

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).

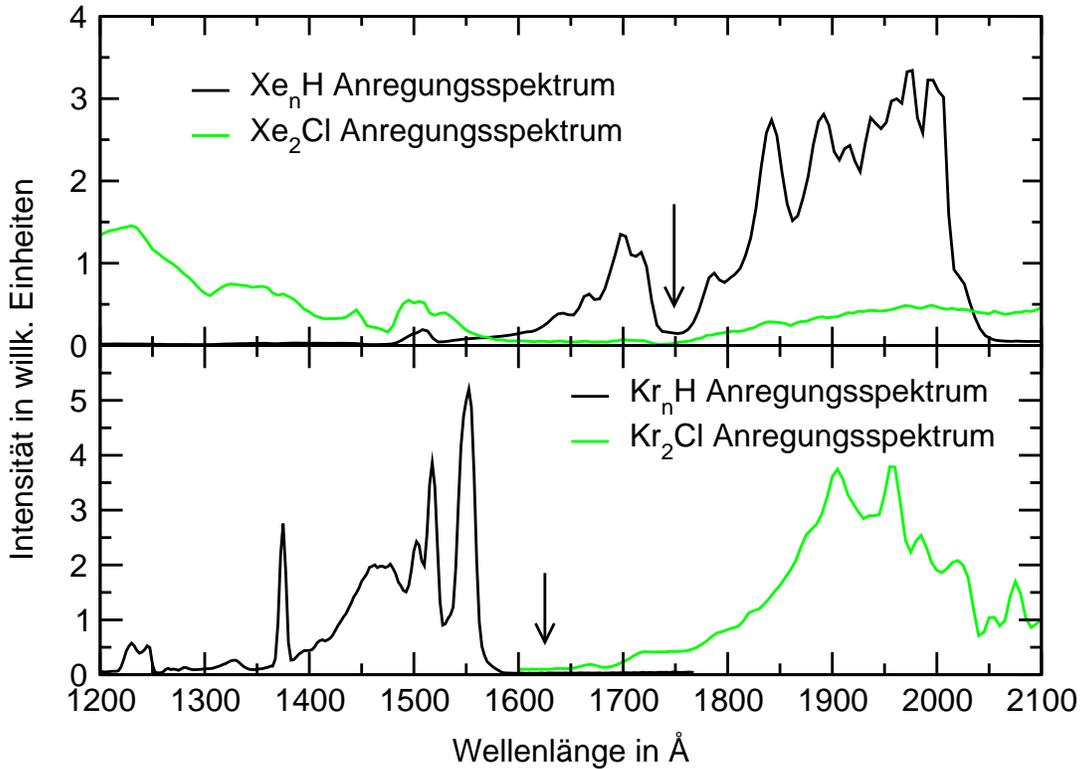


Abbildung 10.1: Vergleich der Anregungsspektren der H- und Cl-Fragmente in Xenon- (obere Abbildung) und Kryptonmatrizen (untere Abbildung).

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;

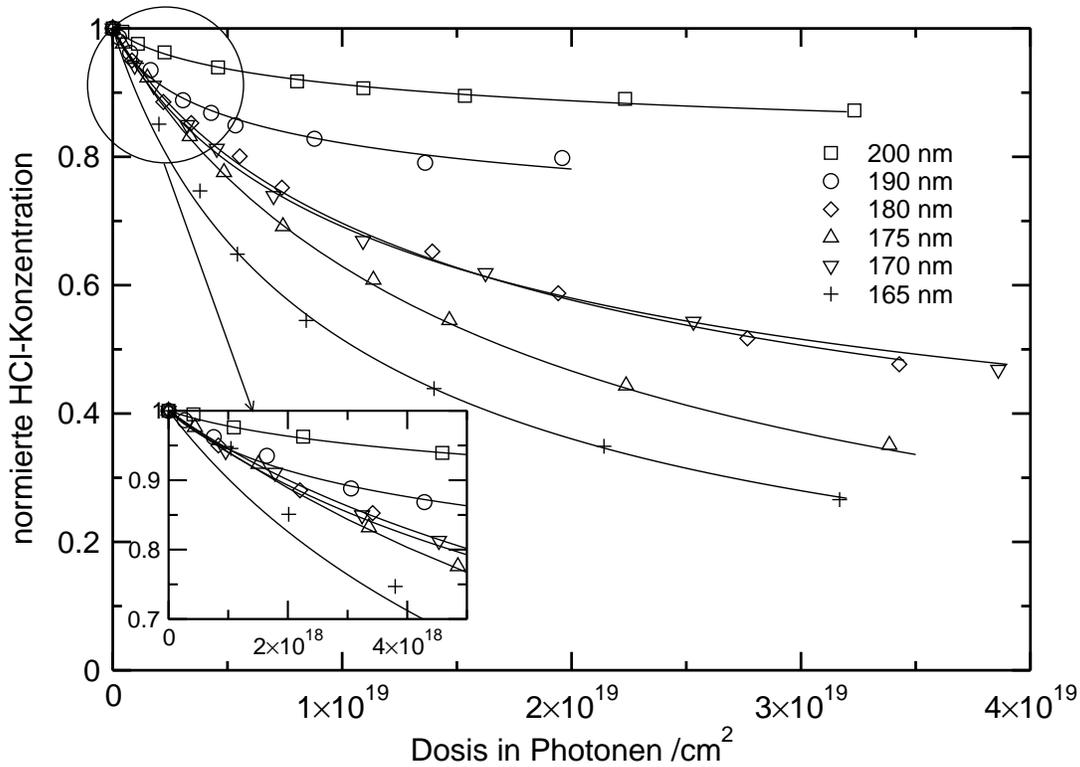


Abbildung 10.2: Vergleich des Dissoziationsverhaltens von HCl/Xenon 1:300 bei verschiedenen Wellenlängen. Die Meßwerte sind durch Symbole, die zugehörigen Simulationen jeweils in Form einer durchgezogenen Linie dargestellt.

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,

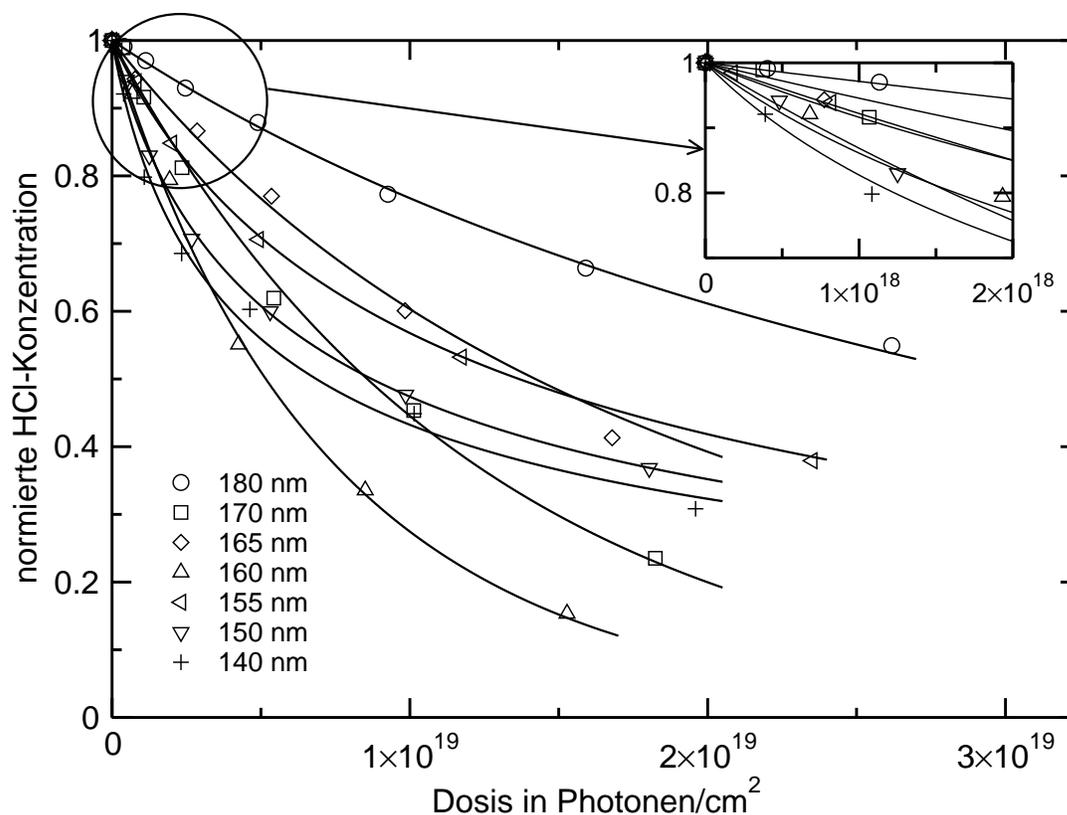


Abbildung 10.3: Vergleich des Dissoziationsverhaltens von HCl/Krypton 1:800 bei verschiedenen Wellenlängen. Die Meßwerte sind durch Symbole, die zugehörigen Simulationen jeweils in Form einer durchgezogenen Linie dargestellt.

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

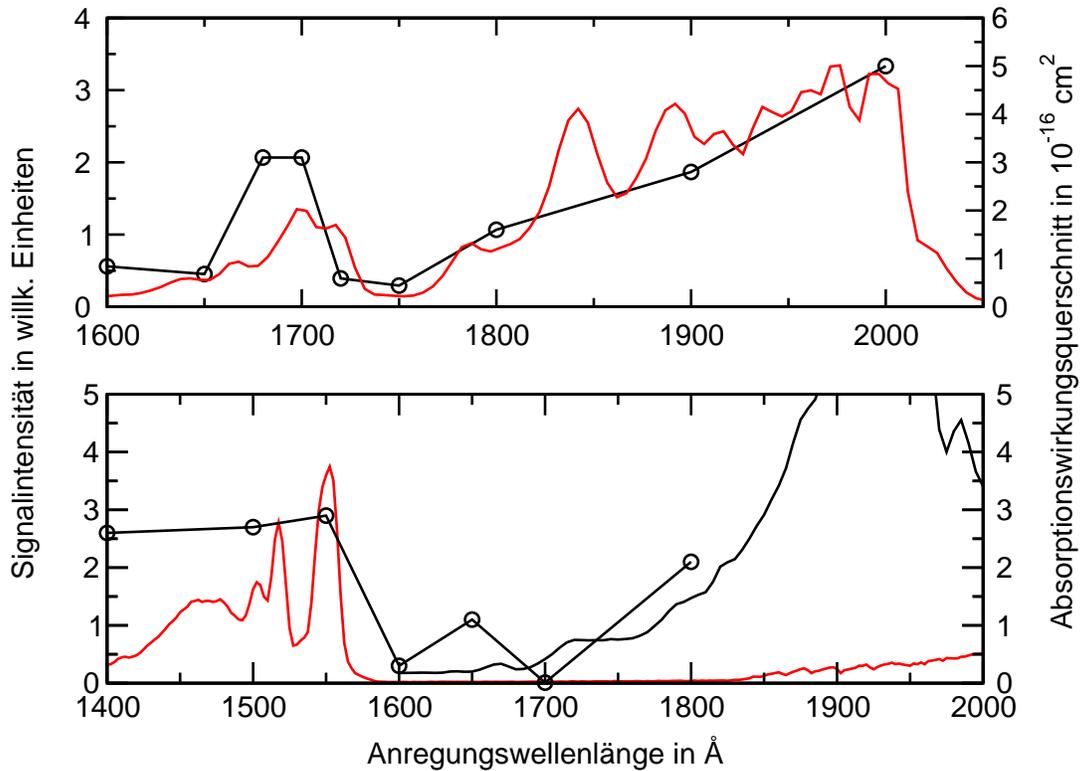


Abbildung 10.4: Vergleich der Simulation bestimmten Werte für die Absorptionswirkungsquerschnitte der gebildeten Dissoziationsprodukte. Obere Abbildung: Anregungsspektrum der Xe_nH-Anregung und Werte für $\sigma_P(\lambda)$ für die Dissoziation in Xenonmatrizen. Untere Abbildung: Anregungsspektrum der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

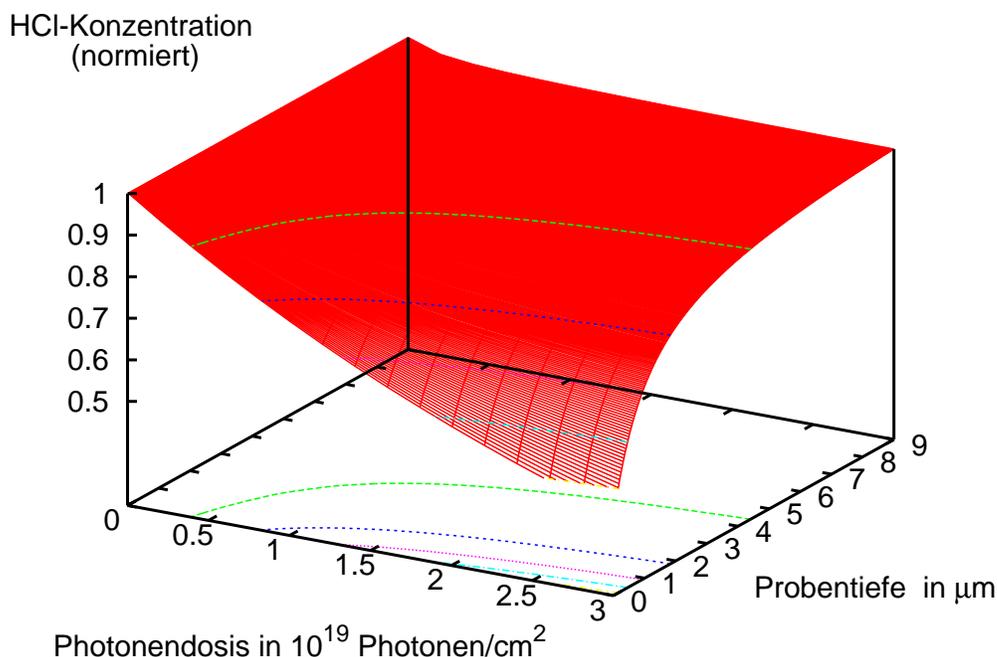


Abbildung 10.5: Dreidimensionale Darstellung des HCl-Konzentrationsverlaufs in einer mit 1:300 dotierten HCl/Xenonmatrix als Funktion der Bestrahlungszeit und der Probtiefe. Die Dicke der Matrix beträgt $9\ \mu\text{m}$; die Dissoziationswellenlänge $200\ \text{nm}$. $\sigma_P(200\ \text{nm})=5 \times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

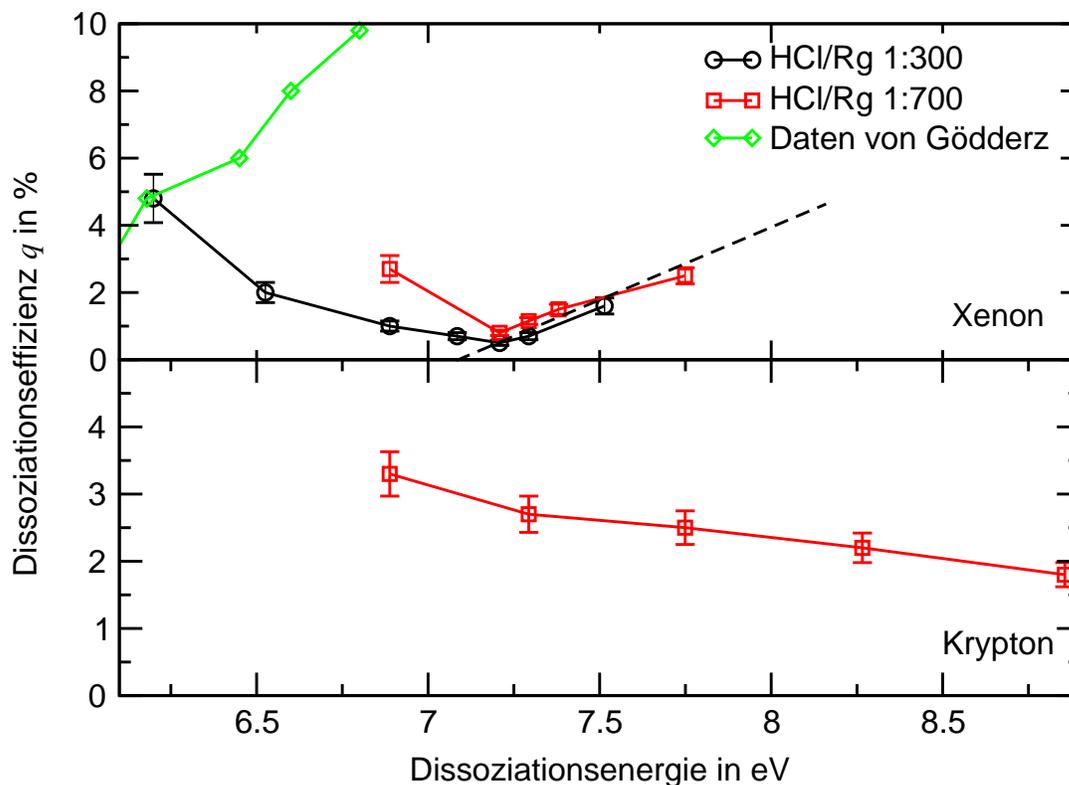


Abbildung 10.6: Die Dissoziationseffizienz q von HCl in Xenon- (obere Abbildung) und Kryptonmatrizen (untere Abbildung).

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.

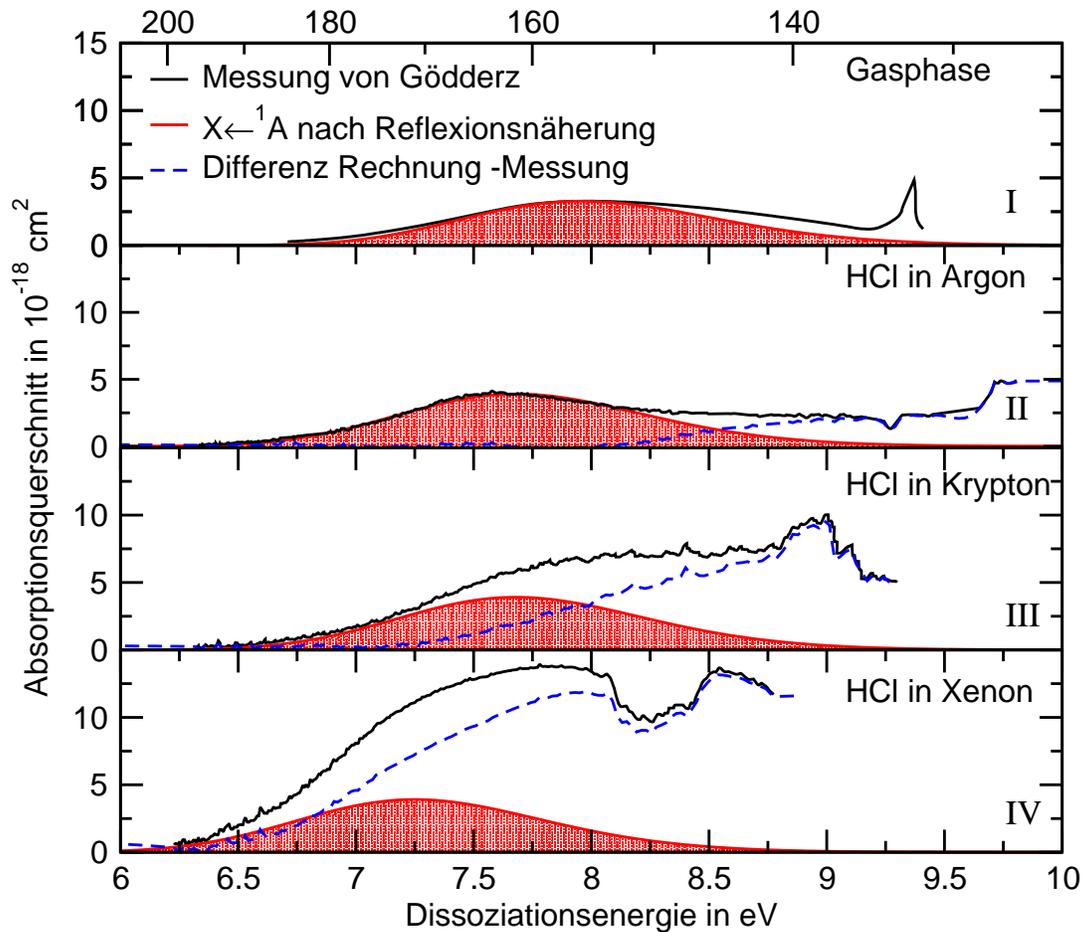


Abbildung 10.7: Durchgezogene Linien: Vergleich der Absorptionsspektren von HCl in der Gasphase und in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen (von oben nach unten). Hell unterlegt: Mittels einer erweiterten Reflexionsnäherung wurde der Beitrag abgeschätzt, welcher von der Absorption des ersten angeregten $A^1\Pi$ -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^1II -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-Exziplez von 3.3 \AA 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^- -Exziplez. Dieser zerfällt entweder strahlend oder reagiert über die chemische Assoziationsreaktion 4.6c weiter zu

¹⁰In der Gasphase sind dieser vom $X^1\Sigma^+$ -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

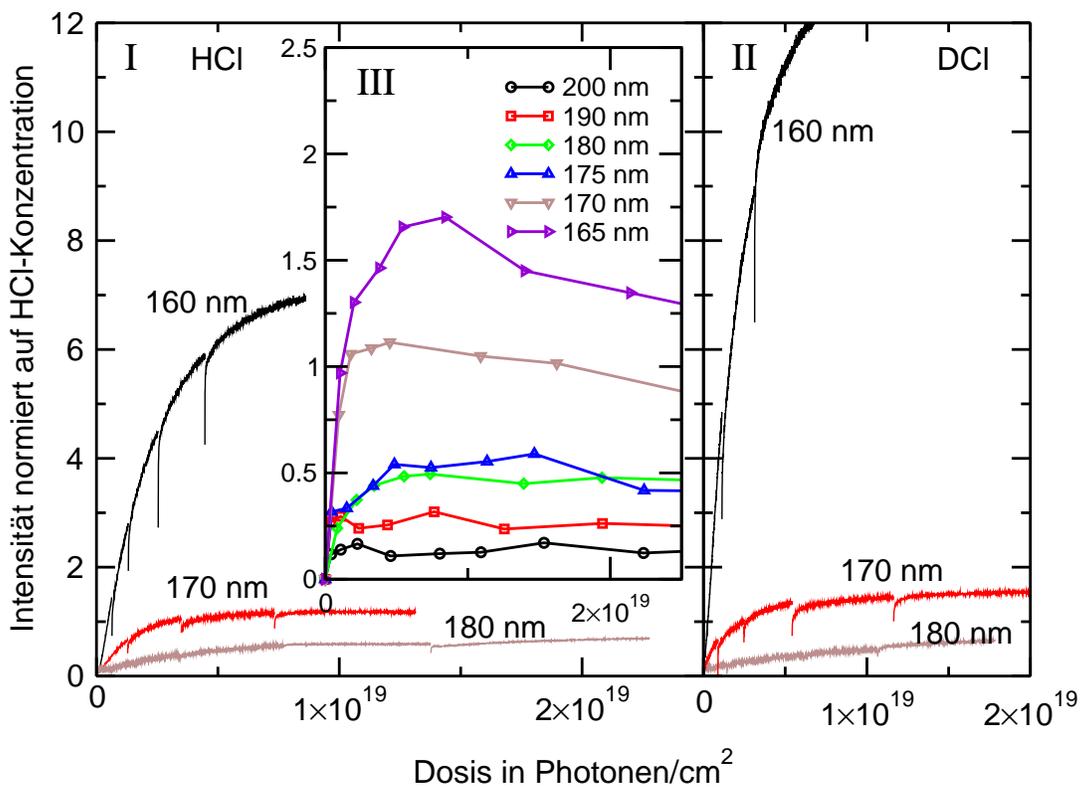


Abbildung 10.8: Entwicklung der XeCl-Emission bei 420 nm für unterschiedliche Dissoziationswellenlängen. Die großen Graphen I und II stellen den Verlauf in 1:700 dotierten Xenonmatrizen dar. In der Grafik III wurde der Verlauf der Emission im Bereich von 200 nm bis 165 nm in höher dotierten (HCl:Xe =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

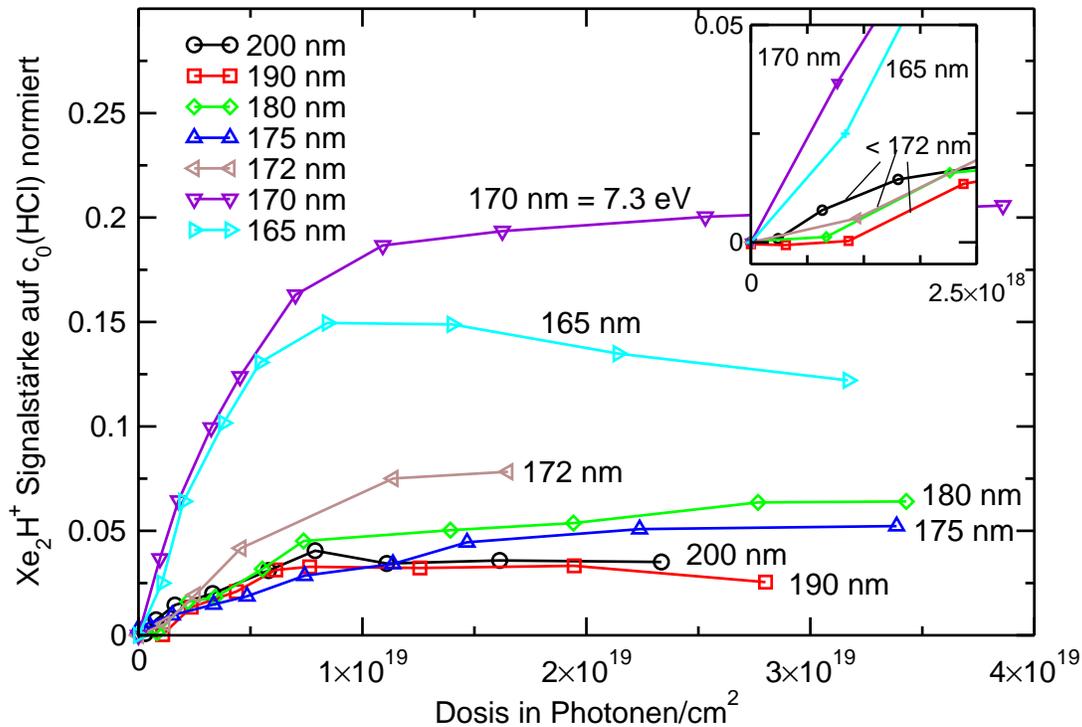


Abbildung 10.9: Bildung der Xe_2H^+ -Verbindung während der Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen (1:300).

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 Ablauen 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

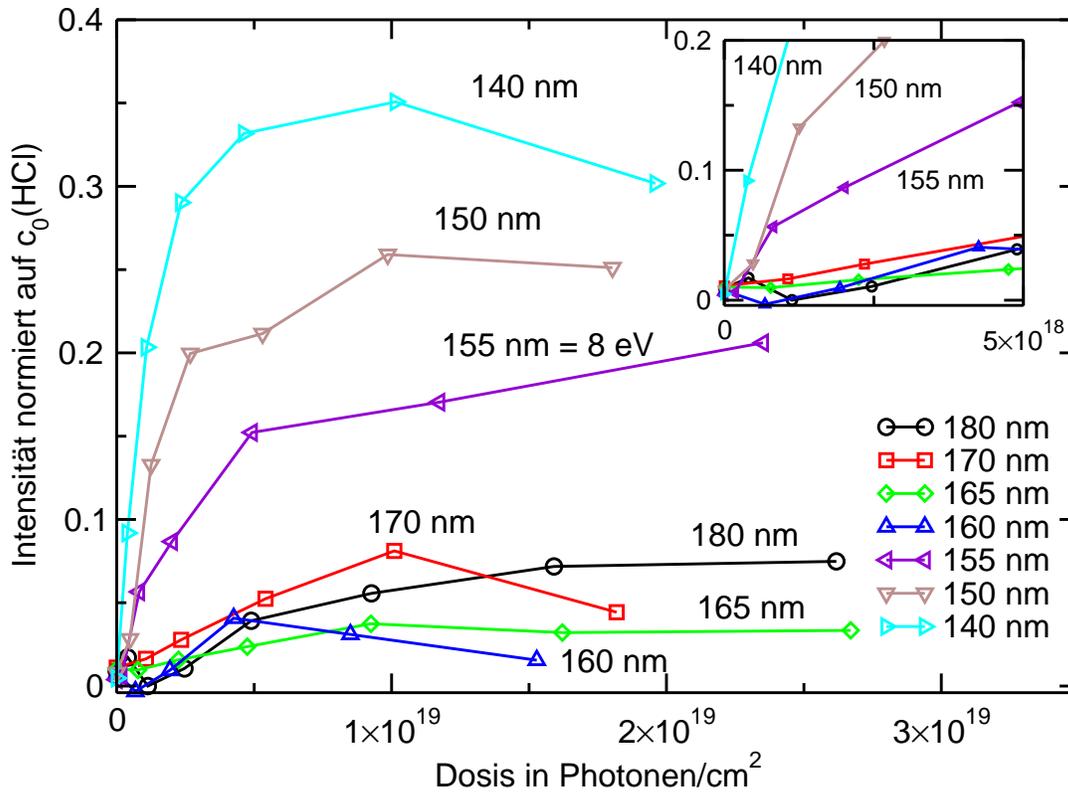


Abbildung 10.10: Bildung der Kr_2H^+ -Verbindung während der Dissoziation von HCl in Kryptonmatrizen (1:700).

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 eingestrahelte SR nicht mobilisiert werden, wodurch eine Rekombination mit Cl-Fragmenten verhindert wird.