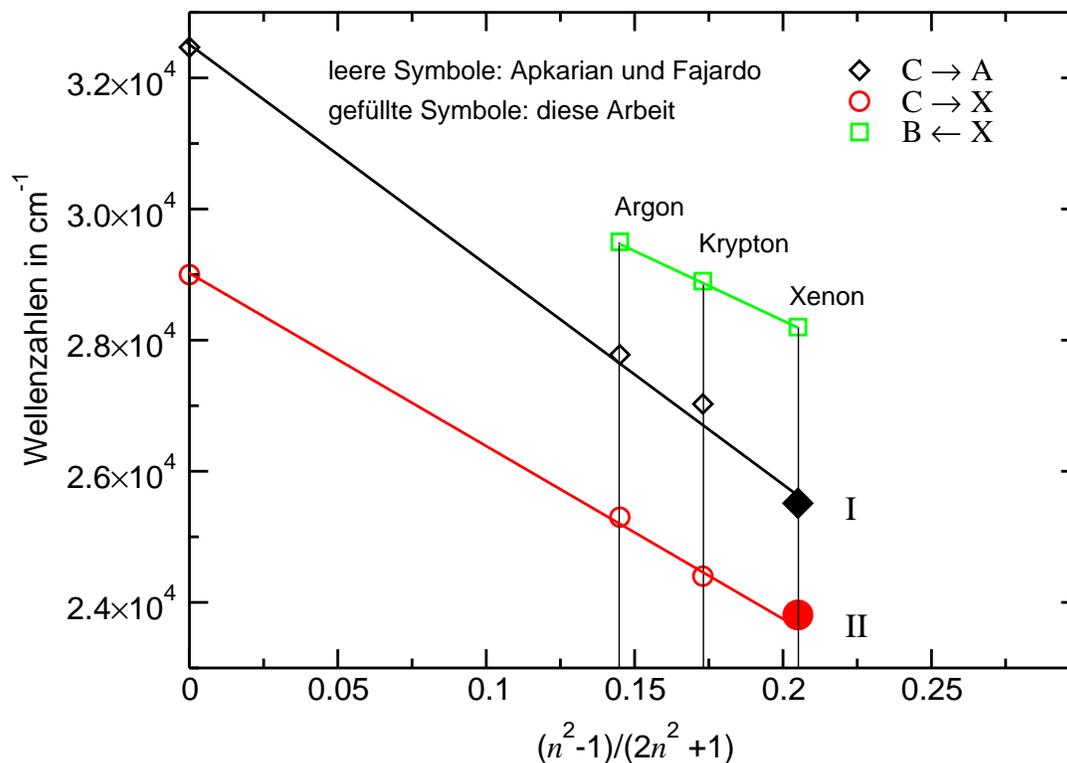


Abbildung 9.10: Verschiebung der XeCl-Übergänge für die Gasphase, Argon-, Krypton- und Xenonmatrix. Die kleinen Symbole stehen für die Messungen von Apkarian und Fajardo [15]. Die Werte, welche als große Symbole dargestellt sind, wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

Das wichtigste Argument für die Zuordnung ergibt sich jedoch aus der Untersuchung der Verschiebung der C→A- und C→X-Übergänge des XeCl-Exziplekes in unterschiedlichen Matrizen. In der Abbildung 9.10 sind die bekannten Übergänge von XeCl in der Gasphase, in Argon- und Kryptonmatrizen zusammen mit den Signalpositionen der neuen Banden I und II dargestellt. In dem Abschnitt 4.7 wurde der Einfluß der Dielektrizitätskonstante (bzw. des Brechungsindex) auf die Matrixverschiebung von ionischen Zuständen, wie beispielsweise die B- und C-Zustände von Xe^+Cl^- , durch die Polarisation der Matrix diskutiert. Apkarian und Fajardo [15] konnten zeigen, daß die Energien der C→X- und C→A-Übergänge (kleine leere Symbole in der Abbildung 9.10) des XeCl-Exziplekes, in den Systemen Gasphase, HCl/Xe/Argon HCl/Xe/Krypton

linear mit der Größe $(n^2-1)/(2n^2+1)$ skalieren.¹⁷ Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für die neuen Emissionsbanden bei 395 und 418 nm (gefüllte Raute und gefüllter Kreis in der Abbildung 9.10), passen sehr gut in den von Apkarian und Fajardo beschriebenen Trend.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die in der Abbildung 9.1 gezeigten Banden I und II mit hoher Sicherheit dem strahlenden Zerfall des XeCl-Exziplekes zugeordnet werden können. Diese Emissionsbanden konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals bei der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen beobachtet werden.

9.5 Mögliche Bildungsprozesse für XeCl

Die Beobachtung der Emissionsbanden I und II während des Dissoziationsvorgangs ist ein Hinweis darauf, daß die von Apkarian und Fajardo formulierte chemische Assoziationsreaktion der Gleichung 9.1 nicht quantitativ abläuft. Thermodynamisch sollte die Reaktion in der Gleichung 9.1 jedoch erlaubt sein. Dies wurde durch die Messungen von Apkarian und Fajardo [15] und die Rechnungen von George und Last [51]¹⁸ nachgewiesen. Es müssen deshalb andere Ursachen für die Bildung des XeCl-Exziplekes vorliegen. In diesem Zusammenhang muß eine bemerkenswerte Eigenschaft der Emission erwähnt werden: Infolge thermischer Behandlung (Tempern der Matrix bei 45 K) verschwinden die Emissionen bei 395 und 418 nm fast vollständig. Eine detailliertere Diskussion der Ergebnisse der Temperstudien findet sich im Anhang C.1. Drei Gründe vermögen die Beobachtung der XeCl-Emission, im Gegensatz zu den Untersuchungen von Apkarian und Fajardo, zu erklären.

1. Die Dissoziation von HCl-Molekülen, die in Defektstrukturen während des Präparationsprozesses isoliert wurden.
2. Es existiert eine Barriere, welche die chemische Assoziationsreaktion 9.1 verhindert.
3. Die Dissoziation von HCl-Molekülen führt zu einer Isolation der Cl-Fragmente in unterschiedlichen Positionen.

Durch ein einfaches Experiment war es möglich, den Punkt 1 weitestgehend auszuschließen. In der Abbildung 9.11 wird gezeigt, daß die Bildungsrate der XeCl-Emission nicht durch einen Temperzyklus beeinträchtigt wird. Bei dieser Messung wurde vor (Linie 1) und nach (Linie 2) einem Temperzyklus (45 K, 1/2

¹⁷ n ist der Brechungsindex der Trägermatrix.

¹⁸Die Rechnungen von George und Last ergaben, daß das Minimum des 4^2T -Zustandes von Xe₂Cl etwa 1 eV unterhalb der Energie des C-Zustandes von XeCl liegt.

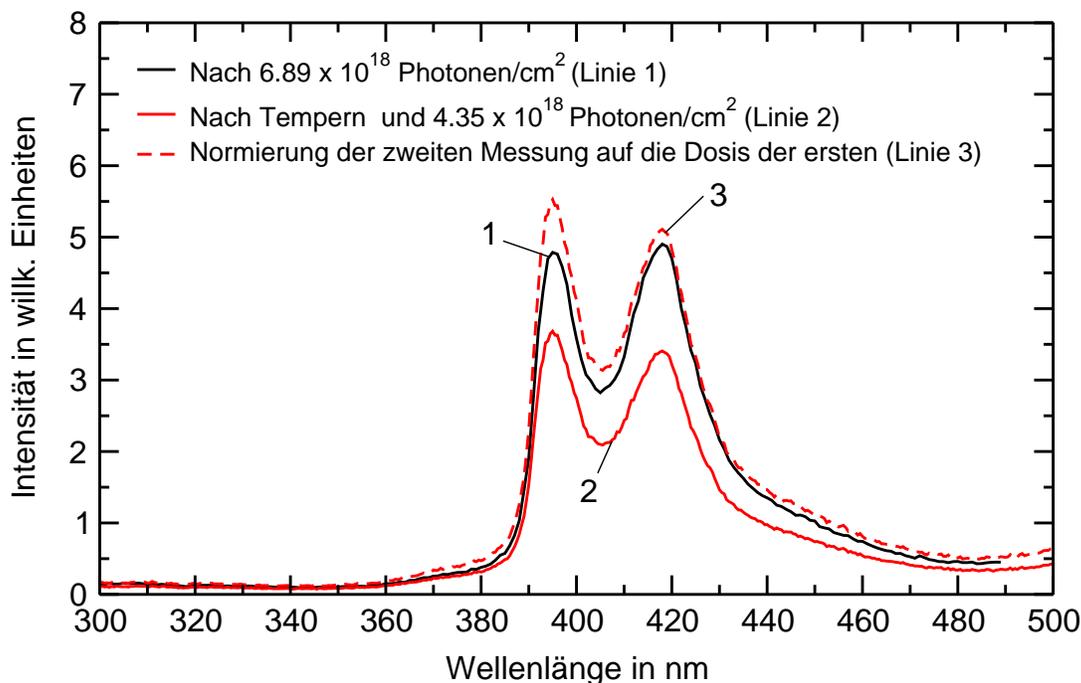


Abbildung 9.11: Entwicklung der XeCl-Emission vor und nach einem Temperzyklus in einer (1:300) mit HCl dotierten Xenonmatrix (Linie 1 und 2). Zum quantitativen Vergleich (Linie 3) wurde die Intensität der Linie 2 auf die Bestrahlungsdosis von Linie 1 normiert. Die Anregung der Emission wurde bei 170 nm durchgeführt.

Stunde) eine mit 1:300 dotierte HCl/Xenonmatrix mit einer bestimmten Photonendosis bestrahlt. Die Normierung der Linie 2 auf die Bestrahlungsdosis von Linie 1 ergibt (Linie 3), daß die Rate der XeCl-Bildung vor und nach dem Tempervorgang gleich groß ist (Linie 1 \approx Linie 3). Offenbar wird durch das Tempern der Matrix die Rate der XeCl-Bildung nicht beeinflusst. Wenn die Emissionsbanden I und II nur durch die Dissoziation von in Defektstrukturen isolierten HCl-Molekülen hervorgerufen werden würden, so sollte nach dem Tempern eine geringere Bildungsrate beobachtbar sein. Das Tempern der Matrix wirkt sich aber nicht auf das Dissoziationsverhalten des HCl-Moleküls aus. Die gute kristalline Qualität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Matrizen wird bei dieser Messung ebenfalls deutlich. Demnach können nur die Punkte 2 und 3 als mögliche Erklärung für die Beobachtung der Emission angesehen werden. Für den Punkt 2 sprechen vor allem die Ergebnisse der Simulationen von Gersonde [33], welche die Existenz von metastabilen Zwischengitterplätzen, auf denen ein Cl-Atom positioniert werden kann, voraussagen. Eine eindeutige Entscheidung zwischen den Punkten 2 und 3 konnte innerhalb dieser Arbeit nicht erreicht werden. Die in dem Anhang C.2.1 dargelegten Ergebnisse eines quantitativen Vergleiches zwischen der Eduktabnahme und der Fluoreszenzemission von Xe₂Cl

und XeCl sprechen dafür, daß sowohl eine Barriere bei der Reaktion 9.1 als auch die Bildung von Cl-Fragmenten in unterschiedlichen Einbaupositionen nach dem Dissoziationsvorgang zur Erklärung der Befunde möglich sind.

Kapitel 10

Mechanismen der HCl-Dissoziation

Durch die experimentellen Untersuchungen am 3m NIM2 Strahlrohr bei Bessy I war es erstmals möglich, die Eduktkonzentration während eines Photodissoziationsvorgangs mit SR zu ermitteln. Dies erlaubte es, die Dissoziationseffizienz für die Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen direkt zu bestimmen. Eine unimolekulare Reaktion, wie die Photodissoziation von HCl



kann durch ein monoexponentielles Zerfallsgesetz (Gleichung 10.2) beschrieben werden. Dabei ist die Konzentration des Edukts N eine Funktion der Bestrahlungsdosis D (gemessen in Photonen/cm²).

$$N = N_0 \times e^{-\sigma \times q \times D} \quad (10.2)$$

σ ist der Absorptionswirkungsquerschnitt des reaktiven Übergangs in cm² und q die Dissoziationseffizienz des Prozesses, die in Teilchen/Photon anzugeben ist.

Interessanterweise ergibt die Analyse der Meßergebnisse in Xenonmatrizen (Abbildung 10.2), daß nur bei einer Dissoziation mit den Wellenlängen 175 nm und 165 nm ein monoexponentieller Zerfall beobachtet werden kann. In Kryptonmatrizen zeigen nur die Messungen bei 160 nm und 170 nm ein monoexponentielles Verhalten. Nach Dickgießer und Schwentner, welche die Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen [90] bei 173 nm untersucht haben, sind drei Ursachen für die Abweichung von einem monoexponentiellen Zerfall verantwortlich:

1. Ein durch Streuung veränderter Weg des Dissoziationslichtes.
2. Während des Dissoziationsprozesses ändert sich die HCl-Konzentration in dem bestrahlten Probevolumen nicht gleichmäßig.
3. Die Absorption des Dissoziationslichtes durch Produkte.

Bei dem Punkt 1, dem Lichtverlust durch Streuung, muß man aufgrund der λ^{-4} -Abhängigkeit des Streuquerschnitts zwischen der IR-Detektion und der VUV-Anregung unterscheiden. Da die Schichtdicken auf $9\ \mu\text{m}$ beschränkt wurden, ist jedoch dieser Punkt für beide Prozesse nicht maßgeblich. Entsprechend den Messungen von Dickgießer [90] sind nur die Punkte 2 und 3 als relevant bei der Diskussion der Abweichungen anzusehen.

Die Absorption durch Photoprodukte (Punkt 3) wurde bei der Photodissoziation von HCN und HNCO in Xenonmatrizen von Khriachtchev und Räsänen [106, 107] erstmals diskutiert. Die Autoren stellten bei dem Vergleich von IR-Absorptions- und LIF-Signalen fest, daß die Fluoreszenzsignale ab einer bestimmten Bestrahlungsdosis einen Sättigungswert erreichen, obwohl in Absorption eine weitere Reaktion beobachtet werden konnte. Die Autoren erklärten dieses Verhalten durch die Absorption der bei dem Dissoziationsprozeß gebildeten H-Fragmente.¹ Diese Absorption konkurriert mit dem LIF-Prozeß um das eingestrahlte Licht. Khriachtchev und Räsänen [106, 107] haben deshalb für diese Beobachtung den Begriff der *self-limitation* (= Selbstbeschränkung) gewählt.

Anhand der Abbildung 10.1 kann man erkennen, daß dieser Effekt auch bei der Photodissoziation von HCl in Krypton- und Xenonmatrizen berücksichtigt werden muß. Die Abbildung zeigt die Anregungsspektren der H- und Cl-Fragmente in Xenon- und Kryptonmatrizen. In Xenonmatrizen erstreckt sich die Absorption der H-Fragmente über den Bereich von 160 bis 210 nm, mit einem Einschnitt (markiert durch einen Pfeil) bei 175 nm. Die Absorption der Cl-Fragmente, welche zur Bildung der Xe_2Cl -Exziplexe führt, setzt erst unter 160 nm ein. Da keine Messungen unterhalb einer Wellenlänge von 160 nm durchgeführt wurden,² wird nur in einem schmalen Bereich um 175 nm die Photodissoziation von HCl nicht durch Absorption gebildeter Photoprodukte gestört. Dies erklärt, warum nur bei der Photodissoziation mit Licht der Wellenlänge von 175 nm eine annähernd monoexponentielle Abnahme des HCl-Edukts beobachtet werden konnte. In Kryptonmatrizen absorbieren dagegen die H-Fragmente erst ab 155 nm, wohingegen im langwelligen Spektralbereich die Absorption durch die Cl-Fragmente dominiert. Deshalb ist hier der Bereich um 160 nm durch eine geringe Absorption der Photoprodukte ausgezeichnet; er wurde von Dickgießer und Schwentner [90] ausschließlich gewählt.

Nach den Studien von Sheats, Diamond und Smith [108] existiert keine analytische Formel, welche die Entwicklung der Produktkonzentration entsprechend der Gleichung 10.2 zu beschreiben vermag. Zur Variation der kinetischen Überschußenergie, welche dem HCl-Molekül über die Photodissoziation zugeführt wird, muß die Photodissoziation in einem weiten spektralen Bereich durchgeführt werden. Deshalb wurde ein Computerprogramm entwickelt, wel-

¹Im Abschnitt 9.1 wurde gezeigt, daß diese im Bereich von 200–160 nm sehr effizient Licht absorbieren.

²Aufgrund der einsetzenden Absorption des ersten Xenonexzitons (Maximum bei 153 nm).

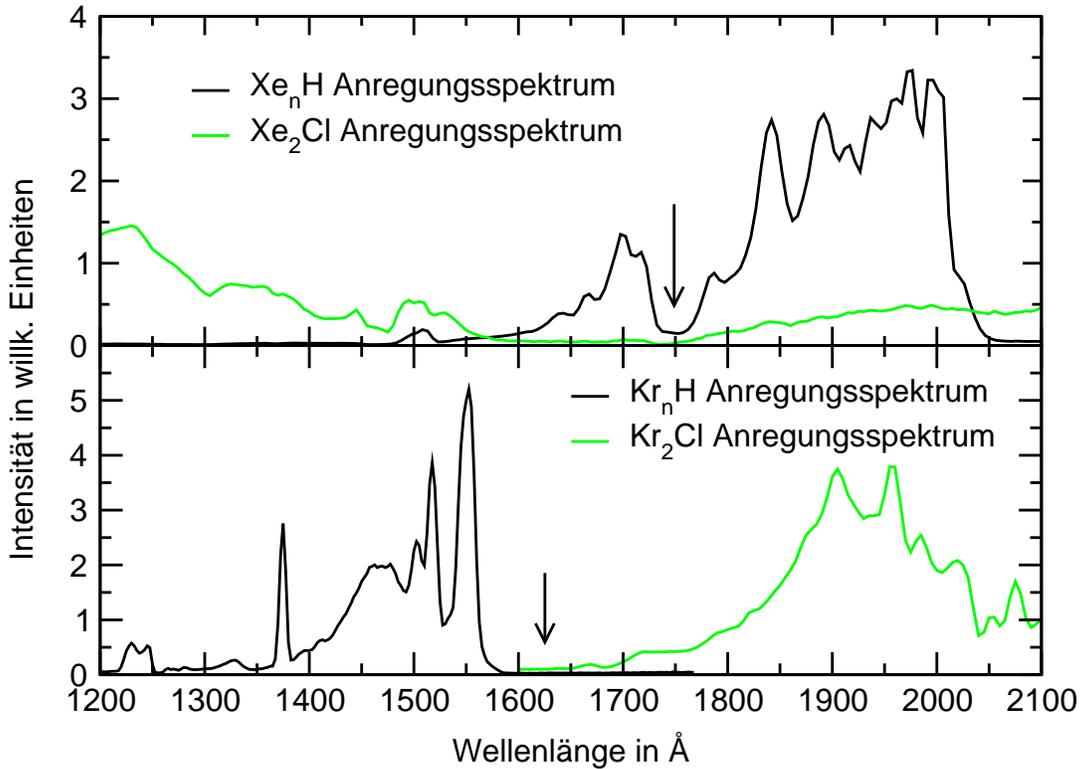


Abbildung 10.1: Vergleich der Anregungsspektren der H- und Cl-Fragmente in Xenon- (obere Abbildung) und Kryptonmatrizen (untere Abbildung).

ches den Verlauf der HCl-Abnahme unter Berücksichtigung der konkurrierenden Produktabsorption simuliert.

10.1 Simulation der Photodissoziation von HCl

Zur Simulation der Photodissoziation wurde die Matrix, die typischerweise eine Dicke von etwa $9\ \mu\text{m}$ besitzt,³ in eine große Anzahl dünner Schichten⁴ m_i der Dicke d unterteilt. Zu Beginn der Simulation wurde die HCl-Konzentration in jeder Schicht auf die Ausgangskonzentration ($c_{\text{HCl}}(m_i) \approx 5.8 \times 10^{19}$ Teilchen/cm³ bei einer Dotierung von 1:300 HCl/Xenon) gesetzt. Der Prozeß der Photodissoziation wird dann in eine Zahl von Teilschritten j unterteilt. Die Produktbildungsrate $d c(P(m_i)_j)/dt$ in der Schicht m_i wird dann für jeden Zeitpunkt j nach der Formel

$$\frac{d c(P(m_i)_j)}{dt} = \Phi(m_{i-1})_{j-1} \sigma_{\text{HCl}}(\lambda) q c_{\text{HCl}}(m_i) \quad (10.3)$$

³Wert gilt für Xenonmatrizen. Die Dicke der Kryptonmatrizen betrug $3.7\ \mu\text{m}$.

⁴Typischerweise wurden 400 Schichten benutzt.

berechnet. In der Gleichung 10.3 ist $\sigma_{HCl}(\lambda)$ der Absorptionswirkungsquerschnitt von HCl (Abbildung 4.7), q die Dissoziationseffizienz, $\Phi(m_i)_j$ der Fluß und $c(P(m_i)_j)$ die Konzentration des Produkts P in der Schicht m_i zum Zeitpunkt j . Der Photonenfluß ist, wie anhand von der Gleichung 10.4 erkennbar, eine Funktion der in der Schicht m_i vorliegenden Edukt- und Produktkonzentration. Bei jedem Zeitschritt j trifft eine definierte Menge an Photonen auf die Oberfläche, d.h. auf die oberste Zelle m_0 auf. Über die Gleichungen 10.4 – 10.6 wird nun für jeden Zeitschritt j und jede Schicht der Fluß $\Phi(m_i)_j$ berechnet.

$$\Phi(m_i)_j = \phi(m_{i-1})_j(1 - \tau(P) - \tau(HCl)) \quad (10.4)$$

$$\tau(P) = \sigma_P(\lambda) \times c(P(m_{i-1})_j) \times d \quad (10.5)$$

$$\tau(HCl) = \sigma_{HCl} \times \frac{d c(P(m_{i-1})_j)}{dt} / q \times d \quad (10.6)$$

Die Gleichung 10.4 berücksichtigt bei der Berechnung des Flusses, welcher in die Schicht m_i gelangt, die Absorption des Lichtes in den darüberliegenden Schichten m_0 bis m_{i-1} . Diese setzt sich aus zwei Anteilen $\tau(P)$ und $\tau(HCl)$ zusammen. $\tau(P)$ berücksichtigt die Absorption des eingestrahlt Lichtes aufgrund der gebildeten Fragmente. In Xenonmatrizen sind dies, im untersuchten Spektralbereich, ausschließlich die erzeugten H-Fragmente. Die Größe $\sigma_P(\lambda)$ sollte demnach dem Absorptionsquerschnitt der Xe_nH -Anregung entsprechen. $\tau(HCl)$ ist die Absorption durch die Photodissoziationsprozesse.

In Kryptonmatrizen absorbieren im kurzwelligen Bereich ($\lambda < 160$ nm) die gebildeten H-Fragmente, wohingegen im längerwelligen Bereich entsprechend der Abbildung 10.1 die Cl-Fragmente absorbieren sollten. Die Absolutwerte dieser Größen sind nicht bekannt; jedoch geben die in der Abbildung 10.1 dargestellten Anregungsspektren deren spektralen Verlauf wieder.

Um die experimentellen Daten gut zu beschreiben, wurden die beiden Größen q und $\sigma_P(\lambda)$ innerhalb der Simulation variiert. Die erhaltenen Werte für $\sigma_P(\lambda)$ reproduzieren den Verlauf der Anregungsspektren in der Abbildung 10.1. Dies zeigt, daß das Verfahren konsistente Werte liefert. Es sei hier angemerkt, daß für die Anpassung die beiden Größen nicht beliebig variiert werden können. Um einen korrekten Verlauf der Dissoziation bei geringen Bestrahlungsdosen zu erzielen, muß vor allem die Größe q optimal angepaßt werden. Für die Anpassung bei hohen Strahlungsdosen ist $\sigma_P(\lambda)$ der entscheidende Parameter.

10.2 Ergebnisse der Simulation — Absorption der Produkte

Die Abbildungen 10.2 und 10.3 stellen eine Auswahl der Ergebnisse der Simulation im Vergleich mit den experimentellen Werten dar. Die in den Abbildungen 10.2 und 10.3 eingezeichneten Symbole geben den Verlauf der HCl-Konzentration für die verschiedenen benutzten Dissoziationswellenlängen an;

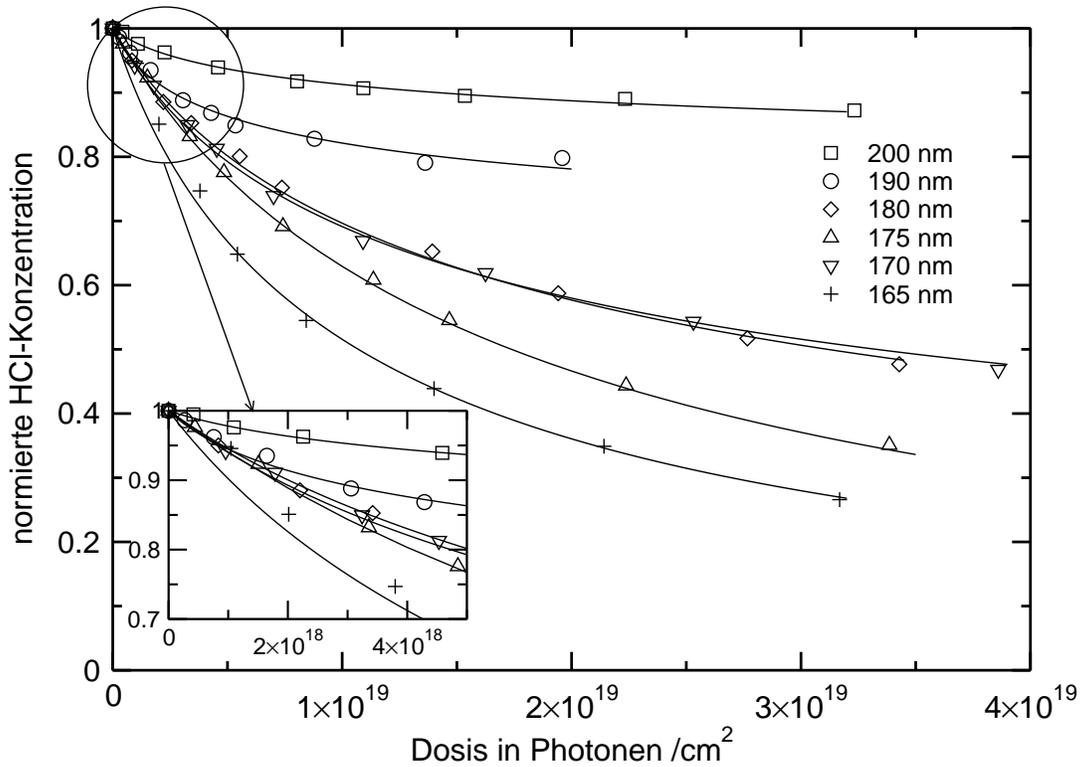


Abbildung 10.2: Vergleich des Dissoziationsverhaltens von HCl/Xenon 1:300 bei verschiedenen Wellenlängen. Die Meßwerte sind durch Symbole, die zugehörigen Simulationen jeweils in Form einer durchgezogenen Linie dargestellt.

die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis der Simulationsrechnung, welche durch Anpassung der beiden Parameter $\sigma_P(\lambda)$ und q erhalten wurden. Der vergrößerte Ausschnitt in der jeweiligen Grafik zeigt, daß auch das Dissoziationsverhalten zu Beginn der Reaktion sehr gut durch die Simulation beschrieben werden konnte.

Im folgenden sollen nun die aus der Simulation erhaltenen Werte für die Parameter $\sigma_P(\lambda)$ und q diskutiert werden. In der Abbildung 10.4 sind die Anregungsspektren der Photofragmente in Krypton- und Xenonmatrizen mit den Werten für $\sigma_P(\lambda)$, die zur Anpassung der experimentellen Daten in den Abbildungen 10.2 und 10.3 benutzt wurden, verglichen. Die Ergebnisse der Simulation wurden zur Verdeutlichung mit Geraden verbunden. Die eingetragenen Werte für $\sigma_P(\lambda)$ passen gut in den Verlauf der Anregungsspektren. Sowohl die Minima als auch der Anstieg der experimentellen Kurve zu 2000 \AA finden sich in den Werten für $\sigma_P(\lambda)$ wieder. Die Struktur bei 1700 \AA im Xe_nH -Anregungsspektrum wird ebenfalls korrekt wiedergegeben. Wie in Kapitel 9.1 dargestellt, ist die Struktur des Anregungsspektrums abhängig von dem HCl-Dissoziationsgrad. Die hohe Oszillatorstärke der Absorption bedingt eine rasche Sättigung der Emission,

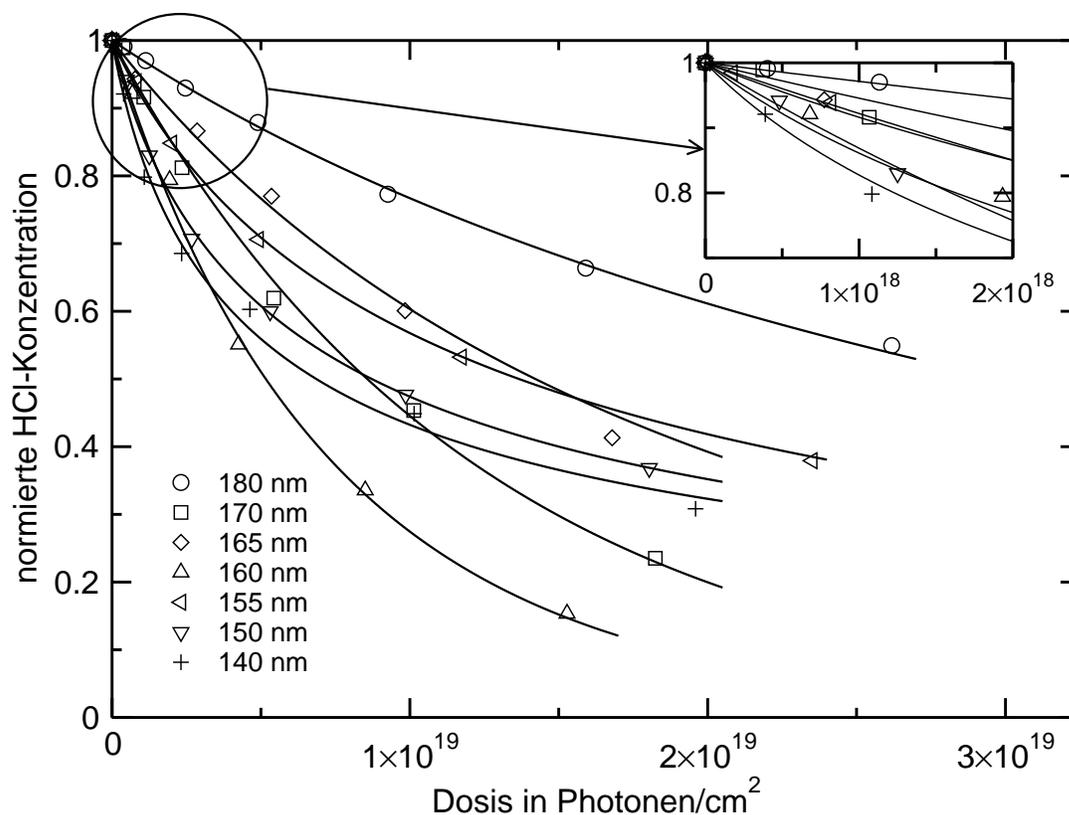


Abbildung 10.3: Vergleich des Dissoziationsverhaltens von HCl/Krypton 1:800 bei verschiedenen Wellenlängen. Die Meßwerte sind durch Symbole, die zugehörigen Simulationen jeweils in Form einer durchgezogenen Linie dargestellt.

welche sich in einer Veränderung der Struktur des Anregungsspektrums niederschlägt. Dieses Sättigungsverhalten kann den geringen Unterschied zwischen den experimentellen Anregungsspektren und den aus der Simulation ermittelten Absorptionskoeffizienten erklären. Die Auswertung liefert aber neben dem spektralen Verlauf erstmals die absoluten Werte der Absorptionsquerschnitte der Produkte Xe_nH , Kr_nH , Xe_2Cl und Kr_2Cl .

Die in Abbildung 10.4 angegebenen Absolutwerte für die Absorptionskoeffizienten der Xe_nH -Absorption mögen etwas hoch erscheinen. Deshalb soll mit Hilfe einer Abschätzung gezeigt werden, daß die bestimmten Werte im richtigen Größenbereich liegen. Als Beispiel soll hier das bei 200 nm durchgeführte Experiment in Xenonmatrizen dienen. Wie in der Abbildung 10.2 erkennbar, ist hier die konkurrierende Photoabsorption in der Xenonmatrix am stärksten. Deshalb wird bei der Dissoziation mit 200 nm nur ein Dissoziationsgrad von $\approx 85\%$ erreicht. Bei dieser Messung werden also nur 15% der im Bestrahlungsvolumen vorhandenen HCl-Moleküle umgesetzt. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß die Absorption der Xe_nH -Spezies so stark ist, daß die Strahlung nur

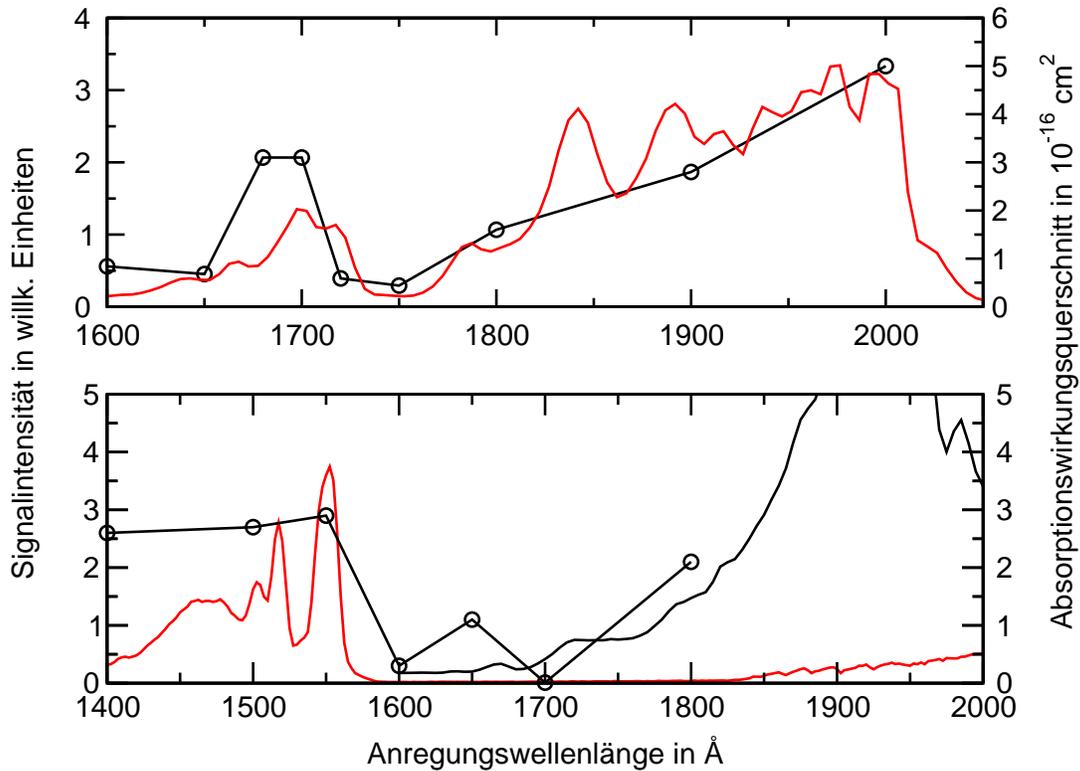


Abbildung 10.4: Vergleich der Simulation bestimmten Werte für die Absorptionswirkungsquerschnitte der gebildeten Dissoziationsprodukte. Obere Abbildung: Anregungsspektrum der Xe_nH-Anregung und Werte für $\sigma_P(\lambda)$ für die Dissoziation in Xenonmatrizen. Untere Abbildung: Anregungsspektrum der Kr_nH-Anregung und KrCl-Anregung im Vergleich mit den Werten für $\sigma_P(\lambda)$.

noch bis zu einer Tiefe von etwa 15 % der Gesamtdicke der Matrix,⁵ also etwa 1.35 μm , eindringen kann. Ein Dissoziationsgrad von 15 % bedeutet,⁶ daß etwa $c(P) = 9 \times 10^{18}$ Wasserstoffatome pro cm^3 gebildet wurden.⁷ Diese Menge muß ausreichen, das eingestrahlte Licht zu absorbieren, so daß kaum noch Dissoziation stattfindet. Die Intensität I des eingestrahlichten Lichtes, dessen Verlauf durch das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$I = I_0 e^{-\sigma_{Xe_nH} \times d \times c(P)} \quad (10.7)$$

⁵Typische Matrixdicken lagen bei 9 μm in Xenon- und 3.7 μm in Kryptonmatrizen.

⁶Bei 200 nm ist davon auszugehen, daß durch die Dissoziation vor allem die neutralen Fragmente H und Cl gebildet werden.

⁷Bei einer HCl-Ausgangskonzentration von 6×10^{19} Teilchen/ cm^2 .

beschrieben werden kann, muß also mindestens auf den $1/e$ -ten Teil der Ausgangsintensität I_0 abgefallen sein. Damit gilt:

$$1 \leq \sigma_{Xe_nH} \times d \times c(P) \quad (10.8)$$

Durch Einsetzen der Werte für die Eduktkonzentration $c(P)$ und der Eindring-

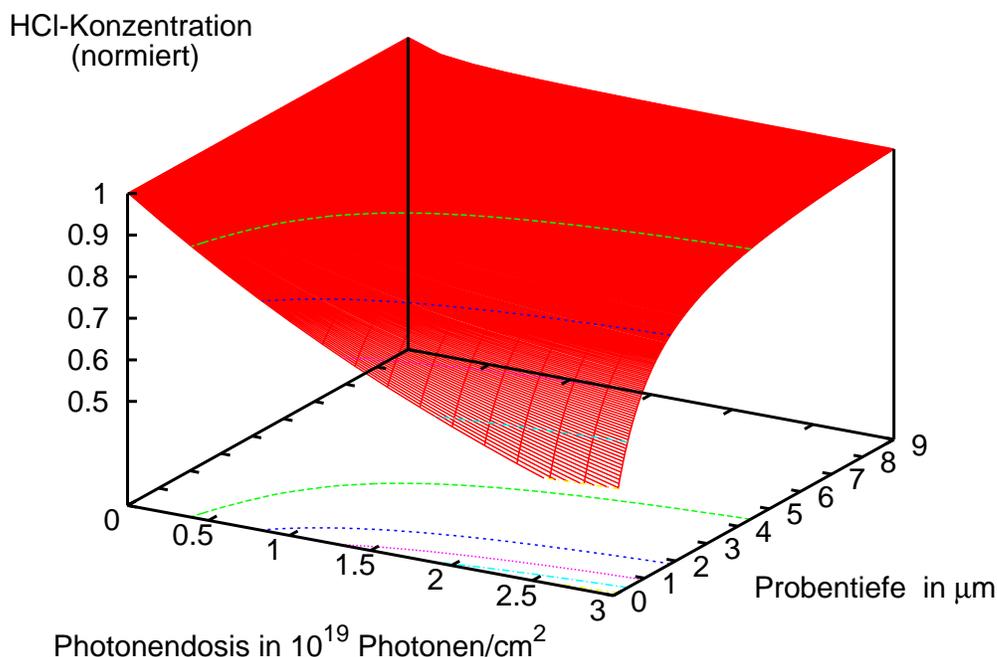


Abbildung 10.5: Dreidimensionale Darstellung des HCl-Konzentrationsverlaufs in einer mit 1:300 dotierten HCl/Xenonmatrix als Funktion der Bestrahlungszeit und der Probtiefe. Die Dicke der Matrix beträgt $9\ \mu\text{m}$; die Dissoziationswellenlänge $200\ \text{nm}$. $\sigma_P(200\ \text{nm})=5 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$. Die Äquipotentiallinien auf der Grundfläche sind in einem Abstand von 0.1 Einheiten eingefügt.

tiefe des Lichts $d = 1.35 \times 10^{-4}\ \text{cm}$, läßt sich $\sigma_{Xe_nH}(200\ \text{nm})$ der Wirkungsquerschnitt mit etwa 8.2×10^{-16} abschätzen, welcher in guter Übereinstimmung mit dem aus der Simulation erhaltenen Wert ist.

Die Auswirkung der Eindringtiefe von $1.35\ \mu\text{m}$ auf das Dissoziationsverhalten wird in der Abbildung 10.5 dargestellt. Diese dreidimensionale Darstellung der HCl-Konzentration in Abhängigkeit von der Photonendosis und der Probtiefe veranschaulicht die Einzelschritte der Simulation zeit- und raum aufgelöst. Schon ab einer Bestrahlungsdosis von 1×10^{19} Photonen/cm² ist eine merkliche HCl-Konzentrationsabnahme nur noch bis zu einer Probtiefe von $1.5\ \mu\text{m}$ zu

verzeichnen. In den tieferliegenden Schichten verändert sich aufgrund der starken Absorption der Produkte die Konzentration von HCl nur in der Anfangszeit der Bestrahlung. Die Eindringtiefe beträgt gegen Ende der Reaktion nur noch etwa $1/6$ der Gesamtdicke der Schicht nämlich $1.35 \mu\text{m}$, entsprechend der obigen Abschätzung.

Die Stärke der Absorption der gebildeten H-Fragmente wird durch den absoluten Vergleich der Absorptionskoeffizienten besonders deutlich. Das HCl-Molekül besitzt bei 200 nm einen Absorptionskoeffizienten von $6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Der Wert für $\sigma_{Xe_n H}(200 \text{ nm})$ bei einer Wellenlänge von 200 nm beträgt 5×10^{-16} . Damit ist die HCl-Absorption um drei Größenordnungen schwächer als die Absorption der erzeugten Photoprodukte.

10.3 Ergebnisse der Simulation — Dissoziationseffizienz des Edukts

Ziel der Simulation war es, die Effizienz für die permanente Dissoziation q des HCl-Moleküls in den Edelgasmatrizen Xenon und Krypton zu quantifizieren. Wie bereits erwähnt, konnte für diesen wichtigen photochemischen Elementarprozeß eine solche Größe bisher noch nicht korrekt bestimmt werden. Nachdem im vorherigen Abschnitt die gute Übereinstimmung zwischen den aus der Simulation gewonnenen Absorptionskoeffizienten der Produkte und deren experimentellen Anregungsspektren die korrekte Modellierung des Systems auswies, sollen im folgenden die Ergebnisse des zweiten Parameters q diskutiert werden.

In der Abbildung 10.6 sind die erhaltenen Werte für q zusammengefaßt. Ferner wurden die von Gödderz [14] angegebenen Werte für die Dissoziationsquantenausbeute eingetragen. Im Gegensatz zu der im Rahmen dieser Arbeit benutzten direkten Bestimmungsmethode konnten die Werte von Gödderz nur indirekt über die Zunahme des Fluoreszenzsignals der Dissoziationsfragmente H und Cl bestimmt werden. Hierdurch konnten nur Relativwerte für die Dissoziation bei den unterschiedlichen Wellenlängen erhalten werden. Die in [14] angegebenen Absolutwerte basieren auf einem Vergleich der Relativwerte mit Rechnungen von Gersonde [11]. Wie aus der Abbildung 10.6 ersichtlich, ermittelte Gödderz einen linearen Anstieg der Dissoziationseffizienz mit der Dissoziationsenergie im Bereich von 6–7 eV. Die von Gödderz bestimmten Werte unterscheiden sich sowohl im Zahlenwert, wie auch in deren Trend von den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten. Auffälligster Unterschied zu den Messungen von Gödderz ist der V-förmige Verlauf der Dissoziationseffizienz mit einem Minimum bei etwa 170 nm (7.3 eV) in Xenonmatrizen. In Kryptonmatrizen wird ausschließlich eine Abnahme der Dissoziationseffizienz mit zunehmender Dissoziationsenergie beobachtet. Der in Xenonmatrizen beobachtete Verlauf der Dissoziationseffizienz in Abhängigkeit der Dissoziationsenergie weist darauf hin, daß die HCl-Dissoziation in dieser Edelgasmatrix über zwei unterschiedliche Kanäle abläuft.

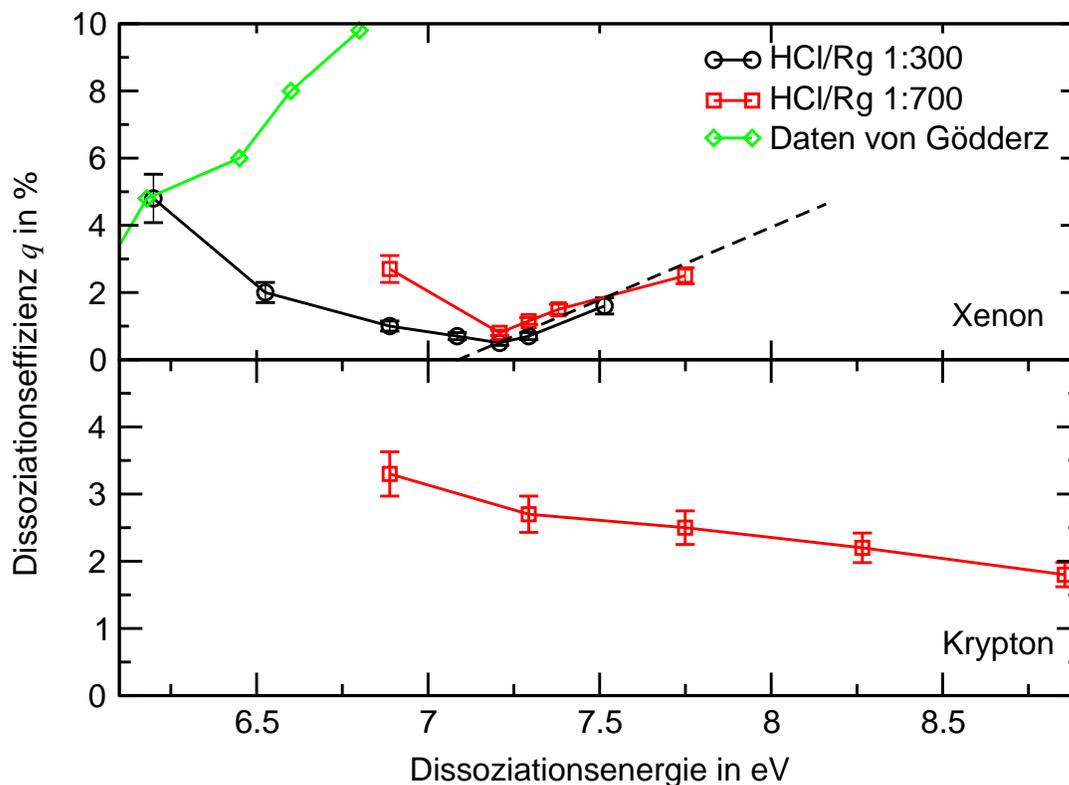


Abbildung 10.6: Die Dissoziationseffizienz q von HCl in Xenon- (obere Abbildung) und Kryptonmatrizen (untere Abbildung).

Die Zuordnung einzelner Reaktionskanäle macht es notwendig, die Lage der Zustände, über die der Photodissoziationsprozeß abläuft, zu berücksichtigen. In dem Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß das HCl-Molekül sich dadurch auszeichnet, daß der erste angeregte $A^1\Pi$ -Zustand (vgl. Abb. 4.1) energetisch weit von den anderen angeregten Zuständen des Moleküls getrennt ist. Die Photodissoziation in der Gasphase wird deshalb von der Photoanregung der HCl-Moleküle in diesen Zustand bestimmt.

Dies wird in der obersten Grafik der Abbildung 10.7 deutlich. Wiedergegeben ist hier das von Lee [41] gemessene Absorptionsspektrum des HCl-Moleküls in der Gasphase. Bis zu einer Dissoziationsenergie von 9 eV wird das Spektrum durch die Absorption des $A^1\Pi$ -Zustandes bestimmt. Die in den Edelgasmatrizen Argon bis Xenon von Gödderz aufgenommenen HCl-Absorptionsspektren wurden bereits im Abschnitt 4.4 vorgestellt. Die vom leichten Edelgas Argon zum schweren Xenon zunehmende Abweichung vom Gasphasenabsorptionsspektrum ist ein deutlicher Hinweis auf die Absenkung höherer elektronischer Zustände in den Bereich des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustandes.

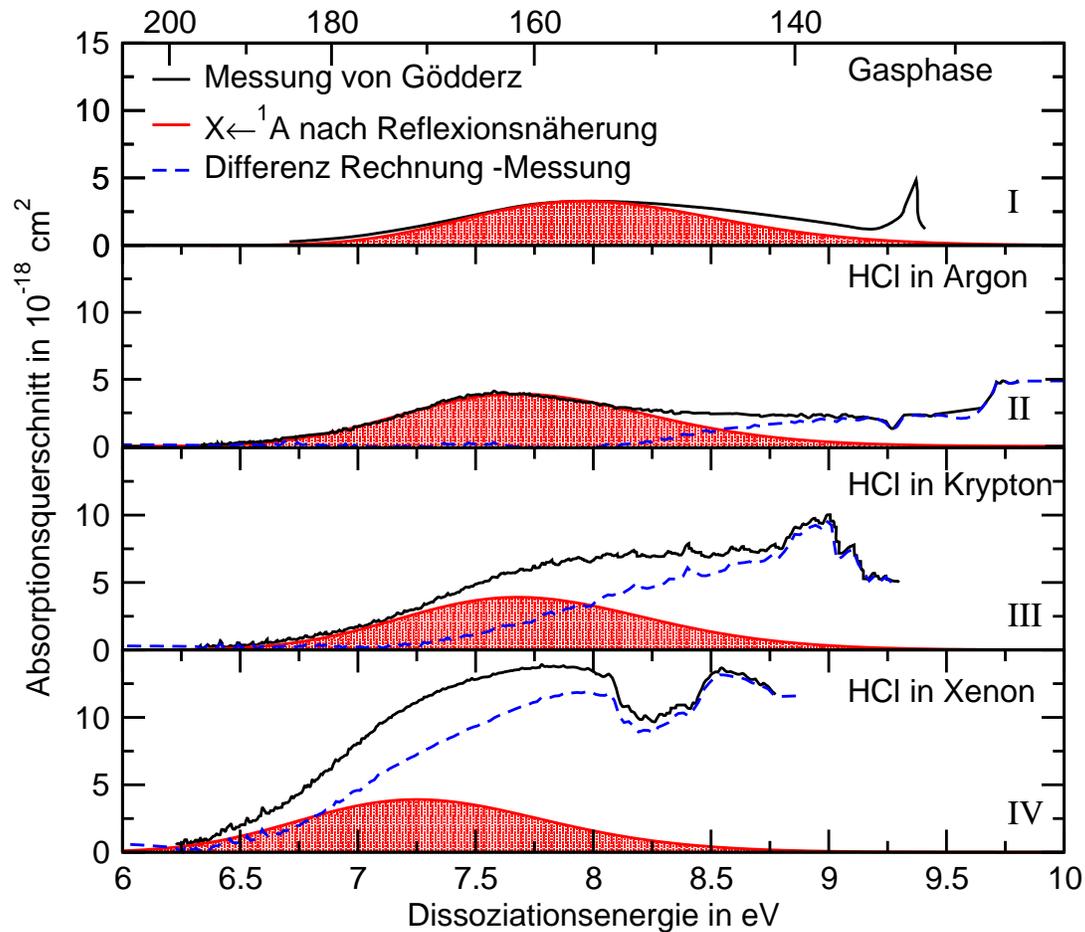


Abbildung 10.7: Durchgezogene Linien: Vergleich der Absorptionsspektren von HCl in der Gasphase und in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen (von oben nach unten). Hell unterlegt: Mittels einer erweiterten Reflexionsnäherung wurde der Beitrag abgeschätzt, welcher von der Absorption des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustandes herrührt. Die Differenz zwischen der Absorption des A -Zustandes und den experimentellen Spektren ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet.

Die Reflexionsnäherung ermöglicht es, den Verlauf von Absorptionsprofilen zu berechnen. In dem Abschnitt 12.1.2 wird diese Methode eingehend beschrieben. Nach der in diesem Abschnitt beschriebenen Weise wurde der Anteil der Absorption des $A^1\Pi$ -Zustandes in den von Gödderz aufgenommenen Spektren berechnet. In der Abbildung 10.7 sind die Ergebnisse dieser Rechnung als farbig unterlegte Banden visualisiert. Die Kontrolle durch den Vergleich mit dem von Lee [41] aufgenommenen Gasphasenspektrum (Grafik I der Abbildung 10.7) ergibt eine gute Übereinstimmung. Der bei höheren Energien um 9 eV beobachtete

Unterschied rührt von der Absorption des $C^1\Pi$ -Zustands her. Dies wurde bereits im Abschnitt 4.2 besprochen.

Es sei hier nochmals anzumerken, daß die Absolutwerte des Absorptionsquerschnitts über die Reflexionsnäherung nicht berechnet werden können. Deshalb wurde der Maximalwert dem Wert des Maximums des in der Argonmatrix aufgenommenen Spektrums (Graph II in der Abbildung 10.7) von $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ gleichgesetzt. Durch eine Verschiebung um 0.27 eV gelang es für das System HCl/Argon den Verlauf der experimentellen Kurve bis zu einer Energie von 8.25 eV zu beschreiben. In diesem leichten Edelgas wird bis zu einer Energie von 8.5 eV die Absorption des HCl-Moleküls ebenfalls durch den ersten $A^1\Pi$ -Zustand dominiert. In den Graphen III und IV wurde die energetische Lage der Bande an den Verlauf der experimentellen Spektren angepaßt. Um den Beitrag, der durch die Absorption des $A^1\Pi$ -Zustandes entsteht, besser zu erkennen, wurde die Differenz zwischen den experimentellen Spektren und der mit der Reflexionsnäherung berechneten Bande als gestrichelte Kurve in die Graphen II bis IV eingetragen. Ein Vergleich des Graphen IV mit den in der Abbildung 10.6 dargestellten Quantenausbeuten bestätigt die Vermutung, daß die Dissoziationseffizienz in Xenonmatrizen durch zwei unterschiedliche Dissoziationskanäle verursacht wird. Bis zu einer Dissoziationsenergie von $\approx 7 \text{ eV}$ dominiert die Absorption des $A^1\Pi$ -Zustandes den Verlauf des experimentellen Spektrums. Jedoch widerspricht die beobachtete Abnahme der Dissoziationseffizienz im Bereich bis zu einer Energie von 7 eV den bisherigen experimentellen [14] und theoretischen Ergebnissen [11]. Die Simulationsrechnungen von Gersonde [11, 33], mit denen die von Gödderz bestimmten Relativwerte kalibriert wurden, postulierten, daß mit ansteigender Dissoziationsenergie die Dissoziationseffizienz zunimmt. Bemerkenswert an den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen ist auch die Beobachtung, daß die HCl-Konzentration die Dissoziationseffizienz der Reaktion bestimmt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß sich bis zu Dissoziationsenergien von $\approx 7 \text{ eV}$ das in der Abbildung 10.6 beobachtete Verhalten aus zwei überlagerten Prozessen ergibt. Die Dissoziation des Moleküls tritt in Konkurrenz zu der Rekombination der gebildeten Fragmente. Die kinetische Energie, welche auf das Wasserstofffragment durch den Dissoziationsvorgang übertragen wird, bestimmt dabei, in welchem Maße diese beiden Vorgänge ablaufen.

Die Simulationsrechnungen von Gersonde berücksichtigen vermutlich den Prozeß der Rekombination der Fragmente nicht auf eine adäquate Art. Bei der Rekombination müssen drei Beiträge berücksichtigt werden. Zum einen sind die Rekombinationen der heißen Wasserstoffatome innerhalb des Käfigs (Beitrag a), welche auch als *geminat recombination*s bezeichnet werden, von Bedeutung. Dieser Prozeß wurde bei den Simulationen von Gersonde berücksichtigt. Auf der anderen Seite spielen jedoch auch die Rekombinationen der H-Atome, die nach dem Verlassen des Käfigs noch genügend kinetische Energie besitzen, um im Kristall mit vorhandenen Cl-Atomen zu rekombinieren, eine wichtige Rolle

(Beitrag b). Da die genannten Simulationsrechnungen nach wenigen ps abgebrochen wurden, wird dieser Anteil vermutlich unterschätzt.

Um eine Vorstellung zu entwickeln, in welcher Weise der Rekombinationsvorgang b) das Dissoziationsverhalten des HCl-Moleküls beeinflusst, sind die Rechnungen von Blumen und Zumhofen [109, 110, 111] hilfreich. Diese haben in einem statistischen Modell Vorgänge wie beispielsweise den Energietransfer und das „Trapping“ von Teilchen in Kristallen behandelt. Dieses Modell geht davon aus, daß sich in einer geordneten Kristallstruktur eine bestimmte Menge an Fallen (sogenannte *traps*) befinden. Diese sind in der Lage, Teilchen, die sich auf einem zufälligen Weg durch den Kristall bewegen, einzufangen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein in diesen Kristallen wanderndes Teilchen gefangen wird, berechnen sie aus zwei wichtigen Größen, nämlich der mittleren Anzahl der Ereignisse, mit der das Teilchen wieder am Ursprung anzutreffen ist, und der mittleren Anzahl der neuen Gitterplätze, auf dem das Teilchen nach jeweils n Wanderungseignissen zu finden ist. Für die unterschiedlichen Gittergeometrien werden leicht unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Tendenziell bleiben die Ergebnisse jedoch durch die Gittergeometrie unbeeinflusst. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein wanderndes Teilchen wieder eingefangen wird, steigt nach den Ergebnissen der Autoren mit steigender Fallenkonzentration und zunehmender Anzahl der Wanderungseignisse des Teilchens. Übertragen auf das System der wellenlängenabhängigen Photodissoziation ist die Zahl der Wanderungseignisse etwa mit der kinetischen Überschußenergie, die das Dissoziationsfragment durch den Dissoziationsprozeß erhält, korrelierbar. Die Anzahl der Fallen kann mit der HCl-Dotierungskonzentration verglichen werden. Die experimentell beobachtete Abnahme der Dissoziationseffizienz bei höheren Dissoziationsenergien erklärt sich dadurch, daß ein H-Fragment, welches eine größere kinetische Energie erhält, mehr Wanderungsbewegungen im Kristall durchführen kann. Eine höhere Anzahl von Wanderungseignissen erlaubt im verstärkten Maße die Rekombination von Dissoziationsfragmenten. Die HCl-Dotierungskonzentration bestimmt dabei die Anzahl von Rekombinationsmöglichkeiten im Kristall. Sie ist deshalb mit der von Zumhofen und Blumen benutzten Größe der Fallenkonzentration vergleichbar.

Die bis zu einer Dissoziationsenergie von 7.25 eV gewonnenen Werte für die Dissoziationseffizienz sind somit gut erklärbar. In diesem Zusammenhang wird verständlich, warum die Größe q bisher als Dissoziationseffizienz bezeichnet wurde, obwohl die Gleichung 10.2 nahelegt, q als Quantenausbeute einzustufen. Die FTIR-Absorptionsspektren zeichnen das Gleichgewicht auf, welches sich aus den beiden Vorgängen der Dissoziation und Rekombination einstellt. Die Quantenausbeute des eigentlichen Käfigaustritts wird deshalb vermutlich durch die Rechnungen von Gersonde korrekt vorhergesagt. Er beobachtete auch bereits die Rekombination durch Streuung von H-Atomen an übernächsten Nachbarn. Leider ist es nicht möglich, diese Größe experimentell abzutrennen, da der beobachtete

HCl-Konzentrationsverlauf auch durch die Rekombination von diffundierenden heißen H-Atomen beeinflusst wird.

Gegebenenfalls ist für das Zustandekommen der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten noch ein dritter Prozeß c) verantwortlich. In dem Abschnitt 10.2 konnten mit Hilfe des entwickelten Simulationsprogramms die Absolutwerte des Wirkungsquerschnitts der Anregung der H-Fragmente bestimmt werden. Dieser ist zwei bis drei Größenordnungen höher als der Absorptionsquerschnitt der HCl-Dissoziation. Bei dem strahlenden Zerfall der Xe_nH -Exziplexe bekommen die H-Fragmente eine kinetische Energie von $\approx 2\text{ eV}$ [112]. Diese Anregung findet im Bereich der Xe_nH -Absorption, also zwischen 200 und 170 nm statt. Die vorhandenen H-Fragmente werden deshalb in diesem Energiebereich während der HCl-Dissoziation sehr effizient angeregt. Diese Mobilisation der H-Fragmente kann auch Rekombinationsvorgänge initiieren.

Die Experimente, welche bei höheren Dissoziationsenergien d.h. über 7 eV durchgeführt wurden, schließen sich an das bisher Gesagte an. In dem Abschnitt 10.4.1 wird gezeigt, daß die Photodissoziation in diesem Bereich über die Anregung des HCl-Moleküls in eine ionische Mannigfaltigkeit⁸ vonstatten geht. Diese geladenen Molekülzustände besitzen vermutlich einen ähnlichen Verlauf, wie die für die Gasphase von Bettendorf [35] berechneten Potentialflächen (vgl. Abbildung 4.1). Damit ist es nicht mehr möglich, die erhaltenen Werte für die Effizienz q größtmäßig mit den Rechnungen von Gersonde zu vergleichen, da diese Zustände bei den Simulationen nicht berücksichtigt wurden. Über die Analyse der Produktsignale wird im Abschnitt 10.4.1 gezeigt, daß die HCl-Dissoziation in diesem spektralen Bereich durch die Bildung eines HCl^-Xe^+ -Ladungstransferzustandes eingeleitet wird. Das nach der Dissoziation freigesetzte H-Fragment weist keine hohe kinetische Überschussenergie auf, da die angeregten Zustände vermutlich auch bindenden Charakter besitzen. Infolgedessen spielen hier die Rekombinationsprozesse vom Typ b) nicht mehr die entscheidende Rolle, sondern eher die *geminat* *Rekombinations* des Typs a). Aus diesem Grund läßt sich in diesem Bereich eine mit zunehmender Dissoziationsenergie ansteigende Dissoziationseffizienz beobachten. Demnach ist es hier möglich die Größe q der Quantenausbeute der Dissoziation gleichzusetzen.

Die Ergebnisse, welche bei der Dissoziation von HCl-Molekülen in Kryptonmatrizen gewonnen wurden, stützen dieses Modell. Auch in dieser Edelgasmatrix zeigt das HCl-Molekül eine mit zunehmender Dissoziationsenergie abnehmende Dissoziationseffizienz. Das im Graphen III der Abbildung 10.7 dargestellte Absorptionsspektrum zeigt im Vergleich zur Xenonmatrix eine wesentlich geringere Absorptionsstärke. Der über die Reflexionsnäherung approximierter Verlauf der Absorption des $A^1\Pi$ -Zustandes macht deutlich, daß die Zustände der ionischen

⁸Mit dem Begriff der ionischen Mannigfaltigkeit wird eine größere Anzahl von Ladungstransferzuständen des HCl-Moleküls und seiner Edelgasumgebung bezeichnet (vgl. Abschnitt 4.6).

Mannigfaltigkeit erst ab einer Energie von 8.2 eV den Verlauf des Absorptionsspektrums dominieren. Die Dissoziation über den neutralen $A^1\Pi$ -Zustand bestimmt somit den untersuchten Bereich bis zu einer Dissoziationsenergie von 8.7 eV. Eine mit zunehmender Dissoziationsenergie beobachtbare Abnahme der Dissoziationseffizienz kann deshalb, entsprechend dem Verhalten in Xenonmatrizen, durch Rekombinationsprozesse vom Typ b) erklärt werden. Die im Vergleich zu den Ergebnissen in Xenonmatrizen deutlich geringere Abnahme der Dissoziationseffizienz q mit zunehmender Dissoziationsenergie mag die Folge einer geringeren Mobilität des H-Atoms in Kryptonmatrizen sein.⁹

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die im Rahmen dieser Arbeit erstmals korrekt bestimmten Dissoziationseffizienzen von HCl in Xenon- und Kryptonmatrizen zeigen, daß in den theoretischen Modellen die späten Rekombinationsvorgänge (Typ b) nicht in der notwendigen Weise berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse in Xenonmatrizen weisen darüber hinaus auf das Auftreten eines zweiten Dissoziationskanals bei hohen Energien hin. Die Dissoziation des HCl-Moleküls über diesen Kanal steht im Mittelpunkt des nächsten Abschnitts.

10.4 Die HCl-Dissoziation über ionische Zustände

Im vorherigen Abschnitt wurde nachgewiesen, daß die Photodissoziation von HCl in Krypton- und Xenonmatrizen über zwei unterschiedliche Reaktionskanäle (I: Dissoziation über den neutralen $A^1\Pi$ -Zustand und II: Dissoziation über die Zustände einer ionischen Mannigfaltigkeit) abläuft. Über die Reflexionsnäherung wurde der Anteil des ersten $A^1\Pi$ -Zustandes in den von Gödderz aufgenommenen Absorptionsspektren abgeschätzt. Die Differenz zwischen der berechneten Absorptionsbande und dem experimentellen Spektrum ermöglichte die Absorption höherer angeregter Zustände zu beschreiben, deren Verlauf mit den experimentell bestimmten Dissoziationseffizienzen (Abbildung 10.6) in Einklang ist. In dem folgenden Abschnitt soll nun genauer auf die Photodissoziation in diesen höherliegenden Zuständen eingegangen werden.

Entsprechend den Ausführungen im ersten Abschnitt von Kapitel 8 wird im folgenden versucht, die von Apkarian [15, 16, 23] und Gödderz gemachten Beobachtungen in ein einheitliches Bild zu fügen. Dabei sollen zunächst die Ergebnisse in Xenonmatrizen diskutiert werden.

⁹Als Erklärung mag das im Vergleich zum H-Xe-Potential weniger repulsiv geprägte H-Kr-Potential fungieren (vgl. Tang und Toennies [113]).

10.4.1 HCl in Xenonmatrizen

George und Last [26] haben mittels semiempirischen DIIS-Rechnungen versucht, die Beeinflussung der Zustände des HCl-Moleküls durch eine Xenonmatrix numerisch zu erfassen. Nach deren Ergebnissen ist der erste ionische Zustand durch eine Energie von 8.24 eV vom Grundzustand des HCl-Moleküls getrennt.¹⁰ Die Energiedifferenz des Grundzustands zum A¹Π-Zustand geben die Autoren mit 8.06 eV an. Es ist zu bemerken, daß die Autoren die absolute Differenz der Potentialflächen zwischen dem Minimum des Grundzustandes und dem Franck-Condon-Maximum des angeregten Zustandes angeben. Die Ausdehnung der Schwingungswellenfunktion im Grundzustand und damit die Breite des Franck-Condon-Bereiches sowie die Nullpunktsenergie wurden nicht berücksichtigt. Deshalb kann das Maximum des Übergangs in den ersten ionischen Zustand zu etwa 7.95 eV abgeschätzt werden. Dieser Wert stimmt mit dem Maximum der gestrichelten Linie in dem Graphen IV der Abbildung 10.7 überein. Der breite Franck-Condon-Bereich, welcher vermutlich durch den stark repulsiven Anstieg der Zustände¹¹ verursacht wird, bedingt ein weit auslaufendes Absorptionsprofil. Infolge der höheren Oszillatorstärke der Übergänge ist auch dessen Fläche größer als die des A¹Π-Zustandes. Es handelt sich hier nicht um einen einzigen Zustand, sondern um eine Mannigfaltigkeit von 36 Zuständen.

Apkarian und Last haben in [15] gezeigt, daß sich die für einen Ladungstransfer notwendige Energie durch die Elektronenaffinität des HCl-Moleküls (E.A.), durch das Ionisationspotential von Xenon (I.P.) und der aus dem durch den Elektronentransfer gewonnenen Coulomb-Energie abschätzen läßt.

$$E(\text{eV}) = \text{I.P.}(\text{Xe}) - \text{E.A.}(\text{HCl}) - \frac{13.6}{R} - \Delta E_s \quad (10.9)$$

Dabei wird auch die Solvatationsenergie des angeregten Moleküls ΔE_s mit 0.5 eV berücksichtigt. Nach dem Einsetzen der Werte für das Ionisationspotential $\text{I.P.}(\text{Xe}) = 12.13 \text{ eV}$, der Elektronenaffinität $\text{E.A.}(\text{HCl}) = -0.18 \text{ eV}$ und dem Xe-Cl-Bindungsabstand im XeCl-Exziplex von 3.3 Å für R , erhält man eine Energie von 7.44 eV (166 nm) für das Absorptionsmaximum. Der mit Hilfe der Abschätzung bestimmte Wert von 7.44 eV liegt sehr nahe an dem von George und Last angegebenen Wert für das Absorptionsmaximum von 7.95 eV. Anhand dieser einfachen Abschätzung ist erkennbar, daß der von Apkarian und Fajardo vorgeschlagene Harpoon-Mechanismus als Prozeß für die Dissoziation in dieser ionischen Mannigfaltigkeit (vgl. Gleichungen 4.6a–4.6c) möglich ist. Dabei bildet sich aus einem HCl^+Xe^+ -Ladungstransferzustand durch die Abstoßung des H-Atoms ein angeregter Xe^+Cl^- -Exziplex. Dieser zerfällt entweder strahlend oder reagiert über die chemische Assoziationsreaktion 4.6c weiter zu

¹⁰In der Gasphase sind dieser vom X¹Σ⁺-Grundzustand durch eine Energie von etwa 13.05 eV getrennt.

¹¹Vergleiche die Beispielrechnung mit HCl^- im Abschnitt 12.1.2.

Xe₂Cl, welcher seinerseits strahlend relaxiert. Die Erzeugung des angeregten XeCl-Exziplekes hängt vor allem davon ab, ob die Energiebilanz der Bildung erfüllt wird. Die Bindungsenergie von HCl beträgt in der Gasphase 4.62 eV. Das Minimum des C-Zustandes von XeCl liegt 3.15 eV über dem Nullniveau der Dissoziationsfragmente H und Cl (vgl. Abbildung 4.4).¹² Damit ist insgesamt eine Energie von 7.77 eV notwendig, damit die Photodissoziation des HCl-Moleküls direkt in die Bildung des XeCl-Zustandes münden kann. Dies bedeutet aber auch, daß der Auftritt der XeCl-Fluoreszenz, die im Verlauf der Reaktion emittiert wird, durch diese Grenze beschränkt wird. In der Abbildung 10.8 ist die XeCl-Fluoreszenz bei 420 nm (Wellenlänge des Nachweises) während des Dissoziationsvorgangs bei unterschiedlichen Dissoziationswellenlängen dargestellt.¹³

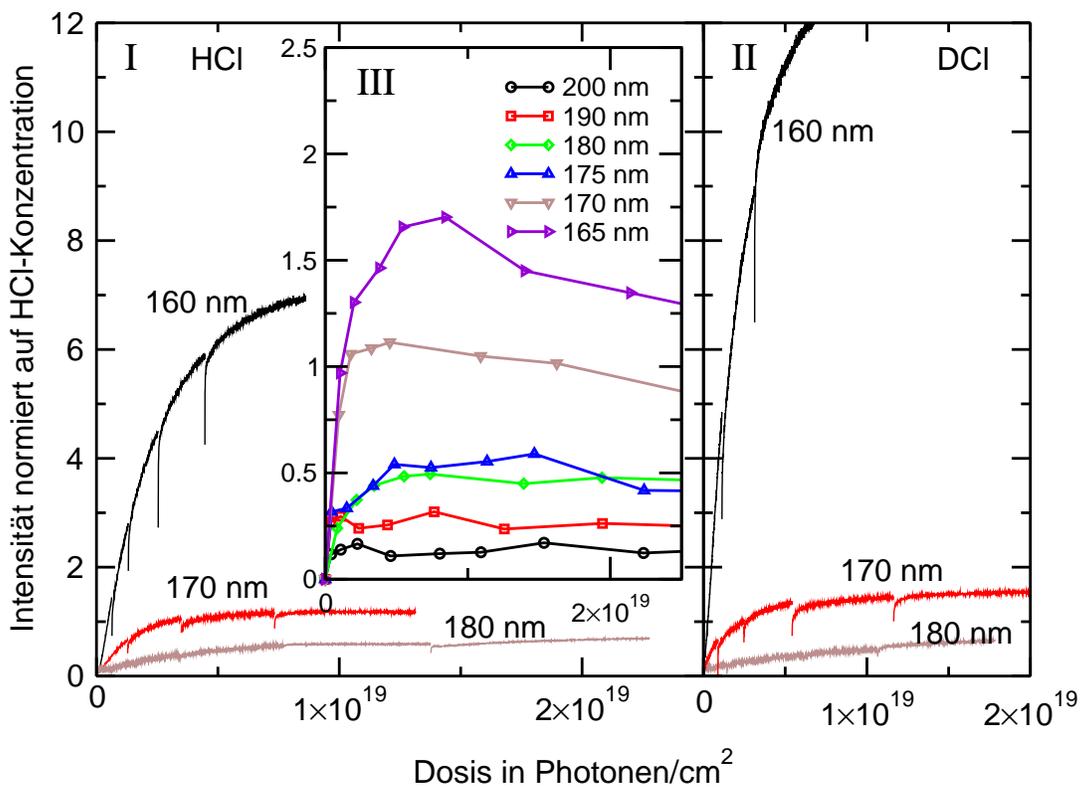


Abbildung 10.8: Entwicklung der XeCl-Emission bei 420 nm für unterschiedliche Dissoziationswellenlängen. Die großen Graphen I und II stellen den Verlauf in 1:700 dotierten Xenonmatrizen dar. In der Grafik III wurde der Verlauf der Emission im Bereich von 200 nm bis 165 nm in höher dotierten (HCl:Xe = 1:300) Matrizen in kleineren Energieintervallen untersucht.

¹²Dieser Wert kann aus der Energie des kurzwelligeren C→X-Übergangs von XeCl (Bande I), die ihr Maximum bei 395 nm hat, errechnet werden.

¹³In Anhang C.2.1 wird gezeigt, daß nur die Emission der Bande II bei 420 nm für einen quantitativen Nachweis geeignet ist.

Der Graph I zeigt die Ergebnisse der mit (HCl:Xe = 1:800) dotierten Edelgasmatrizen. Graph II stellt den gleichen Sachverhalt für mit DCl dotierte Matrizen derselben Konzentration dar. Der Graph III gibt das Verhalten der Emission von 165 bis 200 nm in kleineren Schritten wieder. Hier wurden jedoch HCl-dotierte Matrizen höherer Konzentration verwendet. Im Anhang C.2.2 wird diskutiert, daß bei Matrizen dieser Dotierungskonzentration ab einer Bestrahlungsdosis von $2-5 \times 10^{18}$ Photonen/cm² die Fluoreszenzsignale sich in der Sättigung befinden. Ein solches Verhalten ist auch bei den Kurven im Graphen III der Abbildung 10.8 deutlich erkennbar. Prägnantes Merkmal der Graphen ist, daß die Signalstärke bei der Dissoziation mit 160 nm sehr stark anwächst im Vergleich zur Messung bei 170 nm. Der Graph III macht deutlich, daß bis zu einer Dissoziationswellenlänge von 165 nm nur ein geringer Signalzuwachs zu beobachten ist.¹⁴ Es wurde bereits erklärt, daß aufgrund der Energiebilanz (HCl-Dissoziation und Fluoreszenzemission) eine Mindestenergie aufgebracht werden muß, damit die XeCl-Fluoreszenz während des Dissoziationsvorgangs beobachtet werden kann. Die Wellenlänge von 160 nm entspricht genau dieser Energie von 7.77 eV. Daß bereits bei Dissoziationsenergien unter 7.77 eV eine schwache Fluoreszenz auftritt, liegt an der endlichen Linienbreite des Übergangs.¹⁵

Bisher wurden die Ergebnisse, welche aus den FTIR-Absorptionsspektren der Xe₂H⁺-Verbindungen gewonnen wurden, noch nicht berücksichtigt. Das Auftreten dieser Verbindungen kann als der erste direkte Nachweis für die von George und Last vorhergesagte Absenkung geladener Zustände des HCl-Moleküls angesehen werden. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der Abbildung 10.9 zu sehen. Schon ab einer Wellenlänge von 200 nm kann die Erzeugung dieser geladenen Verbindungen detektiert werden. Die Stärke der Bildung ist erstaunlicherweise bis zu einer Wellenlänge von 175 nm praktisch unabhängig von der Energie des eingestrahlten Lichtes. Der Grund für dieses Verhalten ist in dem Fenster der Abbildung 10.9 dargestellt. Diese Ausschnittsvergrößerung des Anfangsbereiches der Dissoziation verdeutlicht, daß die Bildung der Spezies nicht direkt mit der Photodissoziation von HCl beginnt, sondern erst verzögert einsetzt. Dieser verzögerte Bildungsmechanismus deutet an, daß in diesem Energiebereich die Erzeugung der Verbindungen über einen Zwei-Stufen-Prozeß abläuft. Zuerst wird das HCl-Molekül durch die SR-Strahlung in die Fragmente H und Cl dissoziiert. Über die Absorption eines weiteren Photons kann ein Teil der H-Fragmente in die Ionen Xe₂H⁺ umgewandelt werden. Zwischen 172 und 170 nm (7.2–7.3 eV) ist in dem Graphen 10.9 eine plötzliche Änderung in der Bildungsrate erkennbar. Ferner ist in dem Fenster der Abbildung 10.9 erkennbar, daß bei der Messung mit 170 nm die Bildung von Xe₂H⁺ direkt erfolgt. Dieses Verhalten

¹⁴Alle Signale sind auf die HCl-Anfangskonzentration normiert.

¹⁵Zur Abschätzung des Grenzwertes von 7.77 eV wurde das Emissionsmaximum der Bande I benutzt.

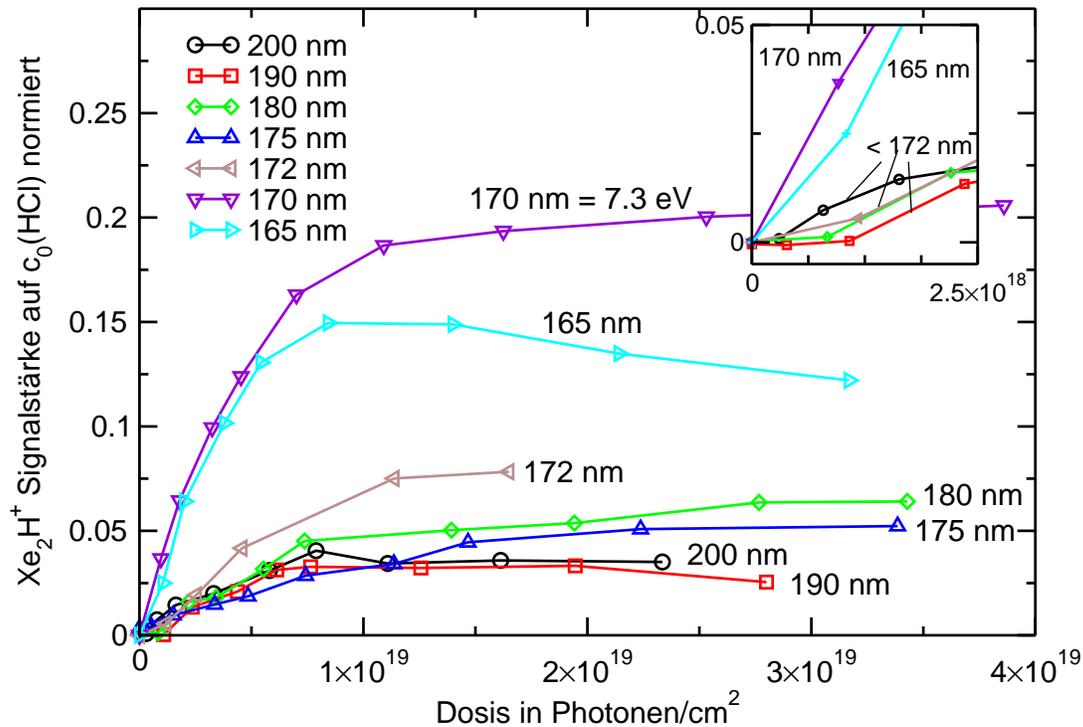


Abbildung 10.9: Bildung der Xe_2H^+ -Verbindung während der Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen (1:300).

kann durch eine Schwelle erklärt werden, welche durch den bindenden Charakter der Potentialflächen der ionischen Mannigfaltigkeit verständlich ist.

Die Ergebnisse der Rechnungen von Bettendorf [35] in der Abbildung 4.1 zeigen deutlich, daß das HCl-Molekül in der Gasphase eine große Anzahl von Ladungstransferzuständen mit bindendem Charakter besitzt. Leider wurden von George und Last der Verlauf der Potentialflächen in der Xenonmatrix nicht angegeben. Es ist jedoch naheliegend, daß der bindende Charakter der Gasphase erhalten bleibt. In der Abbildung 4.1 erkennt man ferner, daß das Minimum der Potentialflächen im angeregten Zustand mit dem Minimum im Grundzustand weitgehend übereinstimmt. Insofern wird verständlich, daß die Anregung des HCl-Moleküls in einen Zustand der ionischen Mannigfaltigkeit nicht mit der Produktion von Photofragmenten zusammenfallen muß.

Erst wenn zur Dissoziation Wellenlängen $\lambda < 172$ nm benutzt werden, kommt es direkt zur Erzeugung der geladenen Spezies. Der Graph IV in der Abbildung 10.7 weist jedoch auf den Einsatz der Absorption der ionischen Zustände bereits ab einer Wellenlänge von 200 nm (6.2 eV) hin. Demnach ist eine kinetische Überschussenergie von etwa 1 eV notwendig, damit die Anregung des HCl-Moleküls in einen geladenen Zustand zur Bildung von Xe_2H^+ führt.

Es ist hilfreich, die durch die Fragmentbildung gewonnenen Erkenntnisse mit den in der Abbildung 10.6 dargestellten Quantenausbeuten zu vergleichen. Die bis zu einer Dissoziationsenergie von 7.2 eV verzeichnete kontinuierliche Abnahme der Quantenausbeute wurde bereits im Sinne einer Dissoziation über den neutralen $A^1\Pi$ -Zustand erklärt. Extrapoliert man den bei höheren Dissoziationsenergien erkennbaren linearen Anstieg, so erhält man einen Wert von 7.12 eV. Diese Größe sollte ungefähr den Einsatz der Photodissoziation über die ionische Mannigfaltigkeit markieren. Dieser Wert paßt sehr gut mit dem aus der Xe_2H^+ -Bildung gewonnenen Grenze von ≈ 7.2 eV zusammen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das in der Abbildung 10.7 vorhergesagte Absorptionsverhalten der ionischen Mannigfaltigkeit durch das aus den Xe_2H^+ - und $XeCl$ -Signalen gewonnene Produktbildungsverhalten bestätigt werden kann. Demnach wird das experimentelle Absorptionsspektrum bis zu einer Energie von 7.0 eV durch die Absorption des neutralen $A^1\Pi$ -Zustands dominiert, wodurch die neutralen Dissoziationsfragmente Cl und H gebildet werden. Ab einer Dissoziationsenergie von 7.2 eV kündigt die vermehrte Bildung der Xe_2H^+ -Spezies eine direkte Dissoziation über geladene Ladungstransferzustände an. Die von Apkarian und Fajardo beobachtete Harpoon-Reaktion fällt in diesen spektralen Bereich. Durch die erstmalige Beobachtung der $XeCl$ -Emission in Xenonmatrizen konnte das spektrale Verhalten dieses Mechanismus' genauer untersucht werden. Die Schwelle für den Einsatz liegt zwischen 165 und 160 nm (7.5 und 7.75 eV).

10.4.2 HCl in Kryptonmatrizen

Das in der Abbildung 10.7 wiedergegebene Absorptionsspektrum macht deutlich, daß auch in dieser Edelgasmatrix ionische Ladungstransferzustände des HCl-Moleküls in den Energiebereich des $A^1\Pi$ -Zustandes abgesenkt werden. In Kryptonmatrizen fanden Apkarian und mboxFajardo [15] jedoch keinen Hinweis auf das Ablufen eines Harpoon-Prozesses entsprechend den Beobachtungen in Xenonmatrizen. Deshalb ist die Beobachtung der geladenen Kr_2H^+ -Verbindungen während der Photodissoziation von HCl mit SR der erste eindeutige Nachweis für die Existenz dieser Zustände.

Der in dem Graphen III der Abbildung 10.7 eingetragene Verlauf des $A^1\Pi$ -Zustands macht deutlich, daß bis zu einer Dissoziationsenergie von 7.75 eV (160 nm) das experimentelle Spektrum durch die Absorption dieses Zustands bestimmt wird. Bei höheren Dissoziationsenergien weist der Verlauf der gestrichelten Linie auf eine zunehmende Absorption von ionischen Zuständen hin. Diese Vorhersage läßt sich durch die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Bildungsraten der Kr_2H^+ -Spezies bestätigen. In der Abbildung 10.10 ist die Bildung dieser geladenen Verbindungen bei den unterschiedlichen Wellenlängen dargestellt. Entsprechend dem Verhalten in Xenonmatrizen wird selbst bei niedrigen Dissoziationsenergien eine geringe Menge dieser Verbindungen während

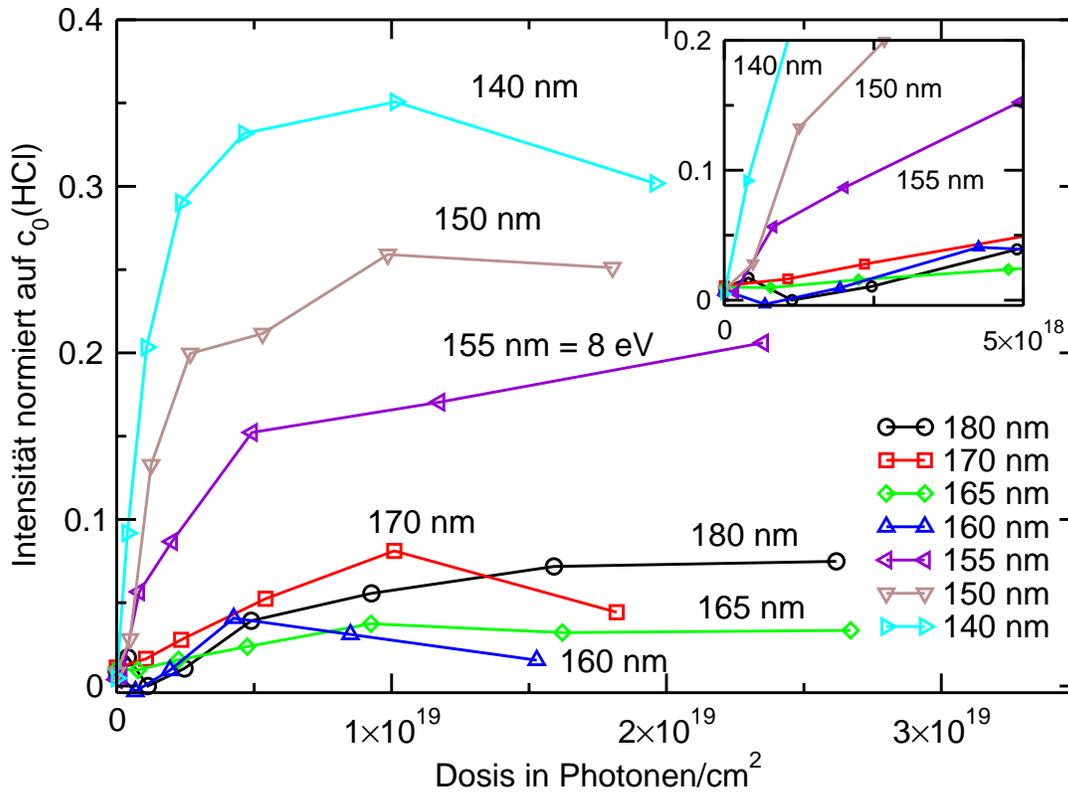


Abbildung 10.10: Bildung der Kr_2H^+ -Verbindung während der Dissoziation von HCl in Kryptonmatrizen (1:700).

des Dissoziationsvorgangs gebildet. Das Fenster in der Abbildung 10.10 spiegelt einen verzögerten Einsatz der Bildung wider. Das bedeutet, daß entsprechend den Ergebnissen in Xenonmatrizen bis zu einer Dissoziationsenergie von 7.75 eV (160 nm) die Erzeugung über einen Zwei-Stufen-Mechanismus abläuft. Bei höheren Dissoziationsenergien kommt es dann vermehrt zur Bildung des Photoprodukts über einen direkten Mechanismus. Die absorbierte Energie ermöglicht die Dissoziation unter Generierung des Kr_2H^+ -Photoprodukts.

Es ist auch hier sinnvoll, diese Resultate mit den im Abschnitt 10.3 vorgestellten Effizienzen q für die permanente HCl-Dissoziation, welche in der Abbildung 10.6 dargestellt sind, zu vergleichen. Im Gegensatz zur Dissoziation in Xenonmatrizen kann in Kryptonmatrizen nur eine kontinuierliche Abnahme mit der Dissoziationseffizienz bei ansteigender Dissoziationsenergie beobachtet werden. Ein genauere Vergleich des Abnahmeverhaltens in Krypton- und Xenonmatrizen ergibt, daß in Xenonmatrizen bei geringen Dissoziationsenergien ein stärkerer Abfall auftritt. Entsprechend den Ergebnissen in Xenonmatrizen wurde im Abschnitt 10.3 der Verlauf als eine Überlagerung von Dissoziations- mit Rekombinationsprozessen interpretiert. Der Grund, weshalb in Kryptonma-

trizen bei höheren Dissoziationsenergien kein Wiederanstieg der Quantenausbeute erfolgt, wird durch den Vergleich der Absorptionsspektren in der Abbildung 10.7 deutlich. In Xenonmatrizen dominiert nur bis zu einer Dissoziationsenergie von 6.9 eV die Absorption des neutralen $A^1\Pi$ -Zustandes. In Kryptonmatrizen dagegen liegt erst ab einer Dissoziationsenergie von 8 eV der Anteil der ionischen Zustände im experimentellen Spektrum über der Absorptionsbande des $A^1\Pi$ -Zustandes. Die in der Abbildung 10.6 zu hohen Dissoziationsenergien hin beobachtete geringe Abnahme ist demnach auf eine Überlagerung aus einer starken Abnahme und einem geringen linearen Wiederanstieg zurückzuführen. Die Dissoziation des HCl-Moleküls über den neutralen $A^1\Pi$ -Zustand ergibt wegen den mit der kinetischen Fragmentenergie ansteigenden Rekombinationsprozessen eine Abnahme der Dissoziationseffizienz mit ansteigender Dissoziationsenergie. Wird die Photodissoziation über die ionischen Ladungstransferzustände initiiert, so steigt die Dissoziationseffizienz mit der Dissoziationsenergie wieder an. Der Grund für dieses Verhalten könnte in der Tatsache begründet sein, daß das gebildete H-Fragment durch die Erzeugung der Kr_2H^+ -Verbindungen gebunden ist. Damit ist es nicht mehr in der Lage durch das Kristallgitter zu wandern und dabei mit vorhandenen Cl-Fragmenten zu rekombinieren. Diese Vermutung kann durch die in dem Abschnitt 12.1.3 dargestellten Ergebnisse der Zwei-Stufen-Photodissoziation, bestätigt werden. Hier wird die Dissoziation über die Anregung in den neutralen $A^1\Pi$ -Zustand mit Hilfe einer IR-Voranregung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen in diesem Fall eine eindeutige Zunahme der Dissoziationseffizienz mit zunehmender Dissoziationsenergie an. Dieses Verhalten läßt sich jedoch dadurch erklären, daß die Anzahl an dissoziierten Molekülen in diesem Experiment durch den geringen Wirkungsquerschnitt der IR-Voranregung unter einem Prozent liegt. Die Rekombination zwischen den Fragmenten wird aufgrund deren großen Abstand deutlich reduziert.

Die Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen ist, gemäß den Beobachtungen in Xenonmatrizen, durch die Überlagerung zweier unterschiedlicher Dissoziationskanäle bestimmt. Bei geringen Dissoziationsenergien ($\lambda < 160$ nm) läuft die Photodissoziation vor allem über die Anregung in den ersten neutralen $A^1\Pi$ -Zustand ab. Bei höheren Energien werden im zunehmendem Maße ionische Ladungstransferzustände angeregt. Die Dissoziation geht dort unter der Bildung geladener Kr_2H^+ -Spezies vonstatten. Die geladenen Kr_2H^+ -Verbindungen können durch die eingestrahlte SR nicht mobilisiert werden, wodurch eine Rekombination mit Cl-Fragmenten verhindert wird.