

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

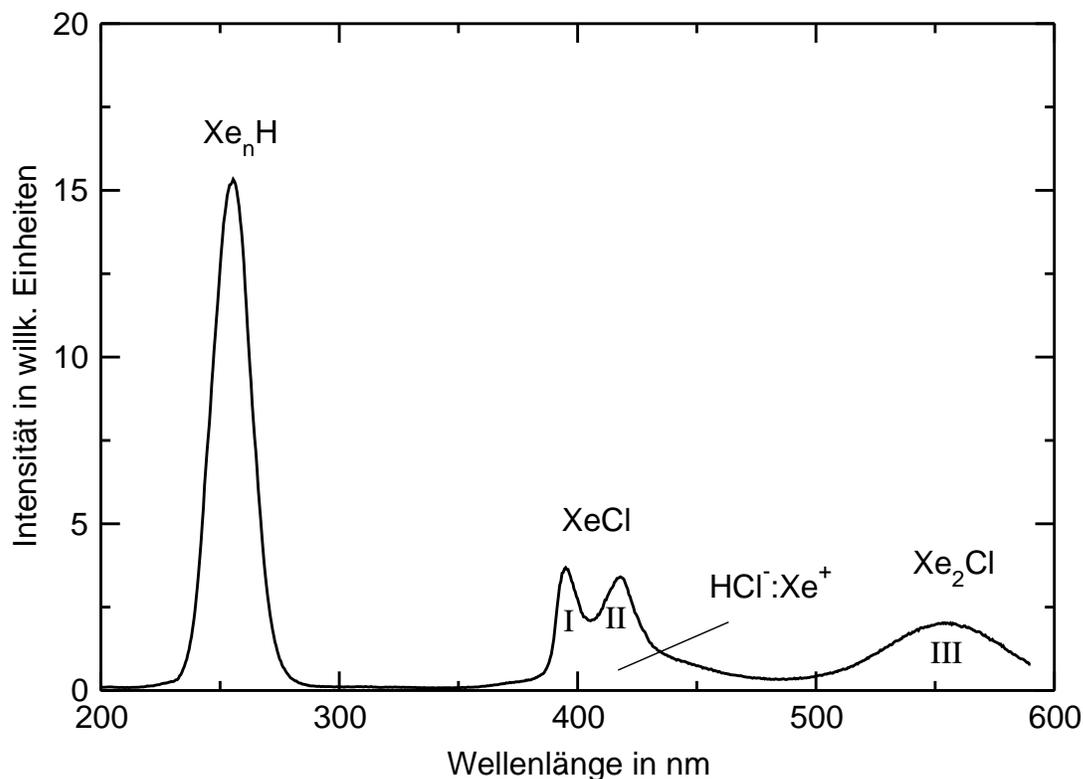


Abbildung 9.1: Emissionsspektrum einer im Verhältnis 1:300 mit HCl dotierten Xenonmatrix, die mit Weißlicht bis zu einer Wellenlänge von 160 nm bestrahlt wurde. Das Spektrum wurde durch eine Anregung bei 170 nm aufgenommen.

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]

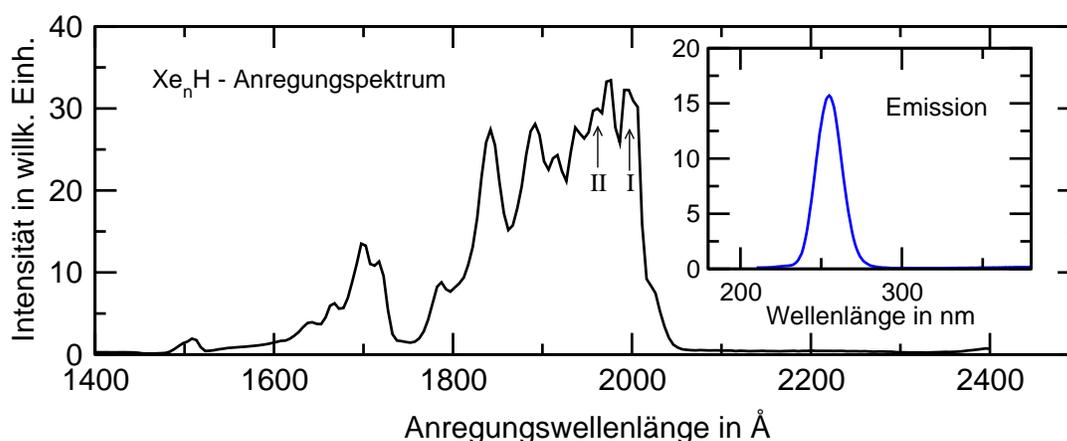


Abbildung 9.2: Anregungsspektrum und Emissionsbande der Wasserstoff-Xenon-Exziplexe Xe_2H (I) und Xe_6H (II). Die Spektren wurden in einer mit 1:300 dotierten HCl/Xenonmatrix, bei 4.5 K aufgenommen.

ist das Anregungsspektrum der 255 nm Emission durch zwei Schwingungsprogressionen³ gekennzeichnet. Diese werden von zwei Exziplezen 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.

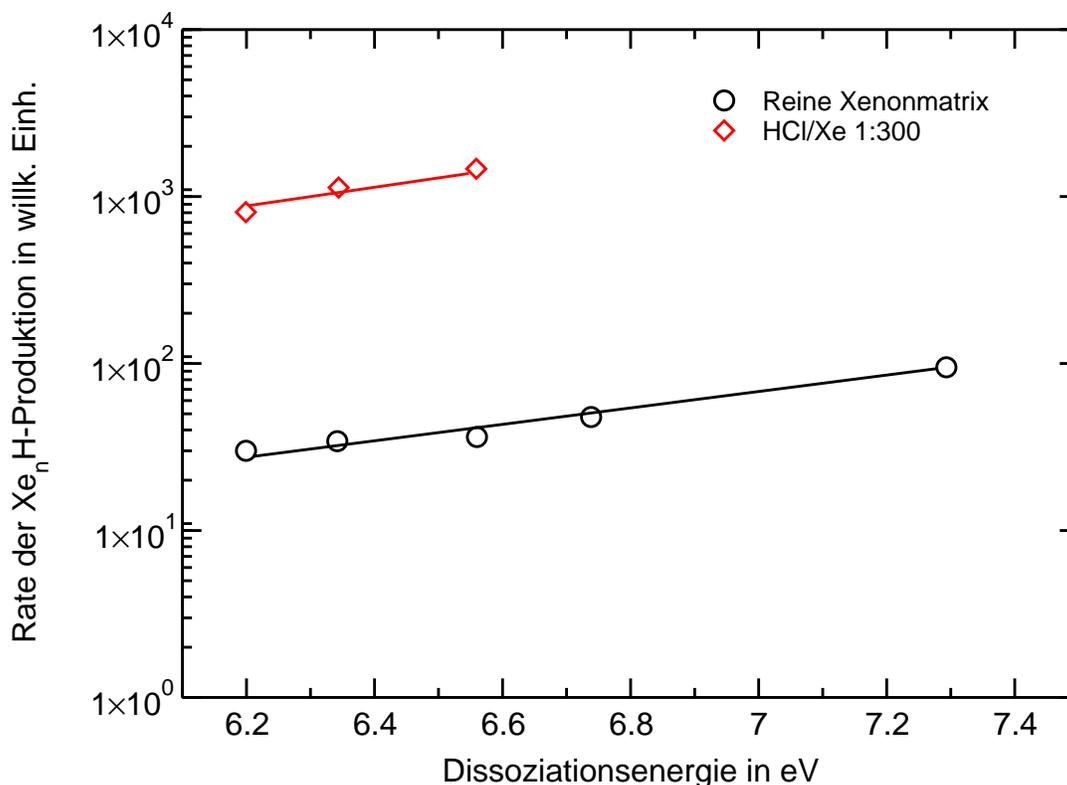


Abbildung 9.3: Vergleich der Bildung von Xe_nH in reinen und mit HCl (1:300) dotierten Xenonmatrizen bei unterschiedlichen Dissoziationsenergien. Die Dissoziation wurde an den Maxima des Anregungsspektrums (Abbildung 9.2) durchgeführt. Dies erlaubte es, die Dissoziation und den Nachweis bei derselben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

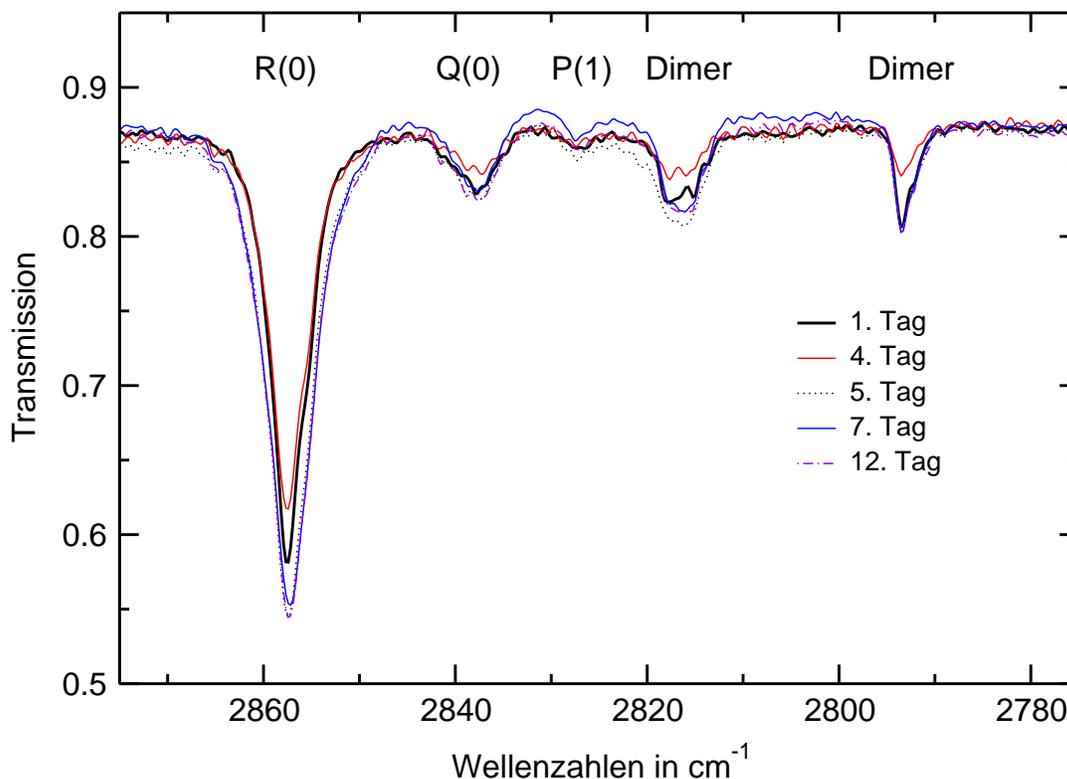


Abbildung 9.4: Vergleich der FTIR-Spektren von an verschiedenen Tagen aus demselben Gasvorrat präparierten Matrizen (HCl/Xe 1:300). Die Spektren wurden direkt nach Beendigung des Zuchtvorgangs und Abkühlung auf 4.5 K aufgenommen. Die Präparation wurde bei 38 K durchgeführt. Die Bezeichnungen R(0), Q(0) 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

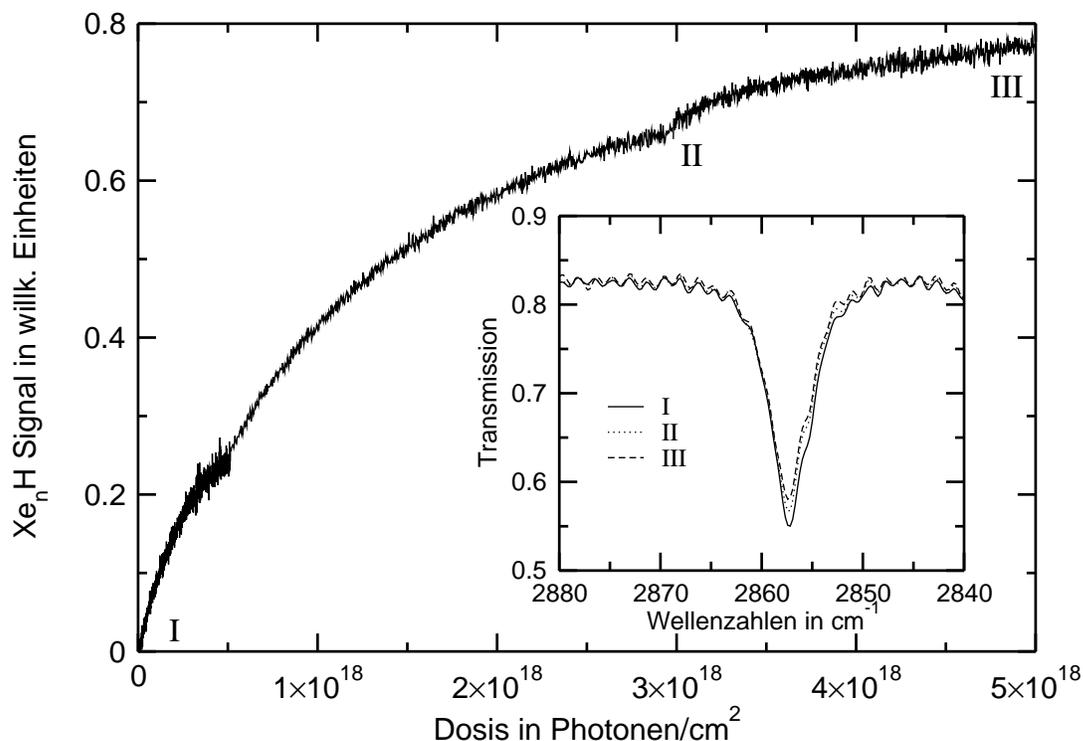


Abbildung 9.5: Zuwachs des Xe_nH -Signals einer (1:300) dotierten Xenonmatrix durch Bestrahlung bei 189 nm. An den Punkten I, II und III wurden IR-Absorptionsspektren aufgenommen, von denen der $\text{R}(0)$ -Übergang von HCl in der rechten Grafik abgebildet ist.

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

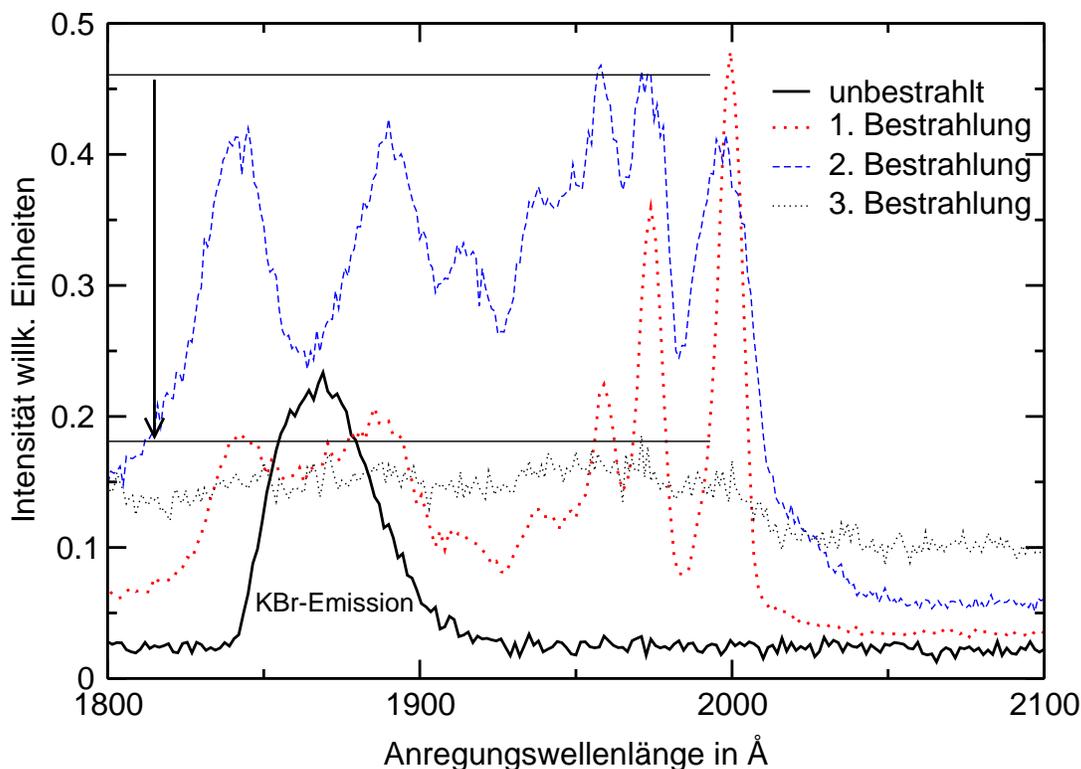


Abbildung 9.6: Verlauf der Anregungsspektren der 255 nm Xe_nH -Emission in einer (1:300) dotierten Xenonmatrix bei unterschiedlicher Dissoziationsdauer. Die beiden waagerechten Linien beschreiben den Verlauf des Sättigungsniveaus bei zunehmender Bestrahlungsdosis.

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 Xe₂H⁺ 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 ₂ H ⁺	730.9*	842.8*	953.1*	1061.9*	1168.8
Xe ₂ D ⁺	516.7*	634.7*	749.8		
Kr ₂ H ⁺	853*	1008*	1160*	1309	
HCl ₂ ⁻ @Xe	644.1*	892.9			

Tabelle 9.1: Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ionen Xe₂H⁺, Xe₂D⁺ und Kr₂H⁺ in den Edelgasmatrizen Xenon und Krypton. HCl₂⁻ 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 XeD₂, XeH₂, 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.

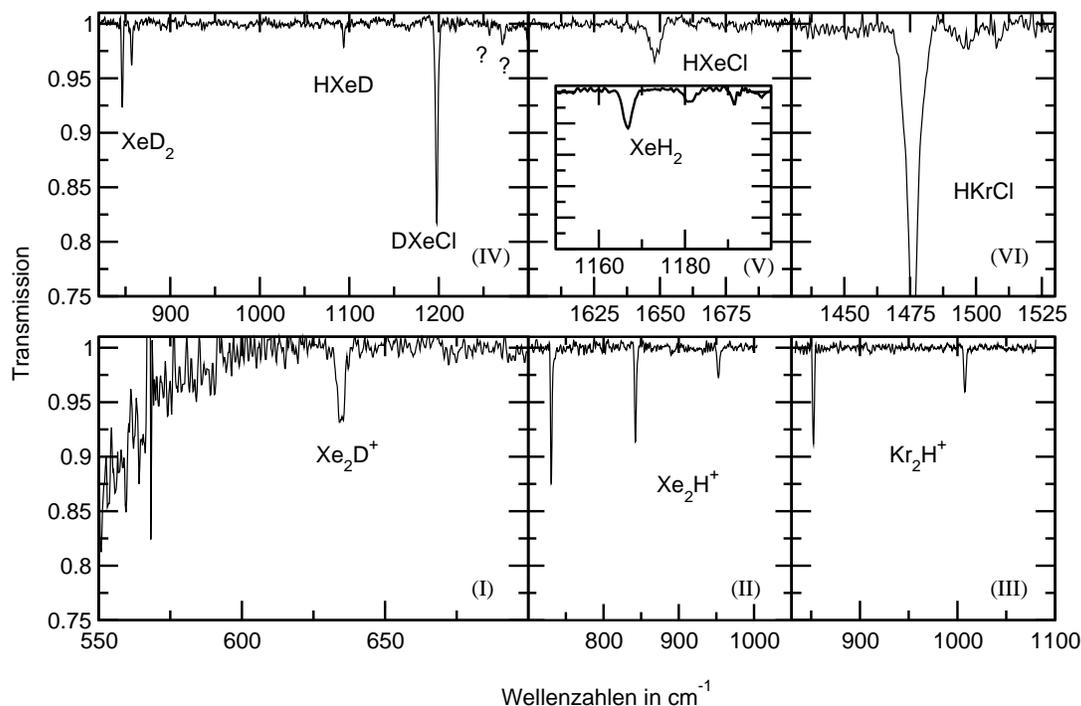


Abbildung 9.7: Untere Abbildungen (I-III): Die Absorptionsbanden der in den einzelnen Graphen benannten Ionen. Obere Abbildungen (IV-VI): Die Absorptionsbanden, die nach dem Tempern der einzelnen Matrizen auftraten. Die einzelnen Matrizen wurden mit 168, 165 und 140 nm (HCl/Xe, DCl/Xe und HCl/Kr) bestrahlt. 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).

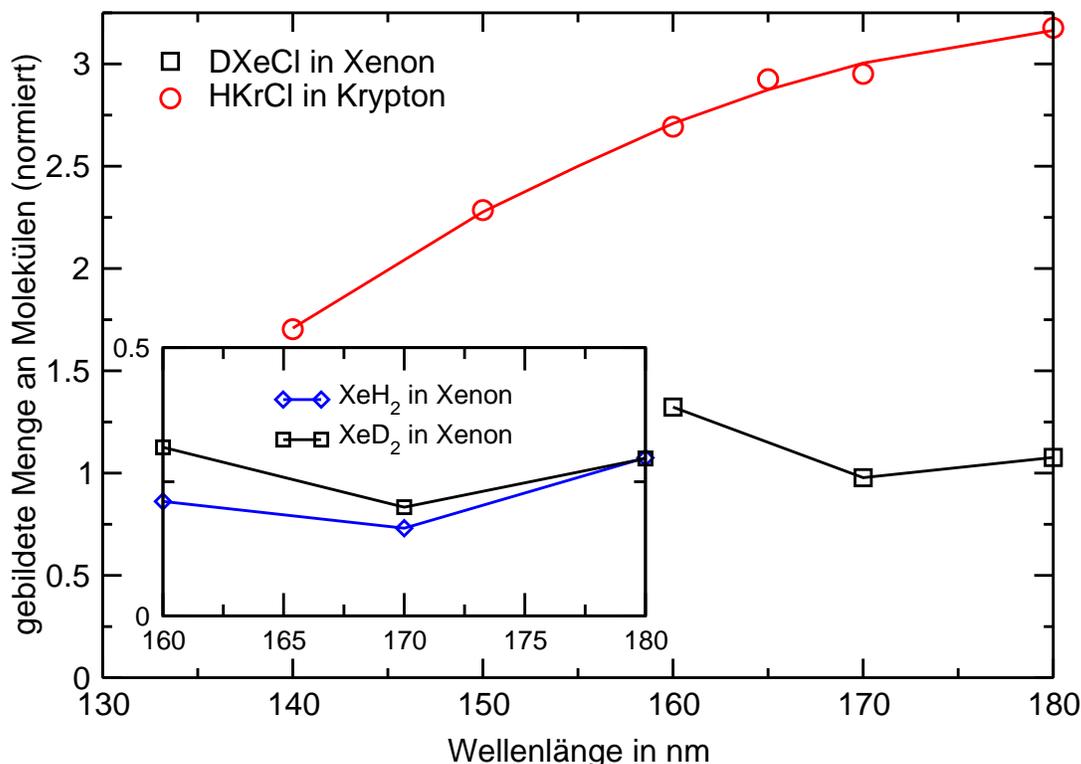


Abbildung 9.8: Die Bildung der Spezies HKrCl und DXeCl in Krypton- und Xenonmatrizen in Abhängigkeit der benutzten Dissoziationswellenlänge. Inset: Die Bildung von XeD₂ und XeH₂ in Xenonmatrizen.

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 Nullpunktenergie. Die reduzierten Massen der beiden Moleküle unterscheiden sich etwa um einen Faktor 2. Deshalb ist die Energie der Nullpunktsschwingung von HCl nach

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

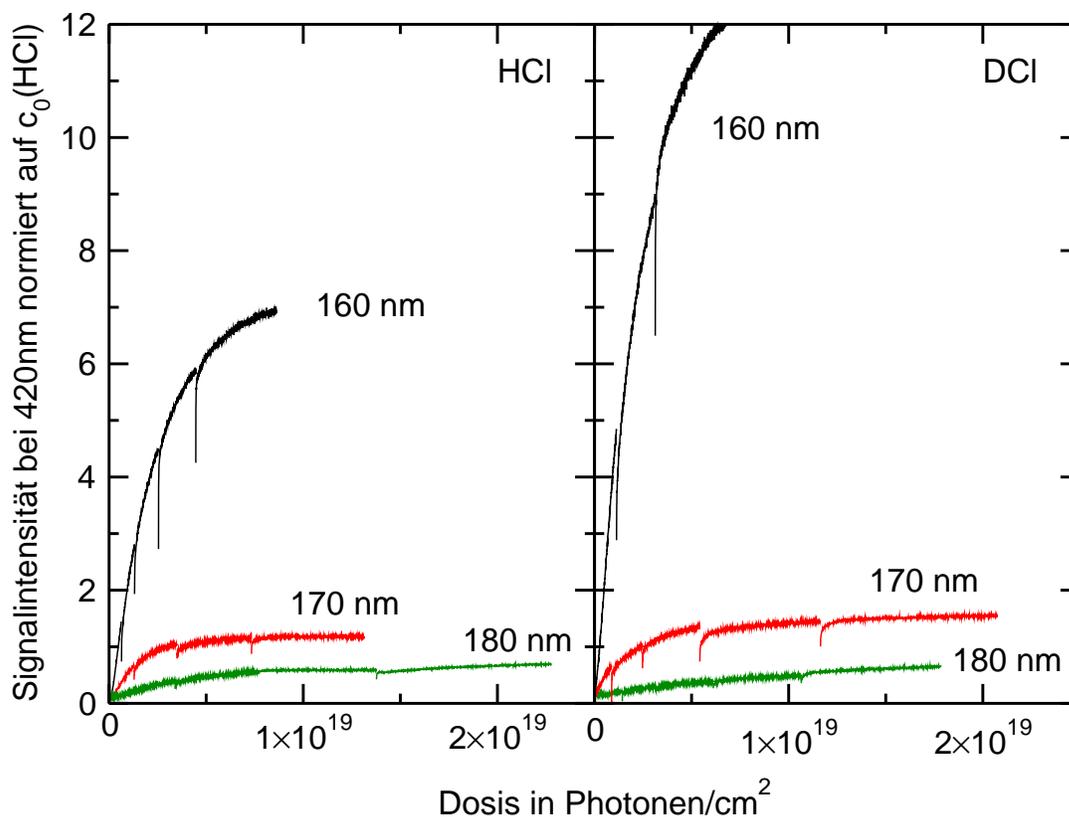


Abbildung 9.9: Verlauf des XeCl-Signals der Bande II bei 420 nm bei der Dissoziation mit 180, 170 und 160 nm. Linke Abbildung: HCl/Xenon 1:300. Rechte Abbildung: DCI/Xenon 1:300.

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 Nullpunktenergie 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.

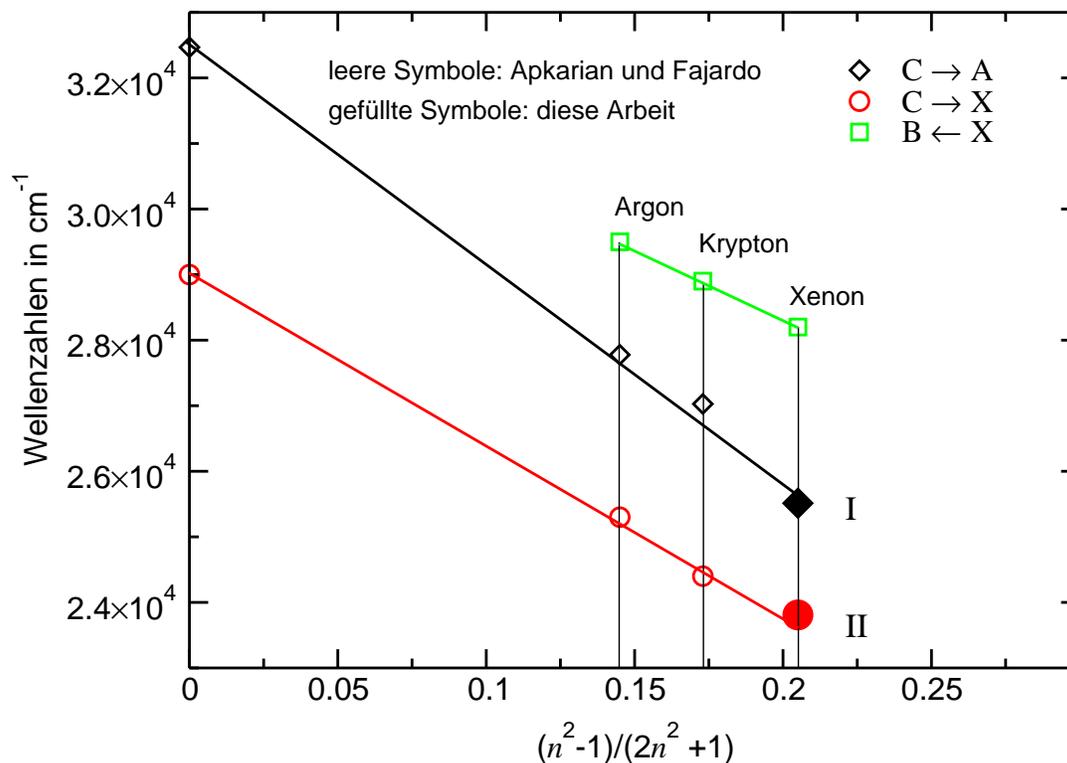


Abbildung 9.10: Verschiebung der XeCl-Übergänge für die Gasphase, Argon-, Krypton- und Xenonmatrix. Die kleinen Symbole stehen für die Messungen von Apkarian und Fajardo [15]. Die Werte, welche als große Symbole dargestellt sind, wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

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-Exziplexes 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-Exziplexes 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 XeCl etwa 1 eV unterhalb der Energie des C-Zustandes von XeCl liegt.

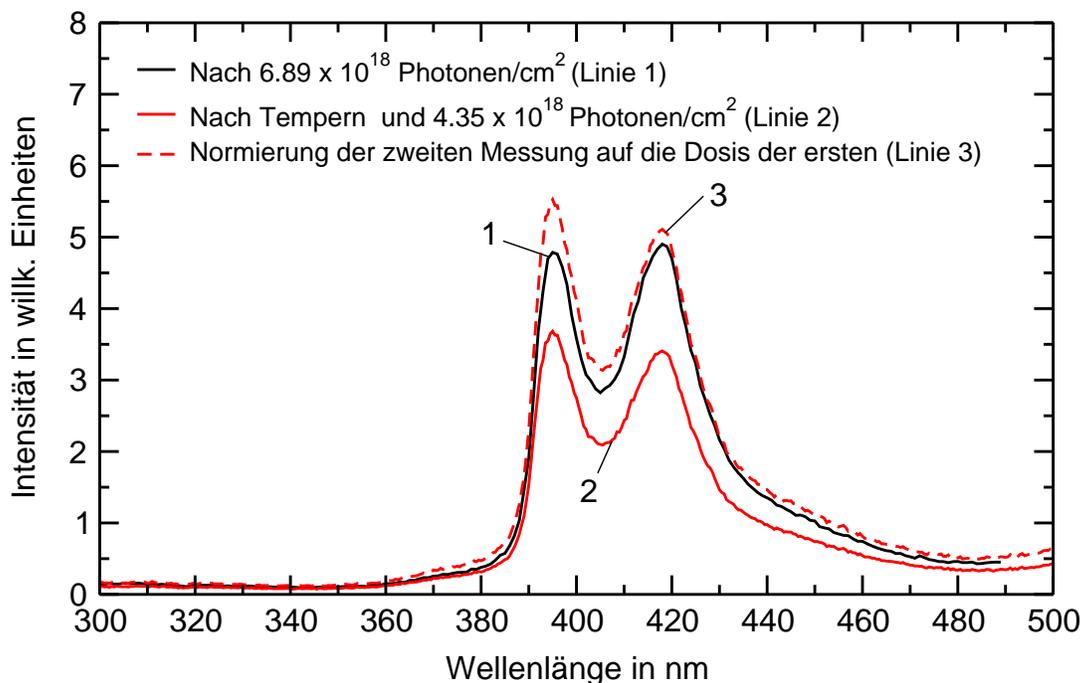


Abbildung 9.11: Entwicklung der XeCl-Emission vor und nach einem Temperzyklus in einer (1:300) mit HCl dotierten Xenonmatrix (Linie 1 und 2). Zum quantitativen Vergleich (Linie 3) wurde die Intensität der Linie 2 auf die Bestrahlungsdosis von Linie 1 normiert. Die Anregung der Emission wurde bei 170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