

Teil IV

**Ergebnisse der Photoanregung
mit Lasern**

Kapitel 11

Die IR-Anregung des HCl-Moleküls in Edelgasmatrizen als molekulare Sonde für die Umgebung

Potentialflächen von Molekülen können sehr genau durch deren Rotations- und Schwingungsspektren ermittelt werden, da die Abstände zwischen den Schwingungsniveaus durch den Verlauf der Potentialfläche bestimmt werden. Schwingungsübergänge sind aufgrund der Auswahlregeln ($\Delta v = 1$, $\Delta J = \pm 1$) an Rotationsübergänge gekoppelt. Der Abstand der Rotationsniveaus seinerseits ermöglicht eine genaue Bestimmung der Bindungslänge von Molekülen.

Die Lage der Rotations- und Schwingungsniveaus in der Gasphase ist für viele Moleküle mit hoher Genauigkeit bekannt. Rotationsschwingungsspektren matrixisolierter Moleküle erlauben deshalb durch einen Vergleich mit der Gasphase sehr detailliert die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und seiner Umgebung zu studieren.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen IR-Spektren des HCl-Moleküls in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon zeichnen sich vor allem durch die hohe Auflösung¹ und Genauigkeit gegenüber früheren Arbeiten aus. Mittels der FTIR-Absorptionsspektroskopie wurde die Anregung in den ersten Schwingungszustand, d.h. der $v = 0 \rightarrow v = 1$ -Übergang, vermessen. Diese Experimente dienten vor allem der Probencharakterisierung und der Optimierung der Probenpräparation. Die Schwingungsobertöne $v = 2, 3, 4$ wurden mittels des im Abschnitt 6.1.3 vorgestellten Lasersystems angeregt. Die Anregungsspektren wurden dabei über das Durchstimmen des IR-Farbstofflasersystems im Bereich von $1.8 \mu\text{m}$, $1.2 \mu\text{m}$ und $0.93 \mu\text{m}$ aufgenommen. Als Nachweis diente die Fluo-

¹etwa 0.1 cm^{-1} .

reszenz der Schwingungsrelaxation ($v = n \rightarrow v = n - 1$ -Übergänge), welche im Bereich von $2880 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

In der Matrix wurde die Anregung der ersten Schwingungsobertöne ($v = 2, 3$) erstmals von Young und Moore [114] untersucht. Der dritte Oberton ($v = 4$) wurde zum ersten Mal in der vorliegenden Arbeit vermessen.

Die direkte Anregung hoher Obertöne ist aufgrund des geringen Absorptionsquerschnitts dieser Übergänge besonders schwierig. In der Tabelle 11.1 werden die Absorptionsquerschnitte des HCl-Moleküls in der Gasphase und in einer Kryptonmatrix miteinander verglichen. Die Werte in der Gasphase wurden aus

	σ in cm^2 verschiedener Übergänge			
	$1 \leftarrow 0$	$2 \leftarrow 0$	$3 \leftarrow 0$	$4 \leftarrow 0$
Gasphase (berechnet)	1.5×10^{-18}	3.9×10^{-20}	3.2×10^{-22}	$\approx 1 \times 10^{-24}$
Kryptonmatrix	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-19}	-	-

Tabelle 11.1: Die Absorptionsquerschnitte σ in cm^2 der Grund- und Obertöne des HCl-Moleküls. Die Werte in der Gasphase wurden aus den von Rao in [115] angegebenen Bandenstärken berechnet. Der Wert des $4 \leftarrow 0$ -Übergangs stammt aus einer Abschätzung von Robinson [116]. Die Werte in der Kryptonmatrix wurden in der vorliegenden Arbeit aus den aufgenommenen Absorptionsspektren berechnet.

den von Rao in [115] zusammengestellten Bandenstärken und der Linienbreite der HCl-Absorption in der Gasphase [64] berechnet. Die Wirkungsquerschnitte des HCl-Moleküls in der Matrix konnten direkt aus den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Absorptionsspektren bestimmt werden.

11.1 Grundtonanregung von HCl in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen

Die Abbildung 11.2 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektren von HCl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Alle Banden konnten zugeordnet werden. Einige mit * gekennzeichnete Banden sind auf $(\text{HCl})_2$ -Dimere zurückzuführen. Diese sind eine Folge des Präparationsverfahrens, das in dem Abschnitt 6.3 beschrieben wird. Bezüglich einer detaillierten Interpretation dieser Banden wird auf die Untersuchungen von Katz [76] und Robinson [117] verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Monomere betrachtet. Diese sind auf einem Substitutionsplatz in das Edelgaskitter eingebaut, auf dem sie rotieren können. Die Abbildung 11.1 zeigt einen kleinen Ausschnitt aus dem Edelgaskristall mit fcc-Struktur. In der Mitte befindet sich ein HCl-Molekül auf einem Substitutionsplatz. Der Einbau des HCl-Moleküls auf einem

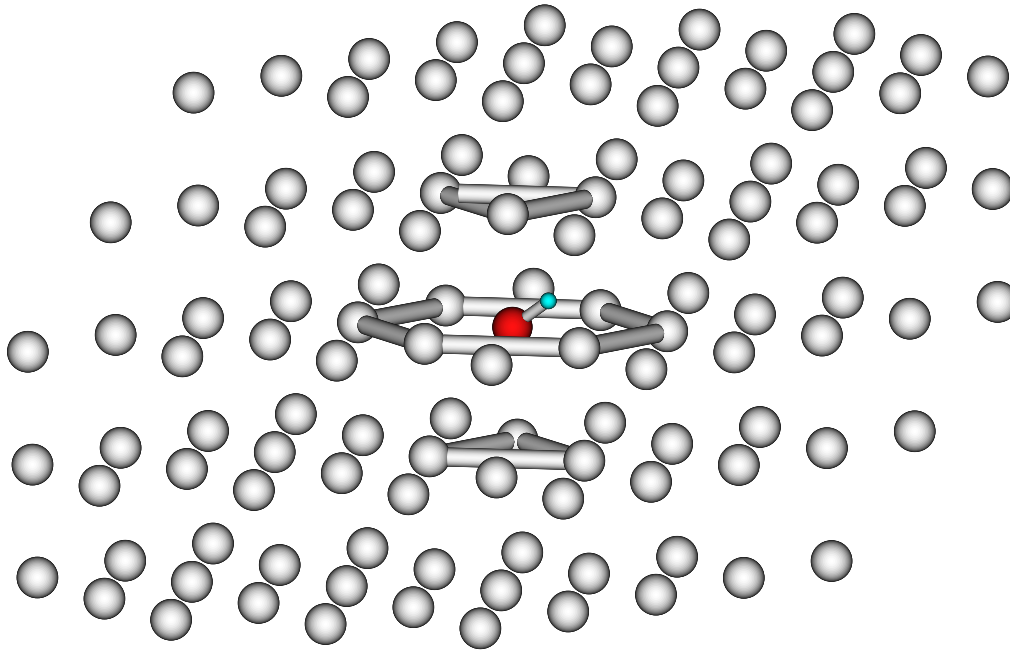


Abbildung 11.1: Der Einbau des HCl-Moleküls (Kugel mit Arm) in das fcc-Gitter eines Edelgaskristalls auf einem Substitutionsplatz. Die hexagonale Umgebung des Moleküls ist durch die eingezeichneten Hilfslinien, welche die Käfige verbinden, gekennzeichnet.

Substitutionsplatz wird von Keyser ausführlich [117] diskutiert. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen hochaufgelösten Spektren bestätigen diese Einbauposition.

Aufgrund der Matrixtemperatur von 13 K sind im wesentlichen nur die Rotationsniveaus $J = 0$ und $J = 1$ der HCl-Moleküle besetzt. Die Rotationsschwingungsspektren in der Abbildung 11.2 bestehen deshalb nur aus den ersten Banden des R-Zweiges (R(0)- und R(1)-Übergang) und des P-Zweiges (P(1)-Übergang). Die Doubletstruktur ist eine Folge des Schwingungsisotopeneffekts, der durch die unterschiedlichen Massen der beiden Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl hervorgerufen wird. In dem Abschnitt 11.3 wird genauer auf den Isotopeneffekt des HCl-Moleküls in seiner Edelgasmatrix eingegangen. Experimentell zeigen die beiden unterschiedlich schweren Moleküle H^{35}Cl und H^{37}Cl bei einem R(0)-Übergang eine Isotopenaufspaltung von $\approx 2\text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Banden des Doublets spiegelt die relative Häufigkeit der beiden Isotope ($^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3:1$) wider.

In der Tabelle D.1 (Anhang D) werden die mittels einer Lorentzprofilanpassung an die jeweiligen Banden erhaltenen Zentralwellenlängen $\tilde{\nu}$ sowie die zugehörigen Linienbreiten $\Delta\tilde{\nu}$ zusammengefaßt und mit Literaturwerten von Young [114] verglichen. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr

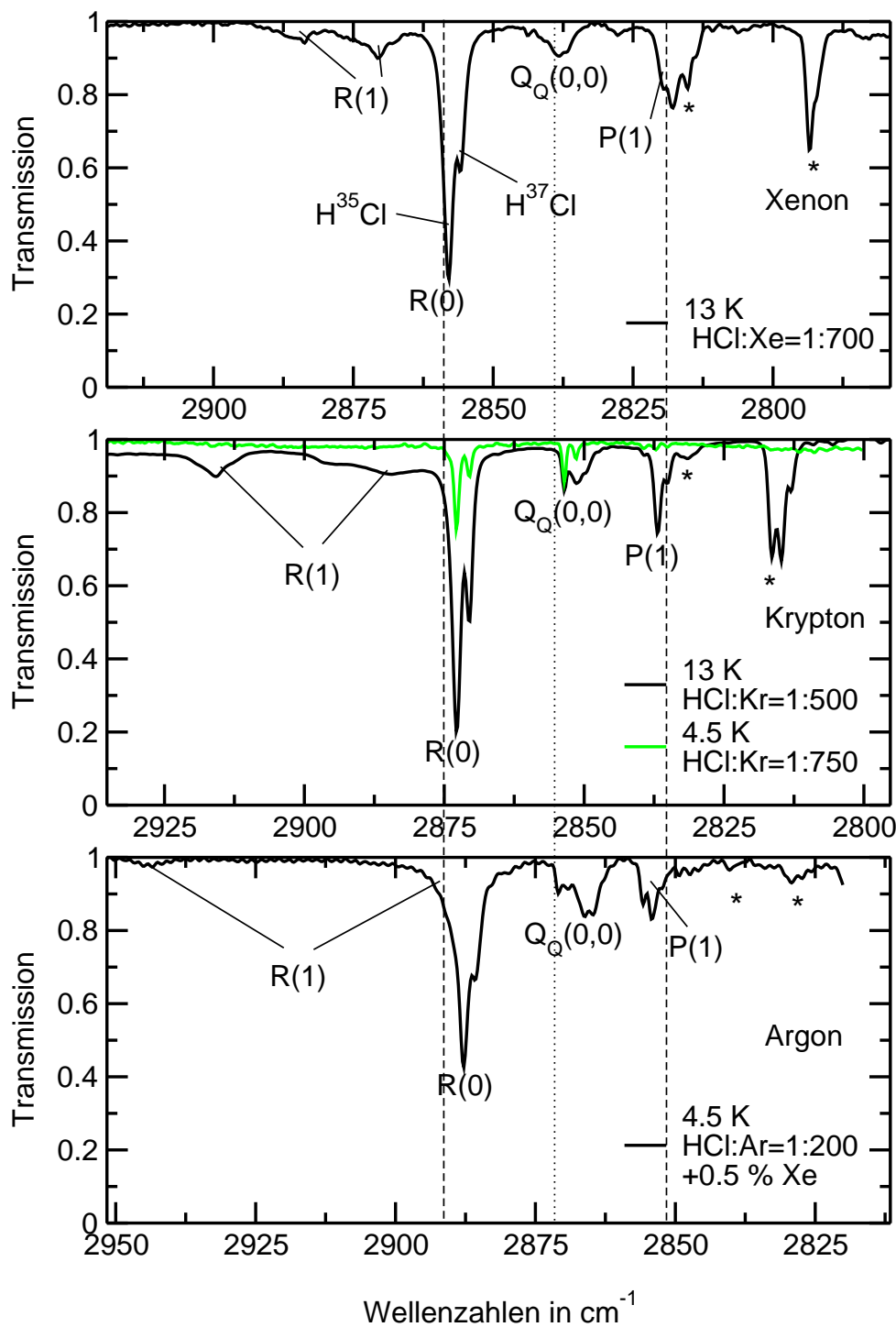


Abbildung 11.2: Absorptionsspektren des $1 \leftarrow 0$ Schwingungsübergangs von HCl in den Edelgasmatrizen Xenon, Krypton und Argon. Die mit einem Stern gekennzeichneten Banden sind dimeren Ursprungs. Alle Spektren sind an der Position des reinen Schwingungsübergangs ($\text{Q}(0,0)$ -Zweig, durch gepunktete Linie dargestellt) ausgerichtet. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen des R(0)- und P(1)-Übergangs von H^{35}Cl in der Gasphase.

gut mit den vorhandenen Literaturdaten überein und vervollständigen sie. Alle Spektren in der Abbildung 11.2 wurden an der Position des reinen Schwingungsübergangs (Q(0,0)-Zweig) ausgerichtet, dessen Position durch die gepunktete senkrechte Linie markiert ist. Ziel dieser Ausrichtung war es vor allem, den Einfluß der unterschiedlichen Edelgasmatrizen auf die Position der R(0)- und P(1)-Übergänge² kenntlich zu machen. Im folgenden Abschnitt 11.1.1 wird beschrieben, wie die Ausrichtung, für die die Kenntnis der Rotationskonstanten notwendig ist, realisiert wurde.

11.1.1 Die Bestimmung der Rotationskonstanten

Ein Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluß der Edelgasumgebung auf das Rotations- und das Schwingungsverhalten des HCl-Moleküls zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, Rotations- und Schwingungsbewegung des Moleküls getrennt zu analysieren. Die im Spektrum dominanten R(0)- und P(1)-Übergänge stellen jedoch eine Kombination aus einem Schwingungs- und einem Rotationsübergang dar. In der Gasphase ist der reine Schwingungsübergang ($v = 0 \rightarrow v = 1$ mit $\Delta J = 0$), der als Q(0,0)-Übergang bezeichnet wird, verboten. Von der Energie liegt dieser, wie in dem schematischen Spektrum in der Abbildung 11.4 zu sehen ist, zwischen den R(0)- und P(1)-Übergängen. In der Matrix (vgl. Abbildung 11.2) kann in diesem Bereich ebenfalls eine Bandenstruktur beobachtet werden.

Das Temperaturverhalten dieser mit $Q_Q(0,0)$ ³ gekennzeichneten Bande zeigt, daß es sich um einen Übergang aus dem $J = 0$ -Rotationsgrundzustand handelt. Im folgenden wird gezeigt, daß diese $Q_Q(0,0)$ -Banden von HCl-Molekülen hervorgerufen werden, die sich in einer gestörten Gitterumgebung befinden.

Im mittleren Graphen von Abbildung 11.2 wurde zum Vergleich ein Absorptionsspektrum, welches im Rahmen dieser Arbeit bei den Dissoziationsstudien mit SR bei einer Temperatur von 4.5 K aufgenommen wurde, eingefügt. In diesem Spektrum sind Banden, die aus Übergängen höherer Rotationsniveaus (R(1)- und P(1)-Übergang) stammen, fast nicht mehr zu beobachten.⁴ Nur der R(0)- und der als $Q_Q(0,0)$ gekennzeichnete Übergang sind noch als Absorption zu sehen.

Aus dem Abstand dieses Q-Zweiges⁵ zu den P(1)- und R(0)-Banden sollten die beiden Rotationskonstanten B_0 und B_1 ⁶ bestimmbar sein.

In der Abbildung 11.3 sind die Werte für die Rotationskonstanten B_0 bis B_4 dargestellt, die auf der Ermittlung von B_0 aus dem Abstand von dem $Q_Q(0,0)$ -

²Die gepunkteten Linien markieren deren Position in der Gasphase.

³Die Notation wurde von Girardet [118] übernommen. Der Index Q deutet an, daß es sich hier nicht um den Q-Zweig von ungestörten Molekülen handelt.

⁴Die Banden der HCl-Dimere treten aufgrund der geringeren Dotierungskonzentration ebenfalls nicht auf.

⁵Die Werte sind ebenfalls in Tabelle D.1 aufgeführt.

⁶Der Index bezieht sich immer auf das jeweilige Schwingungsniveau.

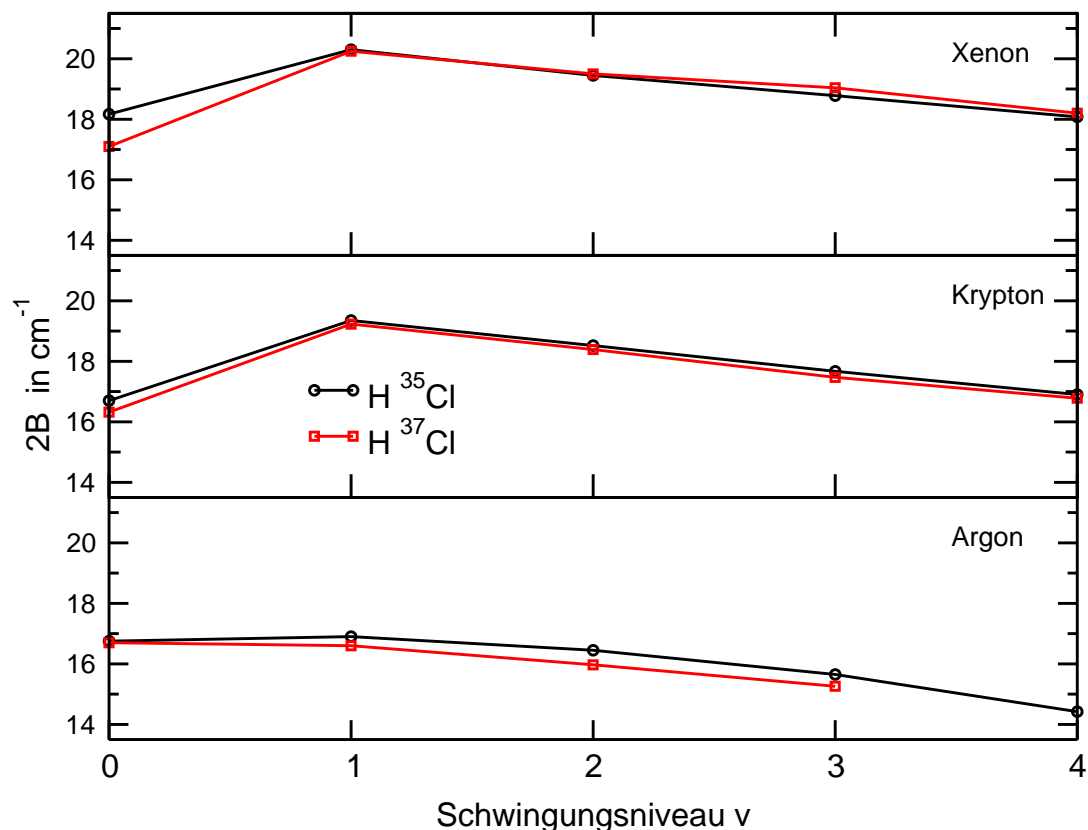


Abbildung 11.3: Grafische Auftragung der Rotationskonstante $2B_i$, welche auf der Ermittlung von B_0 aus dem Abstand zwischen Q(0,0) und dem P(1)-Übergang basiert.

Übergang zu dem P(1)-Übergang in den Absorptionsspektren von der Abbildung 11.2 basieren. Nach der Theorie des nichtstarrten Rotators wird die Variation der Rotationskonstante mit dem Schwingungszustand durch die lineare Gleichung 11.1 beschrieben.

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (11.1)$$

B_v ist die Rotationskonstante des jeweiligen Schwingungsniveaus und α wird als Schwingungskopplungskonstante bezeichnet. B_e stellt die Rotationskonstante für den Gleichgewichtsabstand des Moleküls am Potentialminimum dar. Der erwartete lineare Zusammenhang zwischen B_v und v findet sich in Abbildung 11.3 jedoch nicht wieder. Abbildung 11.4 zeigt, wie die einzelnen Banden in einem Rotationsschwingungsspektrum durch die Übergänge zwischen den Rotationsunterniveaus der beteiligten Schwingungszustände entstehen und stellt deren relative Lage in den Spektren dar. Allgemein⁷ sind die P(1)- und R(0)-

⁷Dieses gilt sowohl für Grundton- als auch für Obertonspektren.

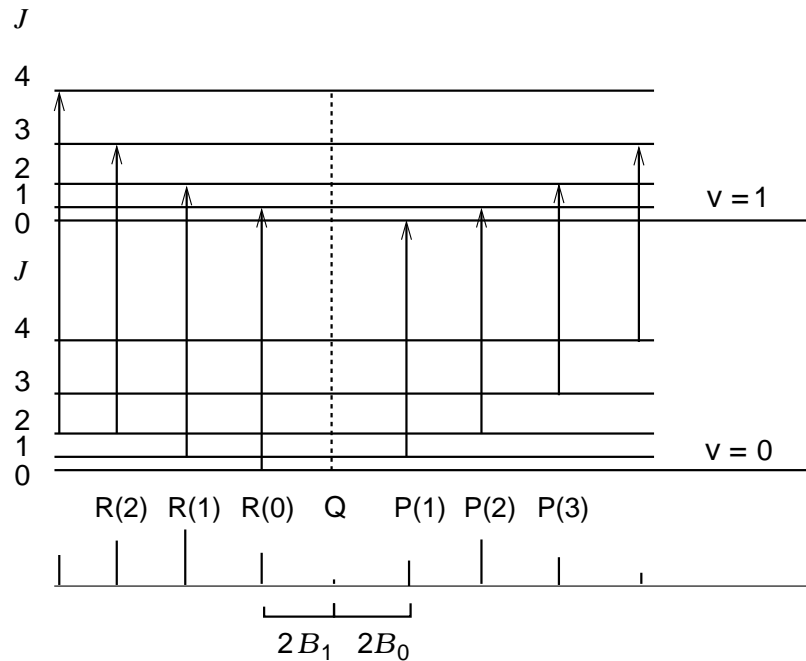


Abbildung 11.4: Schematische Darstellung eines Rotations-Schwingungsspektrums bei RT. Bei 13 K sind aufgrund der geringen Population höherer Rotationsniveaus nur die Übergänge R(0), R(1) und P(1) beobachtbar. Der Q-Zweig ist in der Gasphase verboten, kann aber durch eine asymmetrische Kristallumgebung erlaubt werden.

Übergänge durch einen Abstand von $2B_0 + 2B_v$ voneinander getrennt. Da sich die Rotationskonstanten der verschiedenen Schwingungsniveaus voneinander unterscheiden, ist es nicht möglich, aus dem Abstand von R(0) zu P(1) die Rotationskonstanten B_0 und B_1 direkt zu bestimmen.

Vergleicht man jedoch direkt den Abstand zwischen dem R(0)- und dem P(1)-Übergang der verschiedenen Schwingungsspektren, so zeigt sich ein lineares Verhalten, wie in Abbildung 11.5 zu sehen ist. Demnach ist auch für das HCl-Molekül in Edelgasmatrizen⁸ der erwartete lineare Zusammenhang zwischen der Rotationskonstante und Schwingungsniveau nach Gleichung 11.1 erfüllt.

Wie in Abbildung 11.4 zu sehen ist, besitzt die Differenz zwischen dem P(1)- und dem R(0)-Übergang, welche in Abbildung 11.5 gegen das Schwingungsniveau v aufgetragen ist, einen Wert von $2B_v + 2B_0$. Der Ordinatenabschnitt in der Abbildung 11.5 entspricht somit der Größe $2B_{v=0} + 2B_0 = 4B_0$. Dieser kann durch eine lineare Extrapolation der Messungen (Kreissymbole für HCl/Argon, Quadratsymbole für HCl/Krypton und Diamantsymbole für HCl/Xenon in der Abbildung 11.5) bestimmt werden. Der aus dem Ordinatenabschnitt ablesbare

⁸In der Gasphase konnte der lineare Zusammenhang gemäß Gleichung 11.1 von Herzberg [36] bestätigt werden.

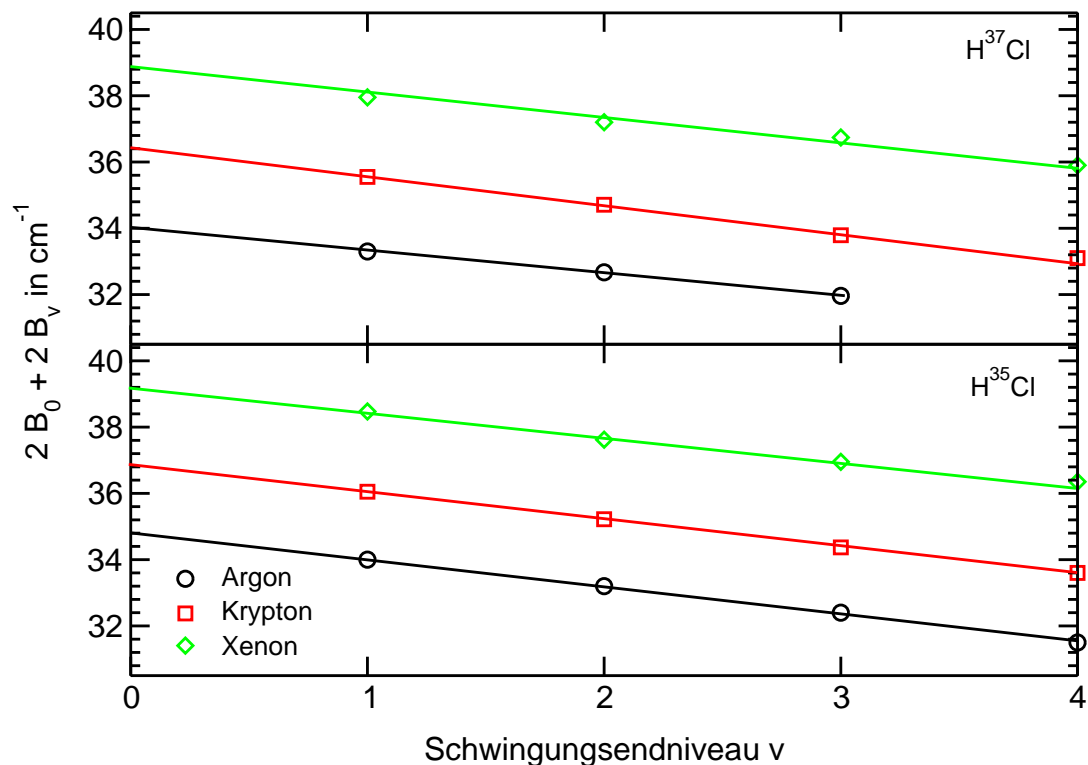


Abbildung 11.5: Grafische Auftragung des Abstandes zwischen P(1) und R(0) gegenüber dem Niveau des jeweiligen Schwingungszustands. Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich der Wert der Rotationskonstante des Schwingungszustands B_0 .

B_0 -Wert unterscheidet sich von dem Wert für B_0 in Abbildung 11.3, welcher mittels der Position des $Q(0,0)$ -Zweiges bestimmt wurde. Die B_0 -Werte aus den R(1)- und R(0)-Zweigen stellen, wie im folgenden erläutert wird, die korrekten Werte für die HCl-Moleküle, die in der Matrix ungestört rotieren können, dar. Der $Q_Q(0,0)$ -Übergang resultiert von Molekülen, die so stark gestört werden, daß ihre Rotation blockiert wird. Ein Indiz dafür ist bereits, daß der $Q_Q(0,0)$ -Übergang überhaupt beobachtet werden kann.

Giradet et al. [119, 120] haben den $Q_Q(0,0)$ -Übergang in den drei Matrizen sowohl theoretisch wie auch experimentell ausführlich studiert. Sie beobachteten, daß der $Q_Q(0,0)$ -Übergang eine ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Die Bande ist bei geringen HCl-Konzentrationen nur schwach ausgeprägt und nimmt bei höherer HCl-Dotierung an Intensität stärker zu als der R(0)-Übergang. Eine Verbreiterung der Bande wurde ebenfalls bei hoher Konzentration beobachtet. Giradet et al. ordnen diesen Q-Zweig HCl-Molekülen zu, die auf benachbarten Substitutionsplätzen isoliert sind. Diese beeinflussen sich so, daß die $\Delta J \neq 0$ -Auswahlregel nicht mehr streng gilt.

	Argon		Krypton		Xenon		Gasphase	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
B_0	8.83	8.71	9.22	9.09	9.79	9.68	10.44	10.38
B_1	8.33	8.24	8.81	8.69	9.45	9.32	10.14	10.12
B_2	7.85	7.72	8.40	8.27	9.02	8.92	9.83	9.82
B_3	7.36	7.27	7.97	7.81	8.69	8.53	9.53	-
B_4	6.90	-	7.59	7.46	8.34	8.25	9.23	-
α	0.479	0.479	0.41	0.41	0.37	0.34	0.303	0.28
$\Delta\alpha$	0.003	0.02	0.004	0.01	0.01	0.01	0.001	0.02
B_e	9.054	8.95	9.42	9.30	9.97	9.85	10.59	10.53
ΔB_e	0.007	0.03	0.01	0.03	0.03	0.03	0.003	0.02

Tabelle 11.2: Die Werte für die Rotationskonstanten der H³⁵Cl- und H³⁷Cl-Moleküle in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon, die mit Hilfe der im Text beschriebenen Extrapolationsmethode bestimmt wurde. Alle Angaben in cm⁻¹. Die Gasphasendaten sind [36] entnommen. Aus den B_v -Werten lassen sich die Lage des Q(0,0)-Übergangs sowie weitere spektroskopische Konstanten berechnen, die für den Vergleich mit der Gasphase notwendig sind. α und B_e geben die Schwingungskopplungskonstante und die Rotationskonstante für den Gleichgewichtsabstand des Moleküls am Potentialminimum mit den jeweiligen Fehlern $\Delta\alpha$ und ΔB_e der Extrapolationsanpassung an.

Im theoretischen Ansatz von Girardet et al. [119] wird für zwei im Kristall isolierte HCl-Moleküle ein analytisches Wechselwirkungspotential unter Benutzung des Green-Funktions-Formalismus aus Paarpotentialen entwickelt. Wichtigstes Ergebnis der theoretischen Untersuchung ist, daß die Stärke der Wechselwirkung zweier in der Matrix isolierter HCl-Moleküle mit einer R^{-4} bis R^{-5} -Abhängigkeit⁹ skaliert. Dies deutet auf eine Dipol-Quadrupol- oder Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen hin. Eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment spricht für eine gute Modellierung des Problems.

Der in den Spektren der Abbildung 11.2 beobachtete Q_Q(0,0)-Zweig wird somit durch die anisotrope Wechselwirkung benachbarter HCl-Moleküle hervorgerufen. Moleküle, die in einer ungestörten symmetrischen Kristallumgebung eingebaut sind, zeigen keinen Q(0,0)-Übergang. Für sie gilt die $\Delta J \neq 0$ Auswahlregel streng, so daß diese nur in R(0)- und P(1)-Übergängen beobachtet werden können.

Diese Deutung wird auch durch Untersuchungen von Browers und Flygrare [72] unterstützt. Er beobachtete, daß durch die Kodotierung der HCl/Edelgasmatrizen mit Stickstoff ebenfalls ein Teil der HCl-Moleküle in ihrem Schwin-

⁹ R bezeichnet den Abstand der beiden HCl-Moleküle in der Matrix.

gungs- und Rotationsverhalten gestört wird und deshalb eine $Q_Q(0,0)$ -Absorption zeigen. Auch in diesen Studien konnte beobachtet werden, daß durch eine Verstärkung der Störung die Intensität des $Q_Q(0,0)$ -Übergangs zunahm.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß durch die Methode der graphischen Extrapolation, deren Ergebnis in Abbildung 11.5 dargestellt ist, es erstmals möglich ist, den Wert der Rotationskonstante B_0 des HCl-Moleküls in den drei Edelgasmatrizen korrekt zu bestimmen. Die Kenntnis der Werte für B_0 ist Voraussetzung zur Bestimmung der Werte für die Rotationskonstanten B_1 bis B_4 sowie von B_e (Rotationskonstante des Moleküls im Gleichgewichtszustand) und α , der Schwingungskopplungskonstante. Die Tabelle 11.2 faßt diese Werte zusammen. Durch die Kenntnis der Rotationskonstanten ist es möglich, den Einfluß der Edelgasumgebung auf das Rotations- und das Schwingungsverhalten des HCl-Moleküls erstmals getrennt von einander zu untersuchen. Diese Effekte werden in den Abschnitten 11.2.1 und 11.3 diskutiert.

11.2 Anregung der Schwingungsobertöne von HCl in Argon-, Krypton- und Xenonmatrizen

In den Abbildungen 11.6, 11.7 und 11.7 sind die Spektren der Schwingungsobertöne $v = 2, 3$ und 4 zusammengestellt. Die aus den kalibrierten Spektren¹⁰ erhältlichen Energien der einzelnen Banden sind in den Tabellen D.2 und D.3 (Anhang D) zusammengestellt. Ein Vergleich mit den in der Literatur verfügbaren Daten [114] zeigt eine gute Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen. In der Abbildung 11.8 wird erstmals ein Spektrum des dritten Schwingungsobertons ($v = 4$) des HCl-Moleküls, welcher einen Absorptionswirkungsquerschnitt von etwa $\approx 10^{-24}$ cm² besitzt, präsentiert. In Tabelle 11.3 sind die Banden dieses Schwingungsrotationsübergangs zusammengefaßt.

Obleich matrixisoliertes HCl schon intensiv bezüglich seines Schwingungs- und Rotationsverhaltens untersucht wurde, waren relevante spektroskopischen Größen wie ω_e , $\omega_e x_e$ und die Rotationskonstanten $B_{0,1,2,3,4}$ (Tabelle 11.2) bisher noch nicht genau bekannt. Sie werden in dieser Arbeit erstmals aus den Schwingungsspektren bestimmt. In dem folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie die Energien der Schwingungsübergänge aus den Abbildungen 11.2, 11.6, 11.7 und 11.8 bestimmt wurden.

¹⁰Siehe Abschnitt 6.7.

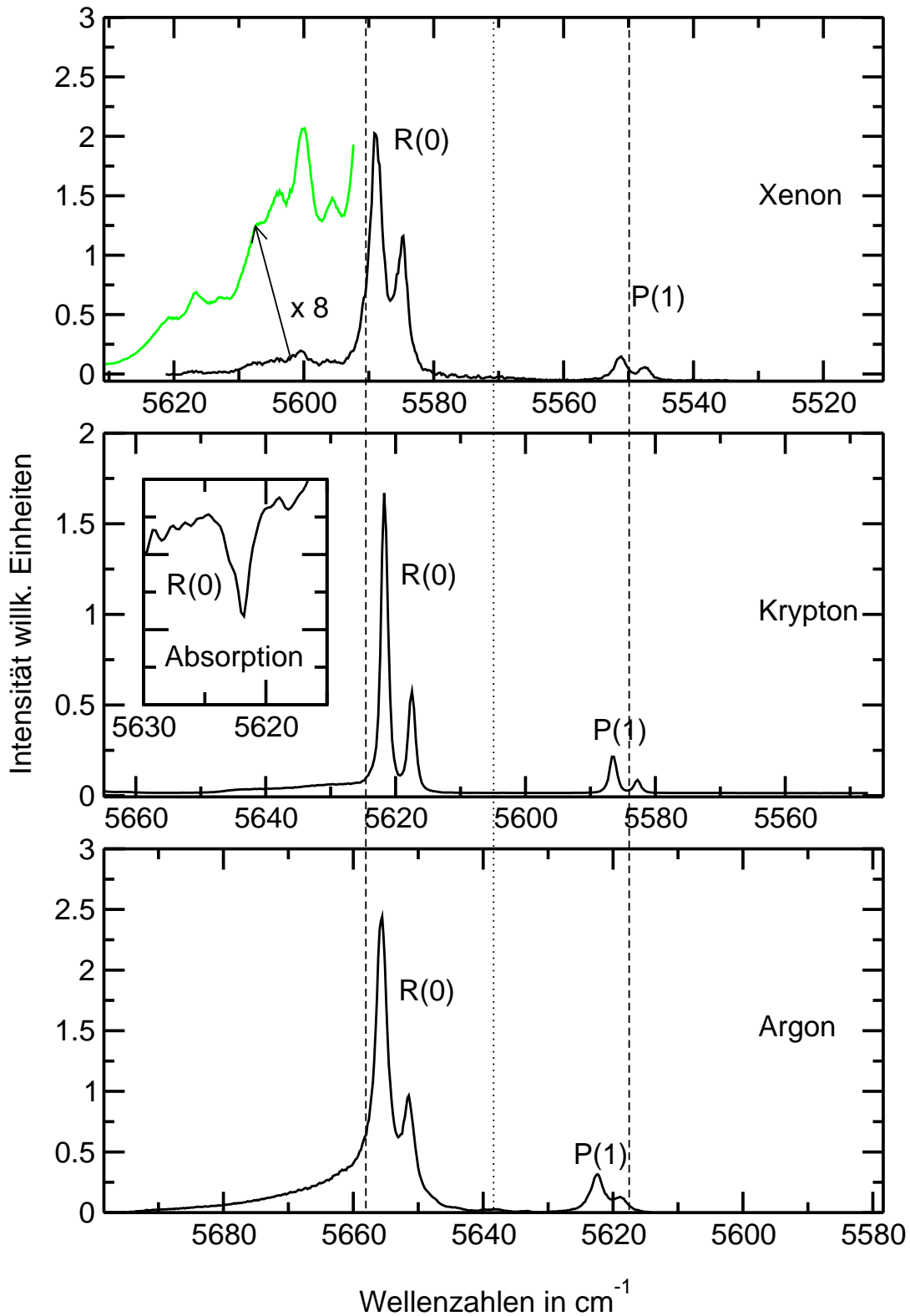


Abbildung 11.6: $0 \rightarrow 2$ Anregungsspektren von HCl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Die Struktur des R(1)-Übergangs wurde für die Xenonmatrix vergrößert dargestellt. Die Diskussion dieser Struktur findet im Abschnitt 11.3.2 statt. Das Fenster in dem mittleren Graphen zeigt den R(0)-Übergang in einer Kryptonmatrix in Absorption. Dotierungskonzentration der Messungen: HCl:Rg = 1:700.

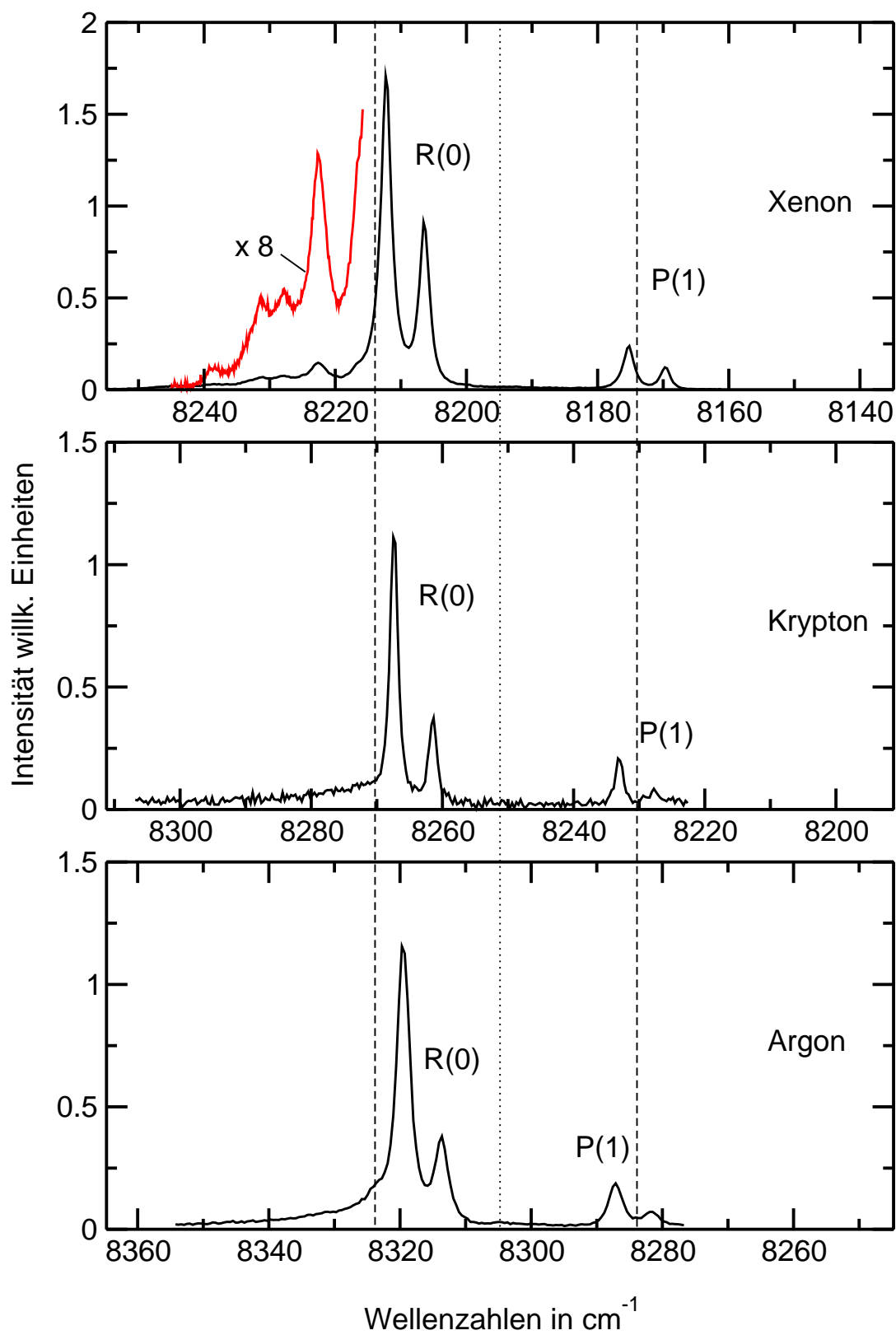


Abbildung 11.7: $0 \rightarrow 3$ Anregungsspektren von HCl in den Edelgasmatrizen Xenon, Krypton und Argon. Dotierungskonzentration der Messungen: HCl:Rg = 1:700.

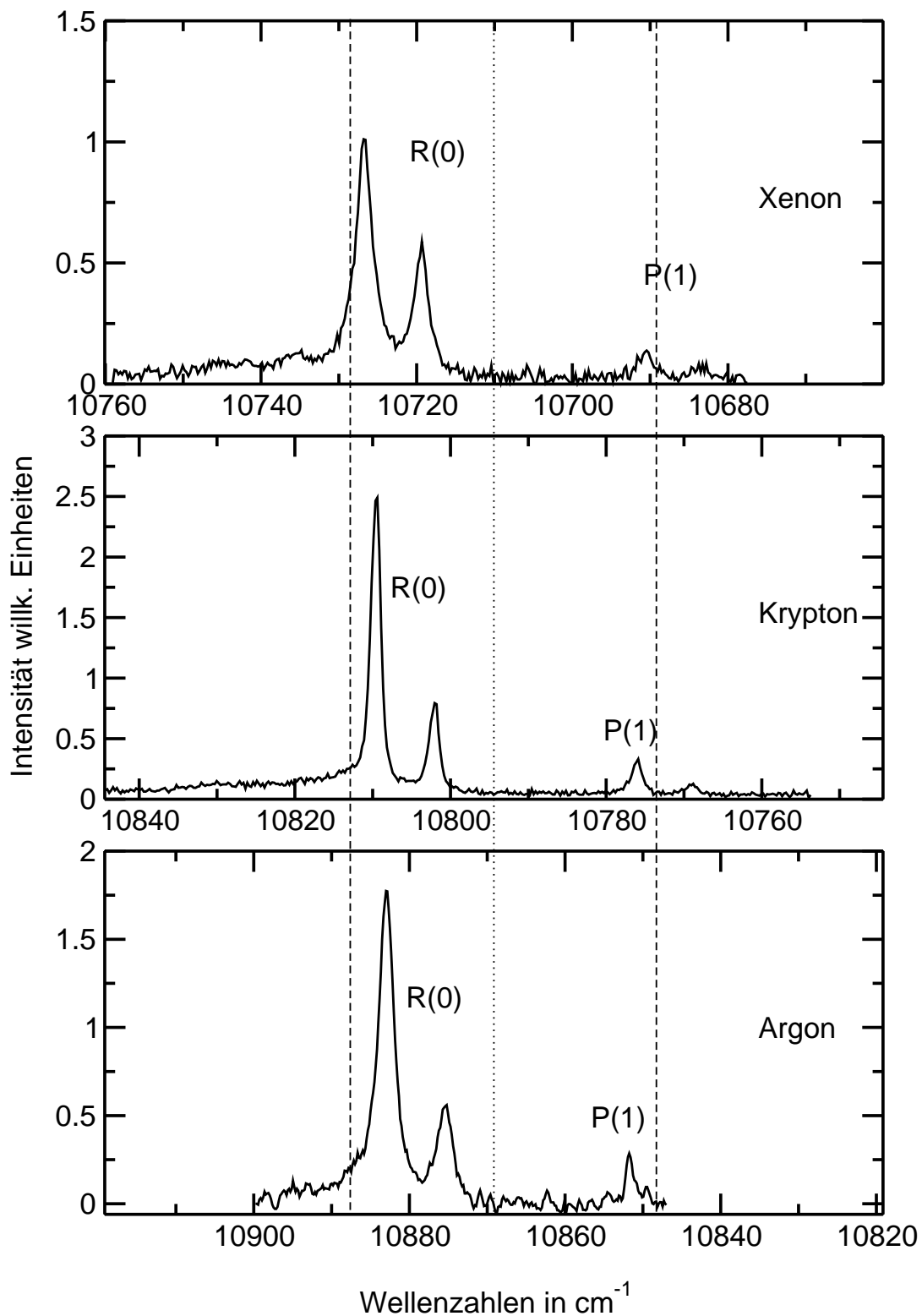


Abbildung 11.8: $0 \rightarrow 4$ Anregungsspektren von HCl in Xenon, Krypton und Argon. Dotierkonzentration der Messungen: HCl:Rg = 1:700.

	R(0)		P(1)	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
Argon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	10882.95	10875.4	10851.5	-
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.49	2.55	-	-
Krypton				
$\tilde{\nu}$ Exp.	10809.6	10802.1	10776.0	10769.0
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	1.47	1.40	1.47	1.75
Xenon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	10726.8	10719.4	10690.5	10683.5
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.64	2.45	3.0	3.8

Tabelle 11.3: Die IR-Übergänge von H³⁵Cl und H³⁷Cl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Alle Angaben in cm⁻¹. Die Genauigkeit der Werte für die Übergänge beträgt 0.1 cm⁻¹.

11.2.1 Lage der Schwingungsniveaus des HCl-Moleküls in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon

Wie in dem Abschnitt 11.1.1 gezeigt, können in den Spektren 11.2, 11.6, 11.7 und 11.8 die reinen Schwingungsübergänge ungestörter HCl-Moleküle nicht beobachtet werden. Die korrekte Bestimmung der Rotationskonstante B_0 ermöglicht es jedoch, die Energie dieser Übergänge zu berechnen. Die Tabelle 11.4 faßt die Werte für die Schwingungsübergänge sowie die daraus abgeleiteten Größen ω_e und $\omega_e x_e$ zusammen.

ω_e und $\omega_e x_e$ lassen sich aus der Lage der errechneten Q(0,0)-Niveaus mittels einer Birge-Spooner-Darstellung bestimmen. Grundlage der Birge-Spooner-Darstellung ist, daß die Morsepotentialnäherung

$$V(R) = D_e (1 - e^{\beta(r-r_e)})^2 \quad (11.2)$$

eine gute Beschreibung von Molekülpotentialen im Bereich niedriger Vibrationsniveaus bietet. Die Lage der Vibrationsniveaus im Morsepotential läßt sich¹¹ dann durch Gleichung 11.3 beschreiben.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11.3)$$

In einer Birge-Spooner-Darstellung wird $\Delta G(v) = G(v) - G(v-1)$ gegen $v + 1/2$ aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden $G(v+1/2) = (\omega_e - 2\omega_e x_e) - 2\omega_e x_e \times v$

¹¹Die Schrödingergleichung ist für ein Morsepotential exakt lösbar.

	Argon		Krypton		Xenon		Gasph.
$0 \rightarrow n$	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl
$0 \rightarrow 1$	2871.25	2868.74	2855.28	2853.33	2839.06	2837.25	2885.90
$\Delta\nu$	-14.66	-	-30.62	-	-46.88	-	-
$0 \rightarrow 2$	5638.41	5634.04	5604.91	5600.96	5570.78	5566.88	5668.05
$\Delta\nu$	-29.65	-	-63.14	-	-97.27	-	-
$0 \rightarrow 3$	8304.75	8298.98	8251.22	8245.64	8194.88	8188.99	8346.98
$\Delta\nu$	-42.23	-	-95.76	-	-152.1	-	-
$0 \rightarrow 4$	10869.15	10861.74	10794.43	10787.18	10710.08	10702.30	10923.11
$\Delta\nu$	-53.97	-	-128.68	-	-213.03	-	-
ω_e	2970.62	2970.01	2958.49	2956.37	2947.36	2945.36	2988.9
$\Delta\omega_e$	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.3	-
$\omega_e x_e$	51.07	50.92	51.98	51.92	53.97	53.96	52.05
$\Delta\omega_e x_e$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	-

Tabelle 11.4: Aus den Rotationskonstanten B_i ermittelte Werte für die reinen Schwingungsübergänge Q(0,0) sowie die daraus abgeleiteten Größen ω_e und $\omega_e x_e$ und deren Vergleich mit den Werten in der Gasphase [36]. Alle Angaben in cm^{-1} . Die Werte $\Delta\nu$ geben die Matrixverschiebung der berechneten Q(0,0)-Übergänge gegen die Gasphase an. Die Werte $\Delta\omega_e$ und $\Delta\omega_e x_e$ geben den Fehler aus der Bestimmung von ω_e und $\omega_e x_e$ nach Birge-Spooner an.

läßt sich $\omega_e x_e$ bestimmen und aus dem Achsenabschnitt ist der Wert für ω_e berechenbar.

Die Variation dieser Größen mit den verschiedenen Edelgasmatrizen ermöglicht es, die Wechselwirkung des HCl-Moleküls mit seiner Umgebung im elektronischen Grundzustand zu quantifizieren. Aus der Birge-Spooner-Darstellung (Abbildung 11.9) läßt sich bereits ein Trend erkennen. Der Ordinatenabschnitt, welcher sich in der Reihe Gasphase < Ar < Kr < Xe zu geringeren Energien verlagert, veranschaulicht die in dieser Reihe zunehmende Rotverschiebung von ω_e . Die in der oben genannten Reihe beobachtete Rotverschiebung der Schwingungsniveaus kann durch die von Argon nach Xenon hin stärker werdende attraktive HCl-Edelgas-Wechselwirkung erklärt werden. Diese führt zu einer zunehmenden Absenkung und Abflachung der Potentialfläche des HCl-Moleküls im Bereich der unteren Schwingungsniveaus. In dem Abschnitt 2.1 wurde dieser Zusammenhang bereits erläutert. Grund der Energieabsenkung ist die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen HCl und den Edelgasatomen. Man kann diese Energieabsenkung mit einem Solvatationsprozeß vergleichen.

Die Verschiebung der Schwingungsniveaus des HCl-Moleküls in Edelgasmatrizen ist auch Gegenstand einiger theoretischen Studien. Besonders zu nennen

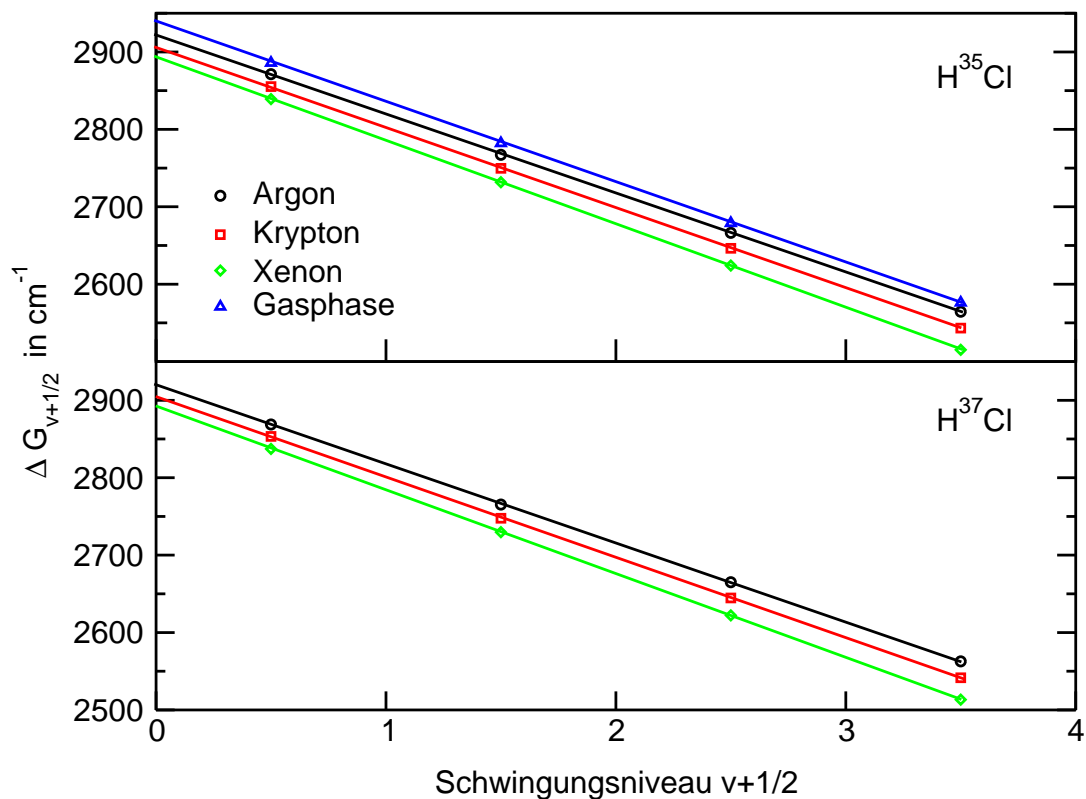


Abbildung 11.9: Birge-Spooner Darstellung der Differenzen der Schwingungsniveaus $\Delta G_{v+1/2}$ als Funktion von $v + 1/2$ des HCl-Moleküls in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton, Xenon und die dazugehörigen Gasphasenwerte.

sind hier die Studien von Schmidt [121], dem es gelang die experimentell beobachtete Rotverschiebung des R(0)-Übergangs des ($v = 1$)-Schwingungszustands in einer Argonumgebung korrekt zu berechnen. Die Rechnungen basieren auf der DIM-Näherung, die die HCl-Edelgas-Wechselwirkung über Paarpotentiale beschreibt (vgl. Abschnitt 11.3.1). Leider konnten die Rechnungen nur die Lage des ersten Schwingungszustandes wiedergeben. Die ersten Obertöne konnten quantitativ bisher noch nicht korrekt erfaßt werden.

Die experimentell beobachtete Rotverschiebung der Schwingungsniveaus wird auch von Rechnungen auf hohem theoretischen Niveau vorhergesagt. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Hermansson [122] zu nennen. In dieser Studie wird auf ab-initio Niveau (Störungsrechnung MP4 mit aug-cc-pVTZ-Basis) der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Lage der Schwingungsniveaus untersucht. Die Ausrichtung des Moleküls im elektrischen Feld, sowie die daraus resultierende Beeinflussung der Schwingungsfrequenz, die als Vibrational-Stark-Tuning bezeichnet wird, wurde exemplarisch an einigen Molekülen, darunter auch HCl, untersucht. Nach der Aussage der Autoren ist der Einfluß eines elektrischen

Feldes auf ein Molekül dem einer Edelgasmatrix auf ein Probemolekül äquivalent. Der für das HCl-Molekül vorhergesagte negative Trend der Verschiebung der Schwingungsniveaus zu kleineren Energien (vgl. Tabelle 11.4) wird durch die Autoren ohne Kenntnis experimenteller Daten vorhergesagt. Leider werden keine Aussagen bezüglich der Stärke der Verschiebung der Schwingungsniveaus gemacht.

Die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ ist nach Herzberg [36] ein Maß für die Abweichung der Potentialfläche von einem harmonischen Parabelpotential. In Morsepotentialen rücken die Vibrationsniveaus, welche in einem harmonischen Potential äquidistant liegen, mit zunehmendem Schwingungsniveau näher zusammen. Der Grund dafür ist der geringere Anstieg des Morsepotentials im Vergleich zu einem Parabelpotential bei längeren Bindungsabständen. Das negative Vorzeichen von $\omega_e x_e$ in Gleichung 11.3 zeigt dies an.

Der $\omega_e x_e$ -Wert von HCl-Molekülen in der Gasphase, der von Herzberg aus dem Abstand der Schwingungsniveaus bestimmt wurde, ist mit 52.06 cm^{-1} angegeben. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmten Werte für $\omega_e x_e$ des HCl-Moleküls in den drei Edelgasmatrizen von Ar, Kr und Xe ergeben einen Trend, der auf den ersten Blick verwundert. In Argonmatrizen liegt $\omega_e x_e$ mit etwa 51 cm^{-1} unter dem Gasphasenwert, wohingegen in Kryptonmatrizen die Anharmonizitätskonstante mit dem Gasphasenwert fast übereinstimmt. In Xenonmatrizen ist eine Zunahme von $\omega_e x_e$ auf 53.94 cm^{-1} zu beobachten. Die Verringerung von $\omega_e x_e$ in Argonmatrizen zeigt, daß hier das HCl-Potential bei größerem Bindungsabstand steiler ansteigt als in der Gasphase. In Kryptonmatrizen kompensieren sich für kleine HCl-Auslenkungen repulsive- und attraktive Wechselwirkungen weitestgehend. Der Anstieg des HCl-Potentials in dieser Matrix entspricht etwa dem in der Gasphase, so daß die Anharmonizitätskonstanten für die beiden Systeme etwa identisch sind. In Xenonmatrizen überwiegt die attraktive Xenon-HCl-Wechselwirkung leicht, so daß die HCl-Potentialkurve einen flacheren Anstieg als in der Gasphase bekommt. Die HCl-Schwingungsniveaus besitzen deshalb in Xenonmatrizen einen geringeren Abstand als in der Gasphase.

11.3 Die Rotation des HCl-Moleküls in Edelgasmatrizen und der Isotopeneffekt

Die Doublettstruktur der Banden in den IR-Spektren (Abbildungen 11.2, 11.6, 11.7 und 11.8) ist eine Folge der unterschiedlichen Massen der beiden Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl . Die Massen der Atome des Moleküls bestimmt sowohl

die Lage der Rotations- als auch der jeweiligen Vibrationsniveaus. Dies ist an Gleichung 11.4 für die Vibration

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad k = \text{Kraftkonstante}, \quad \mu = \text{reduzierte Masse} \quad (11.4)$$

und den Gleichungen 11.5 und 11.6 für die Rotation

$$E(J) = BJ(J + 1) \quad (11.5)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}, \quad \text{wobei } I = \mu \times r^2, \quad (11.6)$$

erkennbar.¹² In Abbildung 11.10 ist dieser Zusammenhang grafisch veranschaulicht. Die linke Grafik zeigt schematisch die Lage der Vibrationsniveaus der

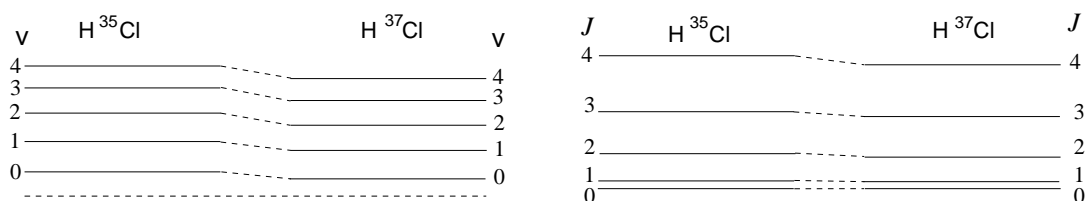


Abbildung 11.10: Die Lage der Vibrations- (linke Abbildung) und Rotationsniveaus (rechte Abbildung) für die beiden Isotope des HCl-Moleküls.

beiden unterschiedlichen Isotope. In der rechten Grafik sind die Lagen der Rotationsniveaus für die beiden Isotope dargestellt. Herzberg [36] führt zur Beschreibung des Isotopeneffektes die Größe ρ , welche als

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu_{\text{H}^{35}\text{Cl}}}{\mu_{\text{H}^{37}\text{Cl}}}} \quad (11.7)$$

definiert ist ein. Damit ergibt sich für die Lage der Vibrationsniveaus der beiden Isotope der Zusammenhang:

$$G(\text{H}^{35}\text{Cl}) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11.8)$$

$$G(\text{H}^{37}\text{Cl}) = \rho \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (11.9)$$

Die Schwingungsisotopenaufspaltung, d.h. der Energieunterschied zwischen den Schwingungsniveaus von H^{35}Cl und H^{37}Cl , nimmt, wie in der linken Grafik von Abbildung 11.10 zu sehen ist, stark mit dem Schwingungszustand v zu.

¹²Diese Gleichungen gelten speziell für lineare Moleküle wie HCl.

Die Lage der Rotationsniveaus der beiden unterschiedlichen Isotope läßt sich ebenfalls mit der Größe ρ beschreiben:

$$F(\text{H}^{35}\text{Cl}) = BJ(J+1), \quad F(\text{H}^{37}\text{Cl}) = \rho^2 BJ(J+1) \quad (11.10)$$

Auch hier ist eine größere Isotopenaufspaltung bei höheren Rotationszuständen zu beobachten (rechte Grafik in der Abbildung 11.10). Nur im rotationslosen Zustand ($J=0$) ist kein Rotationsisotopeneffekt zu beobachten. Demgegenüber zeigt schon der Schwingungsgrundzustand ($v=0$) eine Isotopenaufspaltung.

Für die beiden Cl-Isotope des HCl-Moleküls beträgt der Wert $\rho=0.99924$ [36]. In der Tabelle 11.5 sind die Werte für den Isotopenaufspaltung, d.h. der Abstand der beiden Banden eines Doubletts, von gasphasen- und matrixisolierten HCl-Molekülen miteinander verglichen. Mittels Gleichung 11.10 läßt sich die Größe des Rotationsisotopeneffektes berechnen. Danach sollten durch diesen Effekt die Rotationsniveaus der beiden Isotope nur etwa um 0.15% der Rotationskonstante B auseinander liegen. Die Schwingungsisotopenaufspaltung dominiert demnach den Abstand zwischen den beiden Banden eines Doubletts. Dies konnte experimentell von Herzberg und Spinks [65] in der Gasphase bestätigt werden. Der deutliche Unterschied in der Linienaufspaltung zwischen dem P(1)

$v \rightarrow v+n$	Argon		Krypton		Xenon		Gasphase ^a
	R(0)	P(1)	R(0)	P(1)	R(0)	P(1)	
$1 \leftarrow 0$	2.00	1.65	2.20	1.70	2.05	1.53	2.01
$0 \rightarrow 2$	4.13	3.60	4.21	3.70	4.04	3.62	4.00
$0 \rightarrow 3$	5.80	5.36	5.91	5.33	5.82	5.61	5.83
$0 \rightarrow 4^b$	7.50	-	7.50	7.0	7.35	7.00	-

^aNach [36]

^bAufgrund des geringeren S/N-Verhältnisses beträgt der Fehler hier 0.3 cm^{-1} .

Tabelle 11.5: Vergleich der Isotopenaufspaltung der R(0) und P(1)-Übergänge von HCl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton, Xenon und Referenzwerte aus der Gasphase. Alle Angaben in cm^{-1} . Die Fehler der Werte betragen, mit Ausnahme des $0 \rightarrow 4$ -Übergangs, etwa 0.1 cm^{-1} . Die Werte wurden mit einer höheren Genauigkeit angegeben, um den Trend aufzuzeigen.

und R(0)-Übergang, welcher in der Tabelle 11.5 dargestellt ist, deutet dagegen einen starken Rotationsisotopeneffekt in der Matrix an. Die Abstände der beiden Banden eines Doubletts unterscheiden sich bei den beiden Übergängen (R(0) und P(1)) deutlich. Demzufolge müssen die Rotationsniveaus der beiden Isotope eine deutlich höhere Aufspaltung zeigen als nach Gleichung 11.10 zu erwarten wäre. Dies ist auch beim Vergleich der Rotationskonstanten B_v in Tabelle 11.2 erkennbar. Eine grafische Darstellung dieser Werte findet sich

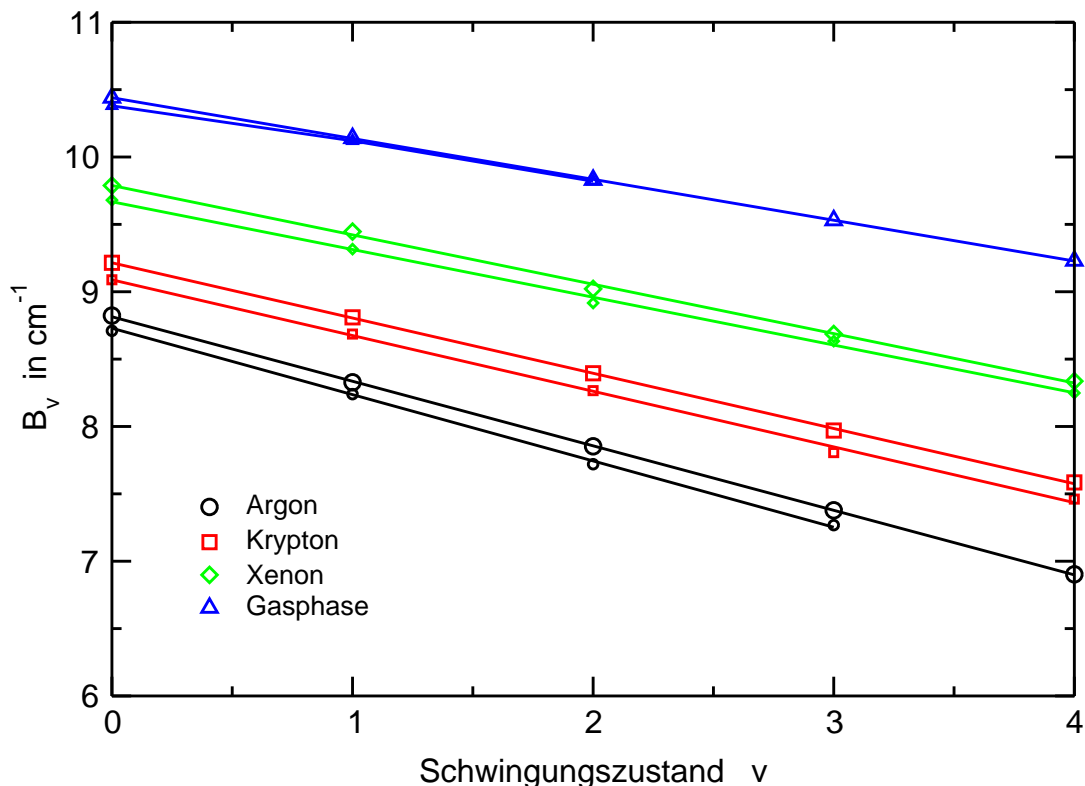


Abbildung 11.11: Graphische Darstellung der Werte der Rotationskonstanten B_v von HCl in der Gasphase und in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Die großen Symbole kennzeichnen die Werte der Rotationskonstanten für H^{35}Cl , die kleinen für H^{37}Cl . Die Gasphasenwerte wurden Herzberg [36] entnommen.

in der Abbildung 11.11. Es lassen sich zwei auffällige Unterschiede erkennen. Zum einen zeigt das HCl-Molekül, wie bereits vermutet, in der Matrix einen wesentlich höheren Rotationsisotopeneffekt als in der Gasphase. Des Weiteren sind die Absolutwerte der Rotationskonstanten in der Matrix deutlich kleiner als in der Gasphase. Die Rotationskonstante eines Moleküls ist nach der Gleichung 11.5 direkt ein Maß für die energetische Lage seiner Rotationsniveaus. Im Abschnitt 11.2.1 konnte gezeigt werden, daß die Schwingungsniveaus von HCl in der Reihe $\text{Xe} > \text{Kr} > \text{Ar}$ eine zunehmende Rotverschiebung erfahren. Demgegenüber demonstriert die Abbildung 11.11, daß die Rotverschiebung zur Gasphase der Rotationsniveaus von HCl in umgekehrter Weise, nämlich in der Sequenz Gasphase $< \text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar}$, erfolgt. Die vergleichende Darstellung der Grund- und Obertonspektren in den Abbildungen 11.2, 11.6, 11.7 und 11.8 macht diesen Effekt besonders deutlich. Es sei hier daran erinnert, daß alle Spektren innerhalb einer Abbildung an der Position des reinen Schwingungsübergangs ausgerichtet wurden (gepunktete Linie in den jeweiligen Abbildungen). Die senkrechten,

gestrichelten Linien markieren die Lage der R(0)- bzw. P(1)-Niveaus von HCl in der Gasphase und damit die Größe der Rotationskonstanten B_v . Entgegen dem bei dem reinen Schwingungsübergang beobachteten Trend wird die Lage der Rotationsniveaus in Xenonmatrizen fast nicht beeinflusst. Dagegen kommt es in Argonmatrizen zu einer deutlichen Rotverschiebung der Niveaus.

Der Zusammenhang zwischen der Rotationskonstante B und der Bindungslänge r wurde bereits in Gleichung 11.6 gezeigt.¹³ Die Rotationspektroskopie ist eine der genauesten Methoden zur Bestimmung von Bindungslängen. Damit sollte B als sensible Sonde für die Variation der Bindungslänge von HCl in den drei Edelgasmatrizen benutzt werden können. Die im Abschnitt 11.2.1 diskutierte Rotverschiebung der Schwingungsniveaus zeigt eindeutig, daß im Vergleich zur Gasphase die Potentialfläche des HCl-Moleküls in der Nähe des Minimums etwas breiter ist. Diese Verbreiterung wird vor allem durch eine geringe Änderung des attraktiven Astes der Potentialfläche aufgrund der Edelgas-HCl-Wechselwirkung verursacht. Eine leichte Bindungsverlängerung, die sich in einer Verkleinerung der Rotationskonstanten äußern sollte, wäre demnach zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse (vgl. Tabelle 11.2) zeigen auch eine Verkleinerung der B -Werte an. Jedoch wird in einer Xenonmatrix, in der ein Wert für die Matrixverschiebung der Schwingungsniveaus von $\approx 47 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tabelle 11.4) bestimmt werden konnte, die Energie der Rotationsniveaus nur unwesentlich beeinflusst. Dagegen ist in einer Argonmatrix, welche die geringste Matrixverschiebung zeigt, die Beeinflussung der Rotationsniveaus am stärksten. Demnach kann die Matrixverschiebung nicht für die deutliche Veränderung der Energie der Rotationsniveaus verantwortlich sein.

Die Genauigkeit, mit der im Rahmen dieser Arbeit die Rotationskonstante des HCl-Moleküls bestimmt werden kann (etwa 0.1 cm^{-1} , siehe Tabelle 11.5), schließt eigentlich den sicheren Nachweis eines Rotationsisotopeneffektes aus. Dennoch zeigt die Abbildung 11.11 einen signifikanten Unterschied zwischen den Rotationskonstanten der beiden Isotope. Die Rotationskonstanten des schweren Isotops (H^{37}Cl) liegen fast ausnahmslos 0.15 cm^{-1} tiefer in der Energie als die des leichteren Isotops (H^{35}Cl). Dieser Effekt ist unabhängig von der jeweiligen Edelgasmatrix. Aus der Wurzel des Quotienten aller Rotationskonstanten $B_v(\text{H}^{37}\text{Cl})/B_v(\text{H}^{35}\text{Cl})$ erhält man einen mittleren Wert für ρ mit 0.9925 ± 0.08 .¹⁴ Dieser Wert liegt etwa eine Größenordnung über dem Wert, den man nach Gleichung 11.7 aus der Masse der beiden HCl-Isotope berechnen kann.

Eine Studie von Manz [123] kann zur Klärung dieser etwas ungewöhnlichen experimentellen Beobachtungen beitragen. In dieser Untersuchung wird die Rotationsbewegung eines CO-Moleküls in einer Argonmatrix theoretisch studiert. Dieses hantelförmige Molekül¹⁵ induziert während seiner Rotationsbewegung

¹³Diese Formel gilt allgemein für ein beliebiges Rotationsniveau v . Deshalb wurde hier auf den Index an B verzichtet.

¹⁴Der Fehler wurde aus der Standardabweichung der Werte berechnet.

¹⁵Sauerstoff und Kohlenstoff besitzen einen ähnlichen Durchmesser.

im Argonkäfig eine Pseudorotation, wie sie in Abbildung 11.12 gezeigt ist. Die Käfigatome weichen während der Rotationsbewegung des CO-Moleküls aufgrund der repulsiven Wechselwirkung etwas aus ihrer Gleichgewichtslage aus. Eine wichtige Folge dieser Ausweichbewegung, welche mittels Gitterdynamik-

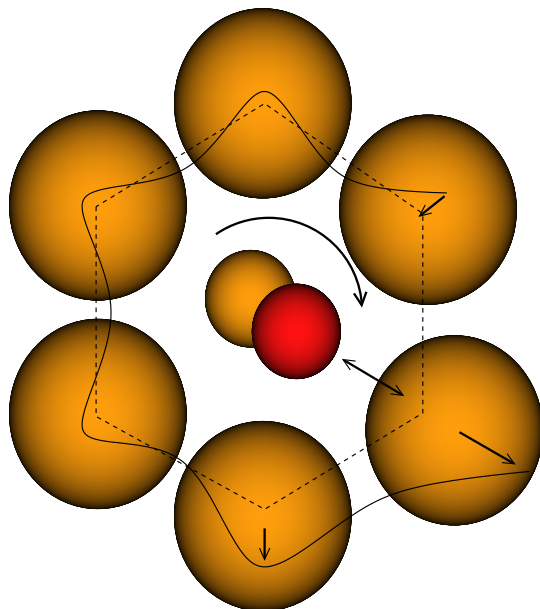


Abbildung 11.12: Die graphische Darstellung der Pseudorotation des CO-Moleküls in einem Argonkäfig nach [123]. Das gestrichelte Sechseck markiert die Gleichgewichtspositionen der Käfigatome ohne eingebautes CO-Molekül. Durch die Rotationsbewegung des CO werden die benachbarten Käfigatome den Pfeilen entsprechend von ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt. Die durchgezogene Linie markiert den Verlauf der Pseudorotationsbewegung der Käfigmoleküle für einen Umlauf des CO-Moleküls.

rechnungen beschrieben wurde, ist eine effektive Vergrößerung des Trägheitsmoments des CO-Moleküls um einen Faktor 1.6, die der Autor für das in der Matrix rotierende CO-Molekül postuliert. Das totale effektive Trägheitsmoment des Gesamtsystems d.h. CO-Molekül + Käfig setzt sich dann aus drei Anteilen zusammen:

$$I = I_0 + \Delta I_1 + \Delta I_2 \quad (11.11)$$

I_0 ist das Trägheitsmoment des Moleküls in der Gasphase. ΔI_1 ist ein Beitrag, welcher durch den Unterschied zwischen Molekülschwerpunkt und Wechselwirkungsschwerpunkt¹⁶ des Moleküls verursacht wird. ΔI_2 ist der Beitrag der Käfigbewegung zum Gesamtträgheitsmoment. Die auf Grundlage dieses effektiven

¹⁶Dieser Begriff wurde bereits in Abschnitt 5.3 vorgestellt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Schwerpunkten ist nach den Ergebnissen der theoretischen Untersuchungen dafür verantwortlich, daß in Edelgasmatrizen Rotationsübergänge mit hohem ΔJ erlaubt sind.

Trägheitsmoments berechneten Energien für die Rotationsübergänge stimmen mit den experimentellen Daten gut überein und sprechen für die Richtigkeit des Modells. Bemerkenswert ist außerdem, daß ein im Vergleich zur Gasphase starker Rotationsisotopeneffekt aufgrund der Trägheitsmomentveränderung in [123] vorhergesagt wird.

Alle für das CO-Molekül gemachten Aussagen finden sich qualitativ in der Variation der Rotationskonstanten des HCl-Moleküls in den drei Edelgasmatrizen wieder. Die deutliche Verringerung der Rotationskonstante des HCl-Moleküls in den drei Edelgasmatrizen im Vergleich zur Gasphase, läßt sich gut durch die von Manz vorhergesagte zahlenmäßige Vergrößerung des Trägheitsmoments, aufgrund der Pseudorotationsbewegung des Käfigs, verstehen.

Das durch die Pseudorotationsbewegung der Matrix höhere effektive Trägheitsmoment, welches sich im Abstand der Rotationsbanden zeigt, ist eine plausible Erklärung, die auch durch den starken experimentell beobachteten Rotationsisotopeneffekt in der Matrix gestützt wird. Die von Manz berechnete effektive Erhöhung des Trägheitsmoments I_0 in der Matrix durch die beiden Beiträge ΔI_2 und ΔI_1 kann mittels des Rotationsisotopeneffektes für das HCl-Molekül in den drei Edelgasmatrizen abgeschätzt werden. Grundlage dieser Abschätzung ist die Beobachtung, daß der Rotationsisotopeneffekt von HCl in den drei Edelgasmatrizen etwa gleich groß ist und mit $\rho = 0.9925 \pm 0.006$ etwa um einen Faktor zehn über dem Gasphasenwert liegt. Nach den Ausführungen von Manz ist ΔI_1 eine von dem Matrixmaterial unabhängige Größe. Nur die Größe ΔI_2 , welches durch die Pseudorotationsbewegung der Käfigatome bestimmt wird, ist von der jeweiligen Matrix abhängig. ΔI_1 ist für die beiden unterschiedlich schweren HCl-Moleküle, die unterschiedliche Massenschwerpunkte haben, verschieden. Es besteht die Möglichkeit aus dem experimentell beobachteten Rotationsisotopeneffekt einen Wert für ΔI_1 abzuschätzen. ΔI_1 läßt sich mittels des Steinerschen Satzes nach

$$\Delta I_1 = M \times a^2 \quad (11.12)$$

berechnen. Die Größe a bezeichnet den Unterschied zwischen Massenschwerpunkt und Rotationsachse des Moleküls. In theoretischen Studien der Rotationsbewegung von matrixisolierten Molekülen wird a oft benutzt. Die angegebenen Werte schwanken zwischen 0.1 und 0.4 Å. Mit einem Wert von $a = 0.115$ Å und den Molmassen der beiden Isotope $M(\text{H}^{35}\text{Cl}) = 35.9767$ g/mol und $M(\text{H}^{37}\text{Cl}) = 37.9737$ g/mol¹⁷ konnten ΔI_1 -Werte berechnet werden, die den experimentell beobachteten Isotopeneffekt sehr gut erklären können. In der Tabelle 11.6 sind die einzelnen Anteile des Trägheitsmoments an der Rotationskonstante B_0 vergleichend dargestellt. Aus der Differenz zwischen I und

¹⁷Es wurden folgende Massen: ³⁵Cl = 34.9689, ³⁷Cl = 36.9659, ¹H = 1.0078 nach [124] benutzt.

	Experiment			Rechnung				
	I			ΔI_1			ΔI_2	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	Δ_{exp}	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	Δ_{ber}	Δr_ν in Å	
Xenon	2.877	2.918	0.042	0.079	0.0834	0.0438	0.1199	0.017
Krypton	3.054	3.098	0.044	0.079	0.0834	0.0438	0.29690	0.033
Argon	3.189	3.233	0.044	0.079	0.0834	0.0438	0.4319	0.057

Tabelle 11.6: Für die Rotationskonstante B_0 des HCl-Moleküls berechneten Anteile ΔI_1 und ΔI_2 am Gesamtträgheitsmoment I . Für die Abschätzung von ΔI_1 nach Gleichung 11.12 wurde ein Wert von $a = 0.115$ Å benutzt. Δ_{ber} gibt den für diesen Wert von a berechneten Isotopeneffekt an. Dieser erlaubte es, den beobachteten Isotopeneffekt Δ_{exp} (wird aus den unterschiedlichen Trägheitsmomenten der beiden HCl-Moleküle (Spalte 2 und 3) berechnet) gut zu erklären. Alle Werte in 10^{-47} kg m², $I_0(\text{gas, H}^{35}\text{Cl}) = 2.697 \times 10^{-47}$ kg m².

$I_0 + \Delta I_1$ (Gasphasenwert des HCl-Trägheitsmoments $I_0 = 2.697 \times 10^{-47}$ kg m²) wurde nach Gleichung 11.13 (vgl. [123])

$$\Delta I_2 \propto 2 \sum_{\nu} m_{\nu} \Delta r_{\nu}^2 \quad (11.13)$$

die mittlere Auslenkung der Käfigatome Δr_{ν} abgeschätzt. Der erhaltene Wert für Δr_{ν} in einer Argonmatrix stimmt gut mit dem von Manz beobachteten Wert für CO in einer Argonmatrix überein und unterstützt die Plausibilität der Abschätzung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die starke Veränderung der Rotationskonstanten des HCl-Moleküls in den drei Edelgasmatrizen mit einer Pseudorotationsbewegung der umgebenden Käfigatome, entsprechend der Abbildung 11.12, erklärt werden kann. Der von Manz vorhergesagte Isotopeneffekt, welcher experimentell erstmals beobachtet werden konnte, unterstützt diese Modellvorstellung.

11.3.1 Simulationen zur Grundzustandspotentialfläche von HCl in Edelgasmatrizen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm zur Simulation der Grundzustandsfläche eines HCl-Moleküls in seiner Edelgasumgebung entwickelt. Dieses basiert auf dem (Diatomics-In-Molecules) DIM-Ansatz, welcher von Ellison [125] schon 1963 entwickelt wurde. Die DIM-Methode gründet sich auf der VB-Theorie und gilt als semiempirisches Verfahren, das zur Berechnung von Potentialflächen größerer Systeme gut geeignet ist. Zu den Grundlagen der DIM-Methode gibt es umfangreiche Literatur [126], so daß hier nicht näher darauf

eingegangen wird. Es ist nur zu bemerken, daß die DIM-Methode die Wechselwirkung innerhalb eines Systems durch eine Summe von Paarwechselwirkungen zwischen den atomaren Konstituenten beschreibt, wobei auch die Anisotropie von P-Zuständen durch ein winkelabhängiges Potential berücksichtigt wird.

Auch die Studien zur Photodissoziation von HCl in Xenon von Gersonde [33] und von der Gruppe Gerber [127, 12] basieren auf der DIM-Näherung. Des weiteren stimmen die mit der DIM-Methode von v. Grünberg berechneten Exzitonenserien in Edelgasmatrizen (vgl. Anhang A.3.4) am besten mit dem Experiment überein. Diese Beispiele zeigen, daß die DIM-Näherung ein geeignetes Verfahren zur Beschreibung der Grundzustandsfläche des HCl-Moleküls in einer Edelgasmatrix darstellen sollte.

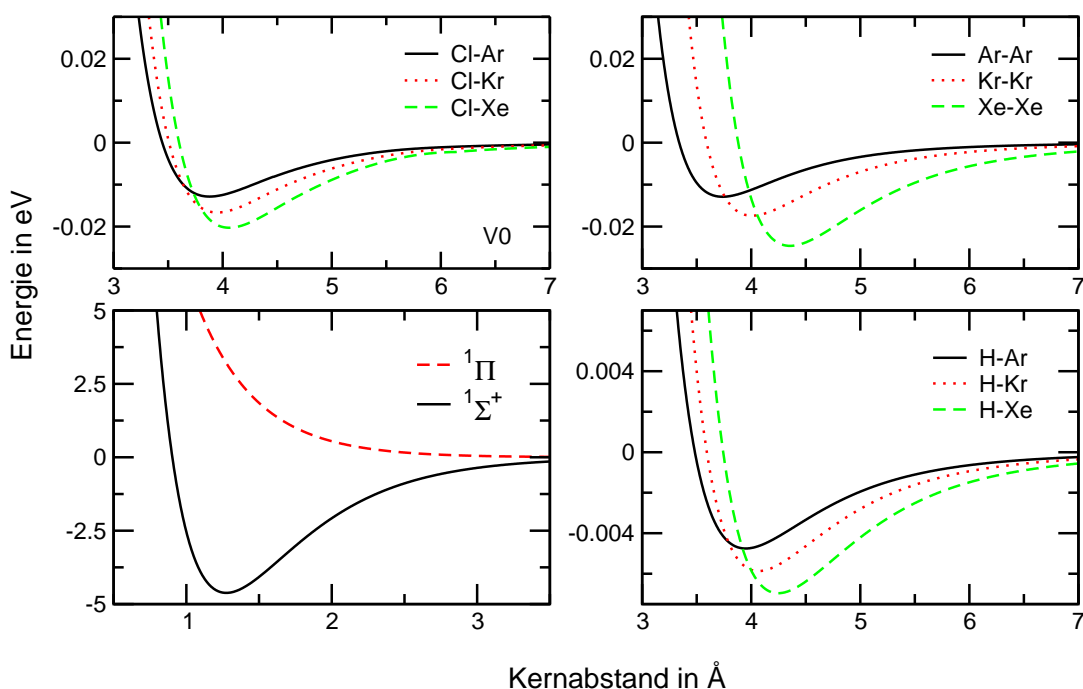


Abbildung 11.13: Die Potentiale (Edelgas-Cl-Wechselwirkung) nach Aquilanti [128, 129] und Toennies und Tang [113, 130] (H-Edelgas- und Edelgas-Edelgas-Wechselwirkung), welche zur DIM-Simulation benutzt wurden. Obere linke Abbildung: Chlor-Edelgas-Wechselwirkungspotentiale. Obere rechte Abbildung: Edelgas-Edelgas-Potentiale. Untere Abbildung links: Grund- und erster angeregter Zustand von HCl nach Herzberg [36]. Untere Abbildung rechts: Edelgas-Wasserstoff-Wechselwirkungspotentiale.

Die im Rahmen dieser Simulation benutzten Potentiale sind experimentellen Ursprungs und basieren auf den Untersuchungen von Aquilanti [128, 129] und Toennies und Tang [113, 130]. In Abbildung 11.13 sind die wichtigsten benutzten Potentiale dargestellt.

Schmidt [121] ist es gelungen, mit Hilfe der DIM-Näherung die Energie des ersten Schwingungszustandes eines HCl-Moleküls in einer Argonmatrix korrekt vorherzusagen. Deshalb wurde versucht, innerhalb des oben beschriebenen Ansatzes durch die Berechnung der HCl-Grundzustandspotentialflächen in den beiden weiteren Edelgasen Krypton und Xenon die Energien der HCl-Schwingung zu berechnen.

Ein Vergleich der berechneten dreidimensionalen Potentialfläche des HCl-Moleküls in seiner Edelgasumgebung, welche in der Abbildung 11.14 dargestellt ist, ergibt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen von

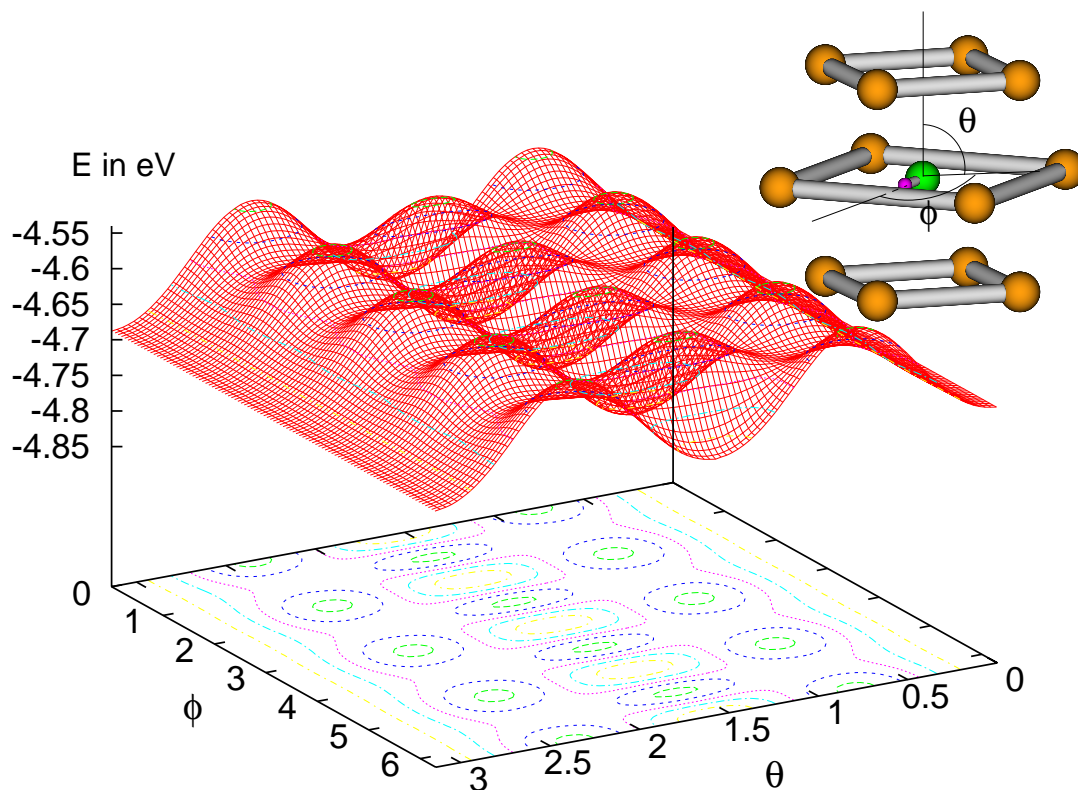


Abbildung 11.14: Die Potentialfläche eines HCl-Moleküls in den Polarkoordinaten θ und ϕ in einer Argonmatrix, berechnet mit der DIM-Näherung. Die kleine Grafik in der Ecke zeigt die Ausrichtung des HCl-Moleküls. Die Höhenlinien sind in einem Abstand von 0.03 eV aufgetragen.

Schmidt. Quantitativ zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede. Die Barriere zur Rotation des Moleküls, welche in der Abbildung 11.14 durch den energetischen Unterschied zwischen einem Minimum und einem Maximum dargestellt wird, besitzt nach den Rechnungen einen Wert von etwa 900 cm^{-1} . Schmidt [4] erzielte bei seinen Rechnungen in einer Argonmatrix lediglich eine Barriere von 60 cm^{-1} . Der Ansatz von Schmidt unterscheidet sich von dem im Rahmen dieser Arbeit benutzten DIM-Ansatz durch das HCl-Edelgas-Potential. Schmidt

benutzte bei seinen Rechnungen ein Potential von Hutson [131], das von dem Autor anhand der Rotationsspektren von HCl-Ar-Clustern bestimmt wurde. Dieses Potential ist leider nicht für die Systeme HCl-Kr und HCl-Xe verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb die H-Rg-Paarpotentiale von Toennies und Tang [113, 130] und der Cl-Rg-Potentiale von Aquilanti [128, 129] benutzt. Diese wurden bereits von Gerber und Gersonde eingesetzt.

In dem Abschnitt 11.3 wird gezeigt, daß die das HCl-Molekül umgebenden Edelgasatome während der Rotationsbewegung des HCl-Moleküls eine Pseudorotation ausführen. Deshalb wurde in das Programm ein Algorithmus zur Geometrieoptimierung nach der Methode des *steepest descent* implementiert. Hierdurch konnte bei der Berechnung der Energie als Funktion der Orientierung des HCl-Moleküls tatsächlich eine Verringerung der Barriere auf 450 cm^{-1} in einer Argonumgebung beobachtet werden. Ferner zeigte sich, daß die Käfigatome eine Ausweichbewegung im Sinne der bereits beschriebenen Pseudorotation durchführen. Die in der Tabelle 11.6 angegebenen Werte für die mittlere Auslenkung der Käfigatome konnten jedoch nicht reproduziert werden.

Eines der Probleme der DIM-Näherung ist, daß Effekte wie der Ladungstransfer zwischen den Atomen nicht berücksichtigt werden. Dies ist nur durch eine Erweiterung des Verfahrens in Form einer DIIS-Näherung, bei der ionische Paarpotentiale mit berücksichtigt werden, erreichbar. Die Hauptprobleme bei dieser Erweiterung liegen in der Berechnung der ionischen Zustandsflächen sowie in der richtigen Gewichtung der ionischen und neutralen Zustände. Dieser Ladungstransfer ist vor allem bei der H-Edelgas-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Dies erfordert umfangreiche ab-initio-Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, welche über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausgehen würden. Das gute Ergebnis von Schmidt war vor allem deshalb möglich, da das von ihm benutzte Potential diesen Ladungstransfer teilweise schon berücksichtigt. Dies war jedoch nur bei kleinen HCl-Bindungsabständen der Fall. Die von Schmidt berechneten Energien der höheren Schwingungszustände stimmen nicht mehr mit den experimentellen Ergebnissen überein, da bei längeren HCl-Bindungsabständen die Potentiale von Hutson den Ladungstransfer nicht in der notwendigen Weise berücksichtigen.

Es läßt sich jedoch festhalten, daß für die korrekte Beschreibung des Grundzustandes des HCl-Moleküls in einer Edelgasumgebung der Ladungstransfer zwischen den wechselwirkenden Atomen berücksichtigt werden muß.

11.3.2 Die Aufspaltung des R(1)-Zweiges von HCl in Xenonmatrizen

Im folgenden soll nun die Feinstruktur der höheren Rotationsübergänge untersucht werden. Seit der grundlegenden Arbeit von Devonshire [70] wird versucht, die Aufspaltung höherer Rotationsniveaus in Edelgasmatrizen experimen-

tell nachzuweisen. Schon in frühen experimentellen Studien (vgl. Abschnitt 5.2) wurde versucht, aus der Seitenbande des R(0)-Übergangs, die in den meisten Spektren nur als Ausläufer zu sehen ist, die Struktur des R(1)-Übergangs zu erkennen. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen hochauflösten Spektren des R(1)-Zweiges für die Schwingungsniveaus $v=1, 2$ und 3 erlauben es erstmals, die Aufspaltung des R(1)-Übergangs für verschiedene Schwingungsniveaus zu zeigen. Daraus können Werte für die Barriere der Rotation von HCl in den drei Edelgasmatrizen angegeben werden. Die beobachteten Aufspaltungen werden es erfordern, das bisherige Bild der Rotationsstruktur zu korrigieren.

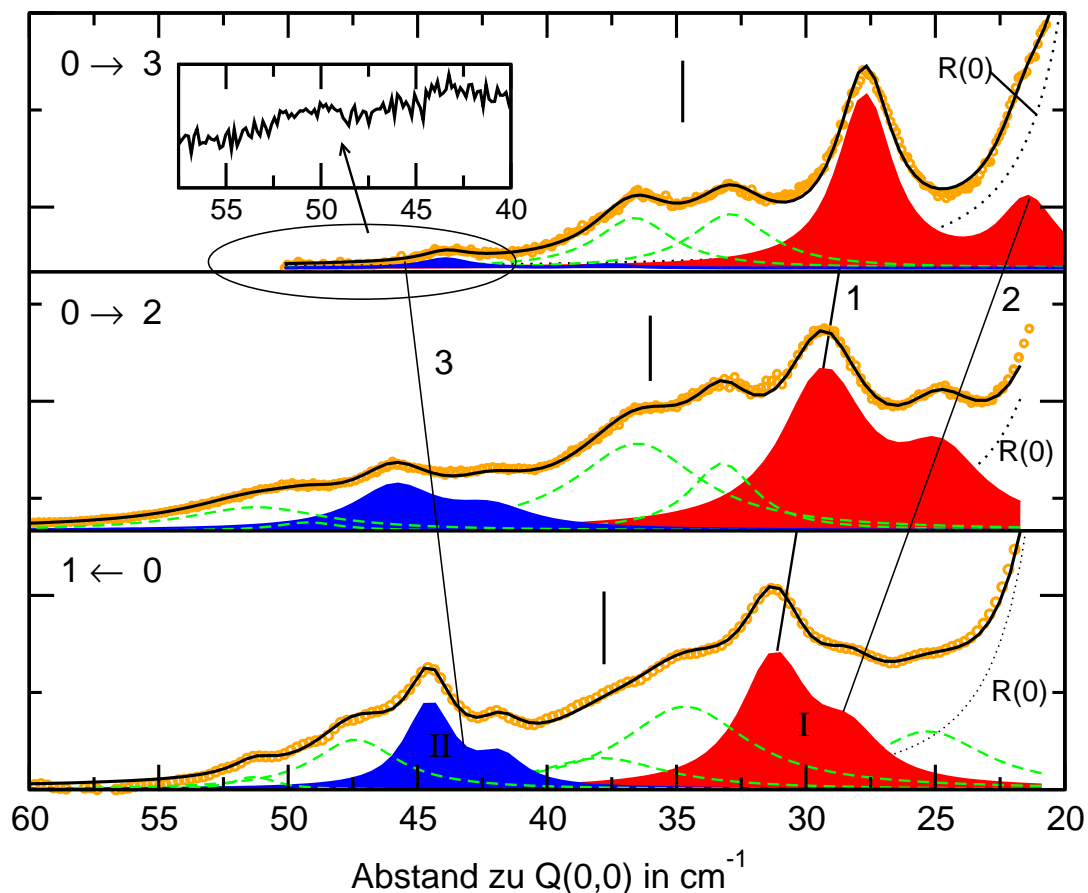


Abbildung 11.15: Der R(1)-Übergang von HCl in Xenonmatrizen für die Schwingungsübergänge $1 \leftarrow 0$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ (bei 13 K aufgenommen). Die Dotierungskonzentration (HCl:Xe) betrug 1:700. Die senkrechten Balken geben die Position des unaufgespaltenen R(1)-Übergangs, berechnet aus den Rotationskonstanten, an.

In Abbildung 11.15 ist der R(1)-Übergang in Xenonmatrizen für die Übergänge $1 \leftarrow 0$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, vergleichend dargestellt. Die Struktur wurde mit einer Serie von Banden in ihre verschiedenen Beiträge zerlegt. Die für die Interpreta-

	Bande I		Bande II	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
0 → 1	2870.33	2867.48	2883.65	2880.9
$\Delta\nu_{isot}$	2.85		2.75	
0 → 2	5600.1	5604.0	5616.65	5612.95
$\Delta\nu_{isot}$	4.5		3.7	
0 → 3	8222.6	8216.3	8238.8	8232.5
$\Delta\nu_{isot}$	6.3		6.8	

Tabelle 11.7: Die Position der Bandendoublets I und II des mit hoher Auflösung spektroskopierten R(1)-Zweiges von HCl in Xenonmatrizen (Schwingungsübergänge $v = 0 \rightarrow 1, 2$ und 3). $\Delta\nu_{isot}$ gibt die Isotopenaufspaltung innerhalb eines Bandendoublets an.

tion relevanten Banden sind farblich unterlegt und mit I und II gekennzeichnet. Diese finden sich in allen drei Spektren wieder. Die mit 1, 2 und 3 gekennzeichneten Geraden sollen dies verdeutlichen.

Gestrichelt gezeichnete Linien markieren Phononenbanden. Diese unterscheiden sich von den Doublets I und II durch ihre wesentlich größere Linienbreite. Die typische Linienbreite der Banden betrug zwischen 2.5 und 3 cm^{-1} , die als gestrichelte Linien eingezeichneten Phononenbanden hatten durchweg eine um einen Faktor 1.5 bis 2 höhere Linienbreite. Dieser deutliche Unterschied in der Linienbreite weist auf einen unterschiedlichen Ursprung hin. Der in der rechten Seite der Spektren ansteigende Anteil rührt von den starken R(0)-Banden, deren Ausläufer bei der Fitangepassung berücksichtigt werden muß. Eine Addition aller eingezeichneten Banden ergibt einen Linienzug, der mit der Messung (kleine Kreise) gut übereinstimmt. Die Tabelle 11.7 stellt die Energien der mittels der Fitangepassung bestimmten Bandenpositionen einander gegenüber.

In der Einführung im Abschnitt 5.3 wurde bereits auf die Aufspaltung höherer Rotationszustände in einem Feld oktaedrischer Symmetrie eingegangen. Ein Rotationszustand der Quantenzahl J ist $2(J+1)$ -fach entartet. Devonshire [70] hat die Aufspaltung der Rotationszustände eines zweiatomigen linearen Moleküls in einer oktaedrischen Umgebung berechnet. Für das Molekülpotential wählte er eine Linearkombination von zwei Kugelflächenfunktionen vierten Grades ($l = 4$), entsprechend der Gleichung 5.5. Dies ist die einfachste Kombination aus Kugelflächenfunktionen, welche eine oktaedrische Symmetrie besitzt.¹⁸ Für ein solches Potential, welches in der unteren Grafik der Abbildung 11.16 in den

¹⁸Ausgenommen der ersten Kugelflächenfunktion, die als Konstante natürlich jede Symmetriebedingung erfüllt.

Polarkoordinaten θ und ϕ dargestellt ist, löst der Autor die Schrödingergleichung als Funktion des Parameters K . Dieser Skalierungsparameter kennzeichnet die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und seiner Umgebung. Das in der oberen Grafik dargestellte Aufspaltungsschema der Rotationszustände $J = 0, 1, 2$ und 3 zeigt einen Ausschnitt der Ergebnisse von Devonshire, entsprechend der Abbildung 5.4. Die Rotationszustände $J = 0$ und 1 spalten genau wie in der Gasphase nicht auf, erst der Zustand mit $J = 2$ spaltet für $K \neq 0$ in einen dreifach entarteten Zustand mit T_{2g} -Symmetrie und einen zweifach entarteten Zustand mit E_g -Symmetrie auf.

Es wurde versucht, die in der Abbildung 11.15 dargestellte Aufspaltung mit dem Aufspaltungsschema in der Abbildung 11.16 zu erklären. Bei keinem Wert für K konnte die innerhalb eines Spektrums beobachtete Linienaufspaltung mit diesem Schema in Einklang gebracht werden.

Schmidt [4] hat das Potential eines HCl-Moleküls in einer oktaedrischen Umgebung im Rahmen einer DIM-Näherung berechnet. Nach dessen Ergebnissen ist das in der Abbildung 11.16 dargestellte Potential nicht geeignet, die Wechselwirkung des HCl-Moleküls in seiner Käfigumgebung korrekt zu beschreiben. Schmidt postuliert im Gegensatz zu den Rechnungen von Devonshire, daß das HCl-Edelgas-Potential durch die Linearkombination

$$V_6 = K \frac{1}{4} \left(\sqrt{2} Y_{6 \cos}^0 - \sqrt{14} Y_{6 \cos}^6 \right) \quad (11.14)$$

von zwei Kugelflächenfunktionen sechsten Grades beschrieben werden muß. Das Aussehen so eines Potentials ist in der Abbildung 11.17 zu sehen. Die Ähnlichkeit zu dem Potential in der Abbildung 11.14, welches aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DIM-Rechnungen erhalten werden konnte, ist deutlich zu erkennen. Beyeler [78] hat, wie bereits in der Einführung erwähnt, die Rechnungen von Devonshire erweitert, indem er auch die beiden Kugelflächenfunktionen sechsten Grades (Gleichung 11.14) im Molekül-Edelgas-Potential mitberücksichtigt. Das Potential von Beyeler besitzt also die Form:

$$V = K(\cos(\alpha)V_4 + \sin(\alpha)V_6) \quad (11.15)$$

wobei V_4 dem in der Gleichung 5.5 beschriebenen Potential von Devonshire entspricht. Leider ließen die veröffentlichten Ergebnisse keinen Vergleich mit denen in der Tabelle 11.7 aufgelisteten Daten zu, da nur für eine begrenzte Anzahl von Parameterkombinationen (α, K) Ergebnisse vorgestellt wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein Programm entwickelt, mit dem die Aufspaltung der relevanten Rotationszustände für eine beliebige Kombination von α und K mittels eines Potentials nach Gleichung 11.15 berechnet werden konnte. Im Gegensatz zu den Rechnungen von Devonshire und Beyeler wurden jedoch normierte Potentiale (V_4 und V_6) benutzt, die den Rechnungen von Schmidt [132] entnommen werden konnten. Hierdurch wird der Vergleich

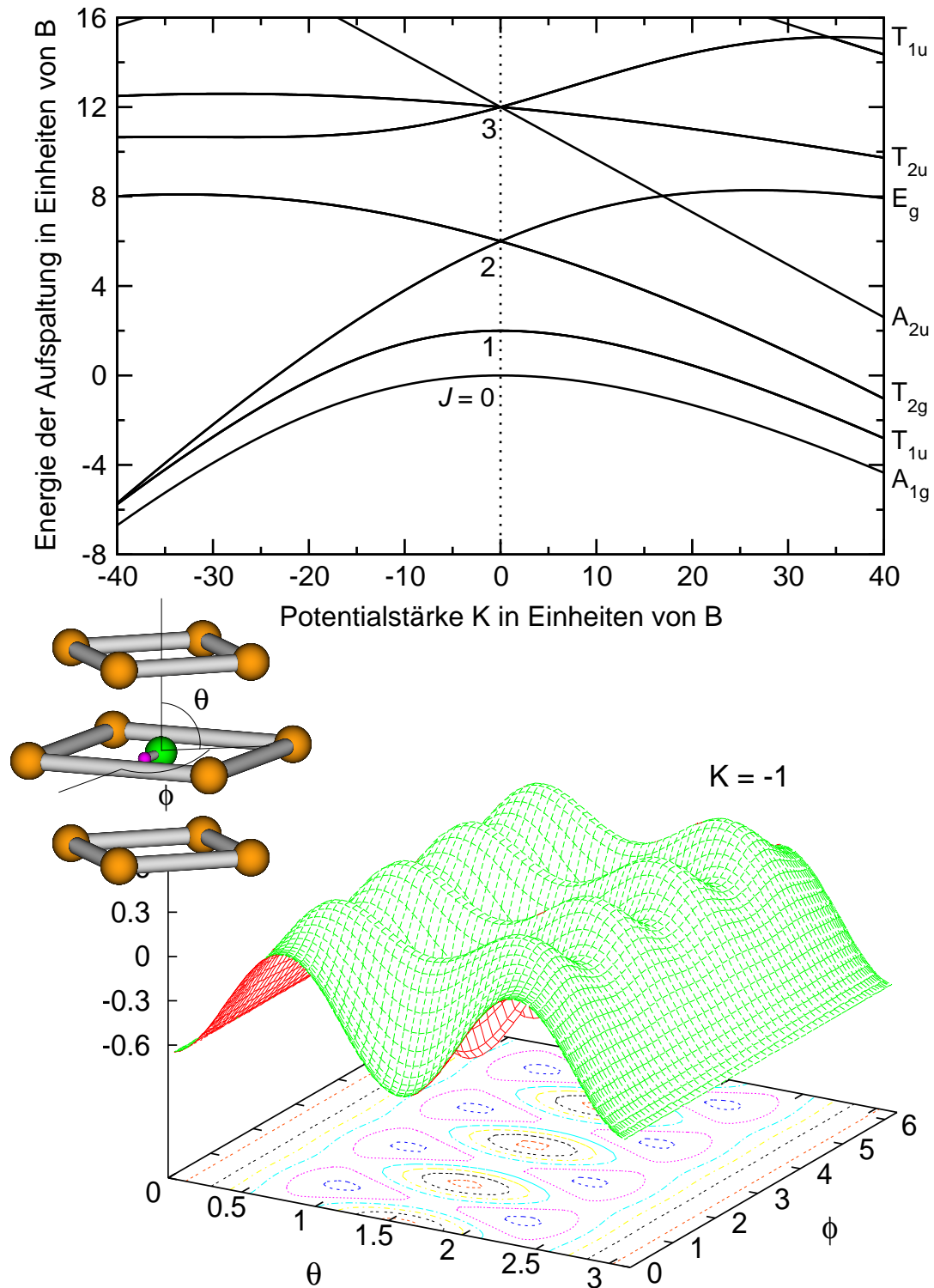


Abbildung 11.16: Obere Abbildung: Die Aufspaltung der Rotationszustände $J = 0, 1, 2$ und 3 eines linearen Moleküls in einem Feld oktaedrischer Symmetrie nach Devonshire [70]. Untere Abbildung: Das Aussehen des von Devonshire in seinen Rechnungen benutzten Potentials. Die kleine Grafik links veranschaulicht die Potentialparameter θ und ϕ . Diese bestimmen die Ausrichtung des linearen Moleküls (in dem gezeichneten Fall HCl) in Bezug auf seine nächsten Käfigatome.

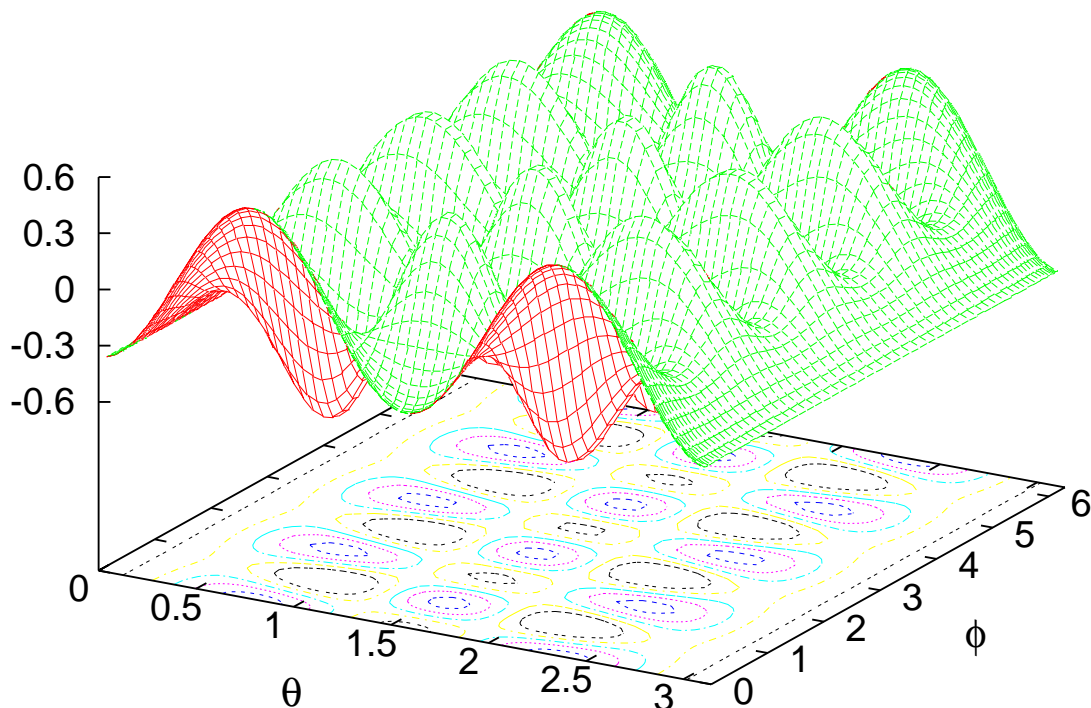


Abbildung 11.17: Das Aussehen des Potentials eines HCl-Moleküls in einer Edelgasumgebung entsprechend der Gleichung 11.14.

mit den experimentellen Daten erleichtert. In der Abbildung 11.18 ist ein Teil der Ergebnisse der Rechnungen visualisiert. Abgebildet ist die Energie der Rotationszustände $J=0, 1$ und 2 in Abhängigkeit der Wechselwirkungsstärke K und des Linearkombinationskoeffizienten α . Der Parameter α wichtet den Beitrag von V_4 und V_6 zum Gesamtpotential V entsprechend der Gleichung 11.15. Um die in der Abbildung 11.18 dargestellten Ergebnisse mit den experimentellen Daten zu vergleichen, ist es notwendig, die Differenzen zwischen den einzelnen Zuständen in Abhängigkeit von α und K zu bestimmen. Bei einem $R(0)$ -Übergang wechselt das Molekül von einem $J=0$ in einen $J=1$ -Rotationszustand. Somit muß die Differenz zwischen der Fläche mit T_{1u} -Symmetrie (mittlere Grafik der Abbildung 11.18) und der Fläche mit A_{1g} -Symmetrie (untere Grafik der Abbildung 11.18) gebildet werden. Der $R(1)$ -Zustand spaltet, wie bereits erläutert, in die beiden Unterzustände mit T_{2g} - und E_g -Symmetrie auf, deren Verlauf in der oberen Grafik der Abbildung 11.18 gezeigt ist. Dementsprechend müssen in diesem Fall die Differenzflächen $T_{2g} - T_{1u}$ und $E_g - T_{1u}$ berechnet werden. Die drei kleinen oberen Graphen in der Abbildung 11.19 veranschaulichen den Verlauf der berechneten Differenzflächen.

Die auf der Grundfläche der Graphen I, II und III eingetragenen Konturlinien geben die Lage der experimentellen Werte (vgl. Tabelle 11.7) innerhalb

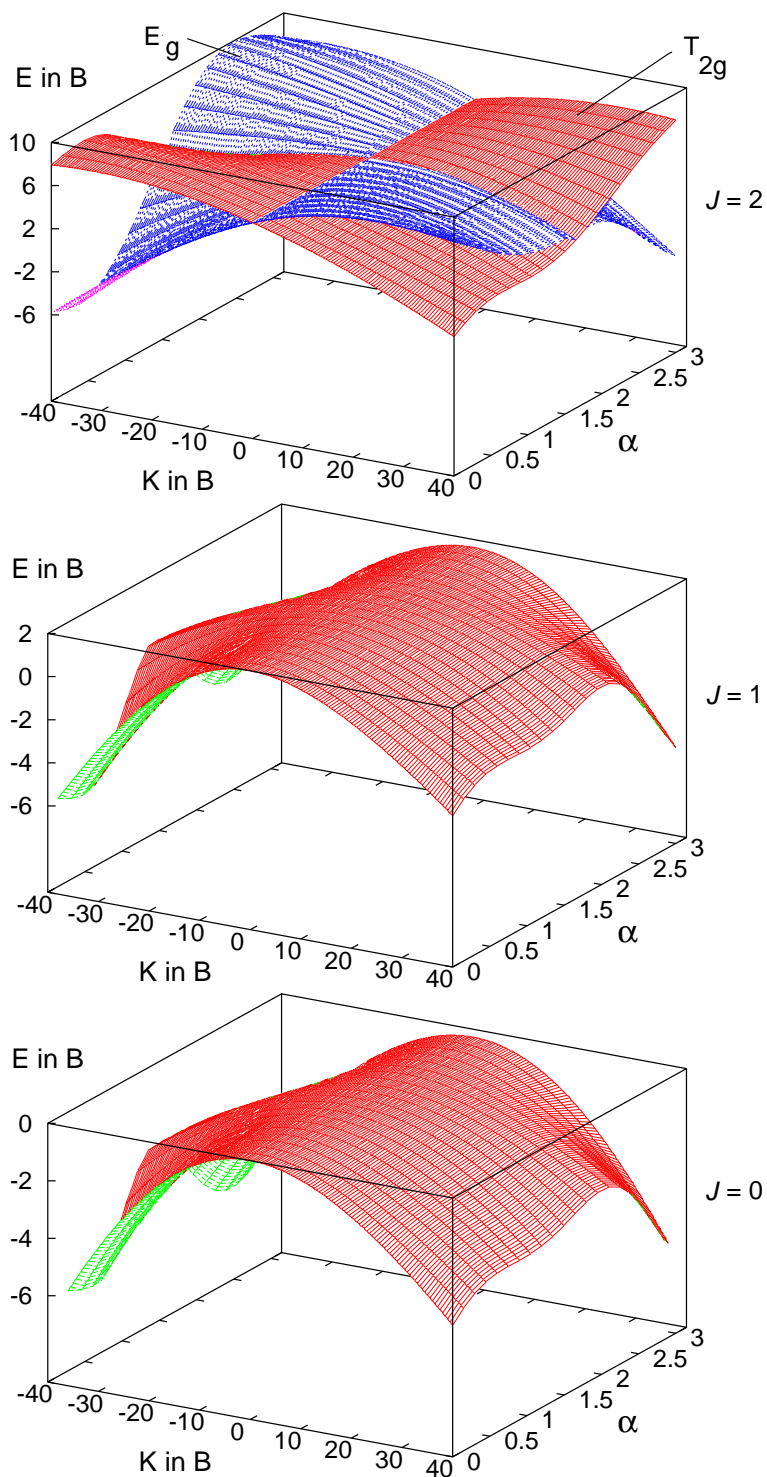


Abbildung 11.18: Die Aufspaltung der Rotationszustände $J=0, 1$ und 2 berechnet für ein Potential nach Gleichung 11.15. K gibt die Wechselwirkungsstärke in Einheiten von B der Rotationskonstante des Moleküls an. α ist der Koeffizient der Linearkombination von V_4 und V_6 .

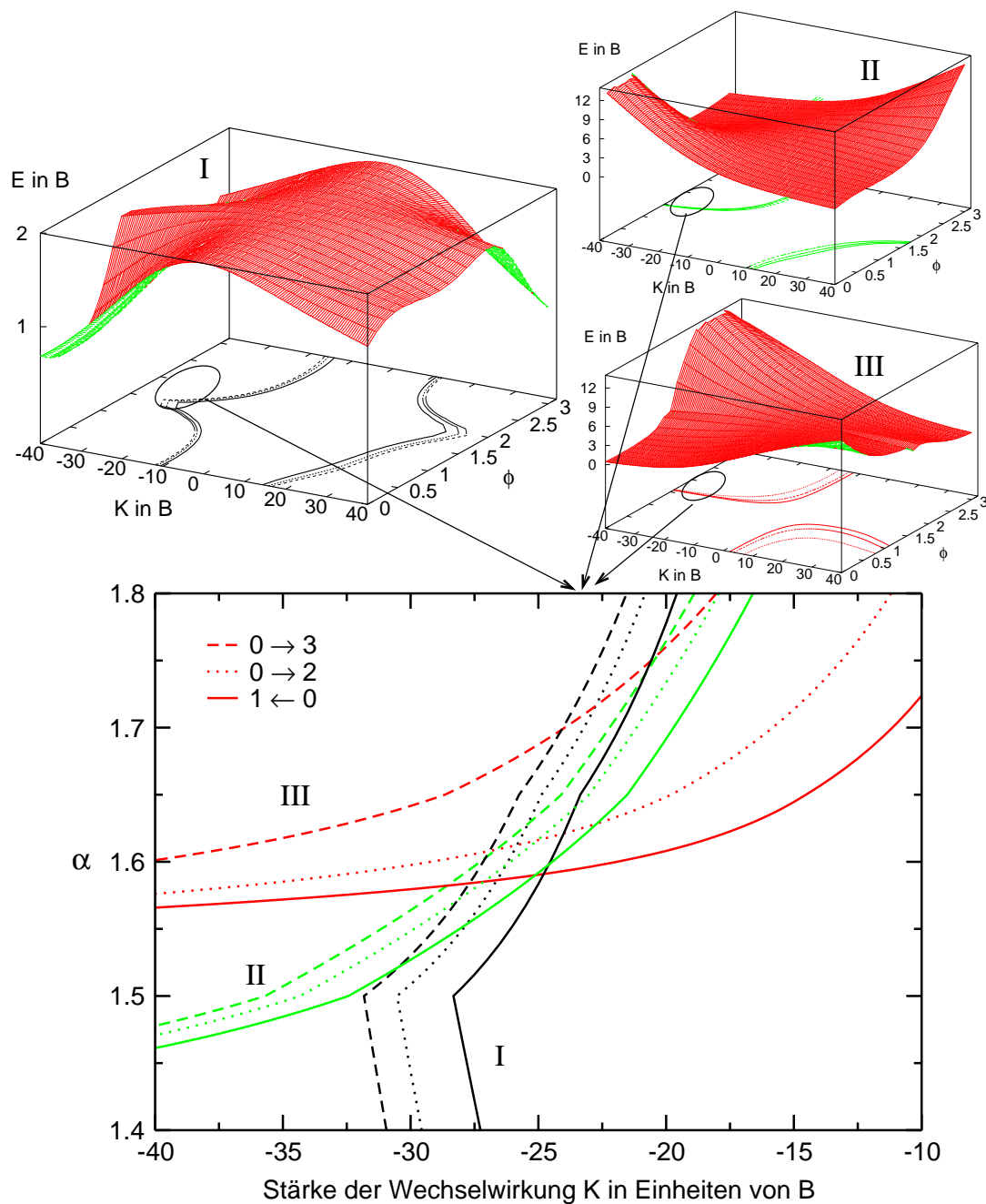


Abbildung 11.19: Differenzflächen, welche aus den in der Abbildung 11.18 gezeigten Flächen berechnet wurden. Die Differenzflächen geben die Abstände der Rotationsniveaus als Funktion des Wechselwirkungsparameters K und dem Linearkombinationskoeffizienten α aus der Gleichung 11.15 wieder. Abbildung I: $J=0 \rightarrow 1$ -Übergang. Abbildung II: $E_g - T_{1u}$ -Übergang ($J=1 \rightarrow 2$). Abbildung III: $T_{2g} - T_{1u}$ -Übergang ($J=1 \rightarrow 2$). Der Verlauf der Konturlinien auf den Böden der Flächen spiegelt die experimentellen Werte wider. Die große zweidimensionale Grafik stellt den Verlauf aller Konturlinien im relevanten Bereich vergrößert dar.

der Oberfläche der Graphen wieder. In der unteren Grafik sind die relevanten Bereiche der Konturlinien in den Graphen I, II und III zusammengefaßt und vergrößert dargestellt. In einem K -Bereich zwischen 25 bis 27 B und einem Bereich für $\alpha = 1.6 \pm 0.1$ schneiden sich alle Konturlinien. Hierdurch werden die Vorhersagen von Schmidt bezüglich des Aussehens des HCl-Edelgas-Potentials in einer Matrix erstmals bestätigt. Der α -Wert von 1.6 zeigt,¹⁹ daß zu 99.9% die beiden Kugelflächen des sechsten Grades eine hervorragende Näherung für das Potential darstellen.

Darüber hinaus kann durch den Parameter K erstmals die Barriere der Rotation des HCl-Moleküls in einer Edelgasumgebung korrekt angegeben werden. Bei einem K -Wert von 26 Einheiten von B^{20} beträgt die Rotationsbarriere in einer Xenonmatrix etwa 250 cm^{-1} . Dieser hohe Wert ist in gutem Einklang mit dem in dem Abschnitt 11.3 diskutierten Pseudorotationseffekt. Die aufgrund des starken Isotopeneffektes geforderte Ausweichbewegung der umgebenden Edelgasatome während der Rotationsbewegung des HCl-Moleküls setzt ein stark repulsiv geprägtes HCl-Edelgas-Potential voraus.

Die Barriere der Rotation des HCl-Moleküls in seinem Edelgaskäfig wurde bereits von vielen Autoren angegeben. Während Flygare [72] Werte im Bereich von 170 (Kryptonmatrix) bis 280 cm^{-1} (Neonmatrix) angibt, sollte nach den neueren Rechnungen von Schmidt und Gerber in Argonmatrizen die Barriere nur bei 60 cm^{-1} liegen. Schmidt hat wie bereits im Abschnitt besprochen die Lage des HCl-Grundtons in einer Argonmatrix mit sehr hoher Genauigkeit berechnet. Leider konnten dieselben Rechnungen die Energie des ersten Obertons nicht korrekt vorhersagen. Ursache dafür (vgl. Abschnitt 11.3.1) ist das gewählte HCl-Edelgas-Potential, welches Hutson [131, 133] aus den Rotationsspektren von HCl-Ar-Clustern bestimmt hat. Dieses Potential scheint nahe des Potentialminimums sehr präzise zu sein. Bei zunehmendem HCl-Bindungsabstand besitzt es jedoch eine geringere Qualität. Hierdurch wird vermutlich der von Schmidt berechnete sehr geringe Wert für die Rotationsbarriere verursacht. Dem stehen die Ergebnisse von Cenian und Gabriel [134, 6] mit einer Rotationsbarriere von 800 cm^{-1} des HCl-Moleküls in einer Argonmatrix gegenüber. Diese befassen sich vor allem mit der Schwingungsrelaxation des Moleküls in seiner Umgebung. Die von den Autoren korrekt berechnete Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit weist auf eine gute Modellierung des Problems hin.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch einen Vergleich mit einer Rechnung gewonnene Rotationsbarriere des HCl-Moleküls in einer Xenonmatrix liegt im Bereich der bisher angegebenen Werte.

¹⁹Entsprechend der Gleichung 11.15 ergeben sich die beiden Koeffizienten der Linearkombination aus dem Sinus und dem Cosinus von α : $\sin(1.6) = 0.999$.

²⁰Die Rotationskonstante des HCl-Moleküls beträgt nach Tabelle 11.2 in einer Xenonmatrix $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$.

Kapitel 12

Die Zwei-Stufen-Dissoziation von HCl

Zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit ist die erstmalige Realisierung einer selektiven Photodissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen in Edelgasmatrizen. Im Kapitel 5 wurden die Grundlagen vorgestellt, welche zum Verständnis dieses selektiven Photodissoziationsprozesses notwendig sind.

Wesentlich für diese Zwei-Stufen-Dissoziation ist ein eindeutiger Nachweis, der den Prozeß selbst nicht beeinflußt. Im Abschnitt 4.4 wurde bereits demonstriert, daß es möglich ist, in Edelgasmatrizen die Dissoziationsfragmente H und Cl über Fluoreszenz nachzuweisen. Dazu müssen letztere mittels UV-Licht in die Ladungstransferzustände Rg_nH und Rg_nCl angeregt werden. Diese zerfallen unter Fluoreszenzemission in die neutralen Fragmente. In der Arbeit von Gödderz [27] wurden die Anregungs- und Emissionsspektren dieser Ladungstransferzustände genau vermessen. Die Tabelle faßt die Maxima dieser Spektren zusammen.

Matrix	Anregungsmaximum in eV (nm)		Emissionsmaximum in eV (nm)	
	Rg_nH	Rg_2Cl	Rg_nH	Rg_2Cl
Argon	9.88 (126)	7.38 (168)	7.49 (166)	4.77 (260)
Krypton	8.02 (155)	5.58 (222)	6.05 (205)	3.35 (370)
Xenon	6.29 (198)	3.75 (333)	4.92 (252)	2.18 (570)

Tabelle 12.1: Die Maxima der Anregungs- und Emissionsbanden der Edelgas-H und Edelgas-Cl-Ladungstransferzustände nach [27].

In der Abbildung 12.1 ist die Abfolge des Experiments skizziert, welches sich aus der IR-Anregung (I), der UV-Dissoziation (IIa) und dem Nachweis (III) zusammensetzt. Der mit dem Zwei-Stufen-Dissoziationsprozeß konkurrierende Dissoziationsprozeß aus dem Schwingungsgrundzustand (Pfeil IIb in Ab-

bildung 12.1) setzt ab einer Wellenlänge von 200 nm ein.¹ Das zum Nachweis der Dissoziationsfragmente benötigte Licht hängt, wie anhand von Tabelle 12.1 zu erkennen ist, stark von der Matrix ab, in der die HCl-Moleküle isoliert sind.

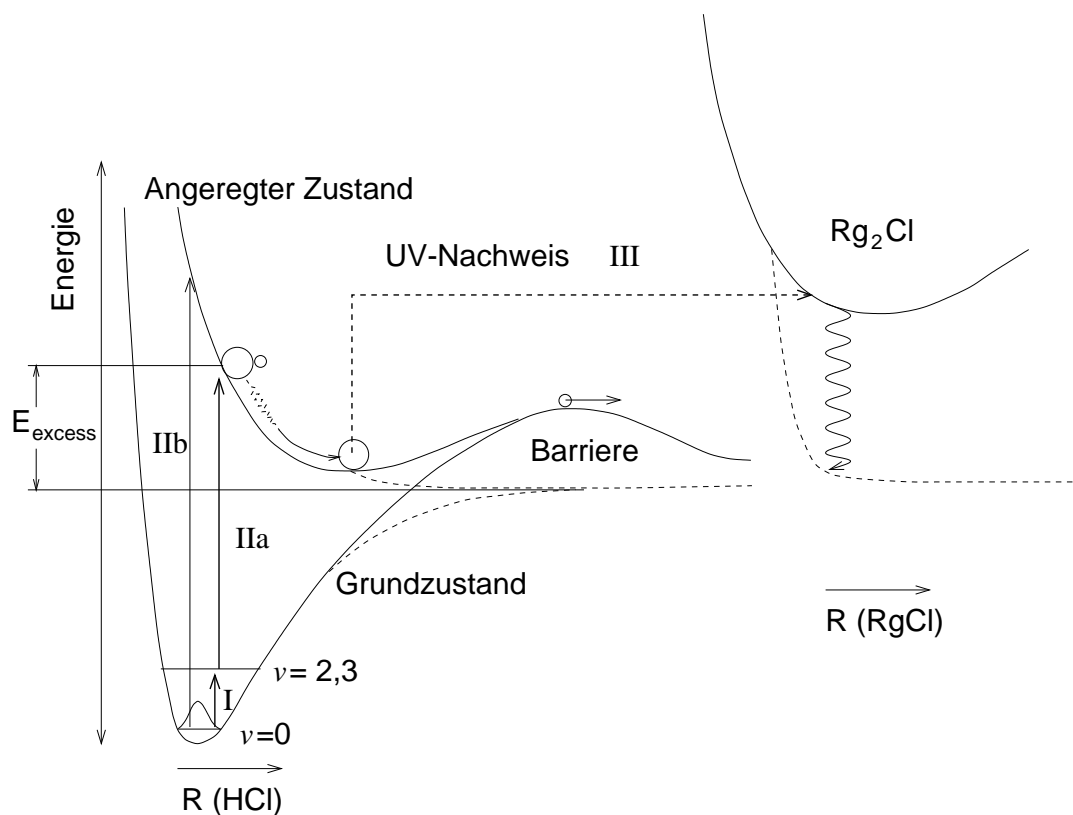


Abbildung 12.1: Der schematische Verlauf des Dissoziations- und Nachweisvorgangs von HCl in Edelmatrix. Die Dissoziation kann aus dem Schwingungszustand $v=0$ nur mittels Licht der Wellenlänge $\lambda < 200$ nm durchgeführt werden (dünner Pfeil). Aus den schwingungsangeregten Zuständen $v=1, 2, 3$ ist die Dissoziation mittels Laserlicht im Bereich von 210 bis 250 nm möglich (dicker Pfeil IIa). Der konkurrierende Zwei-Photonen-Prozess tritt nur in Xenonmatrizen im Bereich von 200 bis 360 nm auf. Die Dissoziation über diesen Prozess führt direkt zur Fluoreszenzemission von angeregten XeCl- und Xe₂Cl-Exziplexen.

Bei der Auswahl der Dissoziations- und Nachweiswellenlänge müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Zum einen ist es notwendig, daß das zur Dissoziation eingesetzte UV-Licht keine HCl-Moleküle dissoziiert, die sich im Schwingungsgrundzustand befinden. Des weiteren darf durch den Nachweisvorgang die Photodissoziation nicht beeinträchtigt werden. Es kann deshalb nur Licht mit einer Wellenlänge von über 200 nm eingesetzt werden (vgl. den Verlauf der Absorptionsspektren in der Abbildung 4.7).

¹Vergleiche die Absorptionsspektren von Gödderz [13] in der Abbildung 4.7.

Wie aus Tabelle 12.1 ersichtlich, ist es deshalb nicht möglich, dieses Experiment in Argonmatrizen durchzuführen. Die Fragmentnachweise erfordern in dieser Edelgasumgebung Licht, dessen Wellenlänge kürzer als 200 nm ist. Die quantitativen Studien der Photodissoziation von HCl mit SR ergaben (Abschnitt 9.1 und Anhang C.2.1), daß nur die Anregung der Cl-Fragmente als quantitativer Nachweis benutzt werden kann. Die hohe Oszillatorstärke der Wasserstoffanregung führt dazu, daß die Fluoreszenz der Xe_nH -Exziplexe sich bereits ab einer Bestrahlungsdosis von 3×10^{18} Photonen/cm² in der Sättigung befindet. Es bietet sich deshalb nur die Möglichkeit, den Nachweis in Krypton- oder Xenonmatrizen über die Anregung der Cl-Fragmente durchzuführen. In diesen Matrizen ist es auch möglich, für die Dissoziation und den Nachweis dieselbe Wellenlänge zu benutzen. Dies erlaubt die Reduzierung des experimentellen Aufwands.

12.1 Zwei-Stufen-Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen

Wird eine Photodissoziation eines Moleküls aus unterschiedlichen Rotations- und Schwingungszuständen durchgeführt, so läßt sich die Wechselwirkung des Moleküls mit der Edelgasmatrix im Zuge des Dissoziationsvorgangs genauer untersuchen.

Die Dissoziation des HCl-Moleküls aus unterschiedlichen Schwingungsniveaus gestattet es, auf die kinetische Energie, die ein Molekül im Verlauf eines Dissoziationsprozesses aufnimmt, Einfluß zu nehmen. Zwei benachbarte Schwingungsniveaus sind im HCl-Molekül durch eine Energie von ≈ 0.35 eV voneinander getrennt. Daher ist es bei diesem Molekül möglich, die kinetische Überschussenergie in einem weiten Bereich zu verändern. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2, 3$.² Die IR-Anregung des zweiten Obertons führt somit zu einer Übertragung einer Energie von 1.02 eV auf das Molekül. In der Abbildung 12.2 ist dies verdeutlicht. Wird bei einer konstanten UV-Energie (lange Pfeile) das Molekül in die unterschiedlichen Schwingungsniveaus angeregt, so erhalten die Wasserstofffragmente der Moleküle, die aus den höheren Schwingungszuständen dissoziiert werden, eine höhere kinetische Überschussenergie. Die Pfeile am linken Rand der Abbildung 12.2 illustrieren dies. Die kinetische Energie, die das Molekül erhält, wirkt sich erheblich auf das Dissoziationsverhalten in einer Edelgasumgebung aus. Das haben die Photodissoziationsstudien mit SR gezeigt, welche im Abschnitt 10.3 diskutiert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dissoziationen aus den

²Der geringe Absorptionswirkungsquerschnitt ($\sigma \approx 10^{-24}$ cm²) des ($v = 0 \rightarrow v = 4$)-Übergangs verhindert eine ausreichend hohe Population von Molekülen in diesem Schwingungsniveau. Deshalb gelang es nicht, die Photodissoziation aus diesem Zustand nachzuweisen.

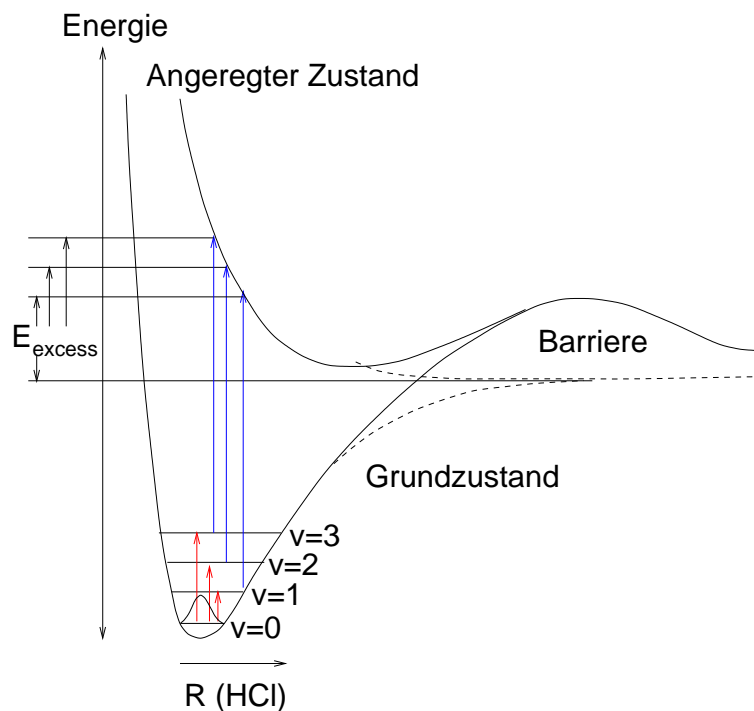


Abbildung 12.2: Der Einfluß des Niveaus der IR-Voranregung auf die Überschussenergie des Dissoziationsvorgangs.

unterschiedlichen Schwingungsniveaus erweitern die am Elektronenspeicherring Bessy I gewonnenen Erkenntnisse.

Eine Photodissoziation aus unterschiedlichen Rotationsniveaus eines Schwingungszustandes gibt vor allem Auskunft über die Bewegung des HCl-Moleküls in seiner Edelgasumgebung. Schmidt [31] hat Rechnungen bezüglich des Verhaltens des HCl-Moleküls bei der Dissoziation aus unterschiedlichen Rotationszuständen durchgeführt. Dies wurde bereits im Kapitel 3 angesprochen. Im Abschnitt 12.1.4 und im Anhang E werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit den Ergebnissen dieser Rechnungen verglichen.

In den nachfolgenden Abschnitten soll zunächst auf die Dissoziation des HCl-Moleküls aus den verschiedenen Schwingungsniveaus eingegangen werden. Dazu wird kurz vorgestellt, wie der Nachweis der Laseranregung des Schwingungsgrundtons durchgeführt wurde. Zur Interpretation der Ergebnisse der Dissoziation des HCl-Moleküls aus den verschiedenen Schwingungsniveaus ist es notwendig, den Absorptionswirkungsquerschnitt der UV-Anregung aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus zu kennen. Der Abschnitt 12.1.2 beschreibt, wie mit Hilfe der Reflexionsnäherung die Wirkungsquerschnitte der Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 0, 1, 2$ und 3 für das HCl-Molekül berechnet wurden.

12.1.1 Dissoziation des HCl-Moleküls aus dem ersten Schwingungsniveau

Der erste Schritt dieses Experiments besteht in der IR-Voranregung der HCl-Moleküle in die jeweiligen Schwingungsniveaus. Über die Fluoreszenz des strahlenden Schwingungszerfalls wurde die IR-Anregung in den Obertönen nachgewiesen. Eine detaillierte Analyse der im Verlauf der IR-Anregung des HCl-Moleküls aufgenommenen Spektren findet sich in dem Kapitel 11. Das zur Aufnahme der Obertonspektren benutzte Verfahren ist jedoch nicht geeignet, die Spektren des HCl-Grundtons aufzuzeichnen, da in diesem Fall Anregungs- und Nachweiswellenlänge einander entsprechen.

Die in dem Abschnitt 11.1 abgebildeten Grundtonspektren wurden nicht durch Laseranregung, sondern mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers aufgenommen. Die Anregung der Fundamentalschwingung des HCl-Moleküls mit Laserlicht im Bereich um $3.5 \mu\text{m}$ muß deshalb durch eine andere Methode überprüft werden.³ Als einzige Möglichkeit bot sich ein indirekter Nachweis über die Dissoziation der angeregten Moleküle an.

Der Nachweis gliedert sich wie folgt: Während der IR-Anregungslaser den Bereich der potentiellen Schwingungsanregung abfährt, wird gleichzeitig die UV-Anregung mittels eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers bei einer Wellenlänge von 213 nm durchgeführt.⁴ Die Wellenlänge von 213 nm ist sowohl für die Dissoziation der schwingungsangeregten HCl-Moleküle als auch für den Nachweis der gebildeten Cl-Fragmente geeignet (vgl. Abbildung 12.1).

In der oberen Grafik der Abbildung 12.3 ist das Ergebnis der Messung zu sehen. Dargestellt ist die Intensität der Kr_2Cl -Emission in Abhängigkeit von der benutzten IR-Anregungswellenlänge. Die Stärke des Zuwachses an Dissoziationssignal ist von der Ausgangspopulation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen abhängig. Deshalb ist es möglich, durch Auftragen der Rate des Signalzuwachses gegen die Wellenlänge der IR-Voranregung den Verlauf der $R(0)$ -Bande⁵ wiederzugeben. In der unteren Grafik der Abbildung 12.3 ist das Ergebnis dieser Auswertung des experimentellen Spektrums zu sehen. Die maximale Dissoziationsrate tritt bei einer IR-Anregungswellenlänge auf, die mit dem $R(0)$ -Übergang des HCl-Moleküls (vgl. Abbildung 11.2) übereinstimmt. Dieser Nachweis zeigt, daß bei Bestrahlung der mit HCl dotierten Kryptonmatrizen mit Licht der Wellenlängen von $3.48 \mu\text{m}$ und 213 nm, monomerisch isolierte HCl-Moleküle in dem ersten Schwingungszustand dissoziiert werden.

³Ein eindeutiger Nachweis der Schwingungsanregung ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Studien unumgänglich.

⁴Dazu wurde ein Barium-Betaborat-Verdopplungskristall vom Typ II benutzt.

⁵Der $J=0 \rightarrow J=1$ -Übergang entspricht der stärksten Bande in den aufgenommenen IR-Spektren.

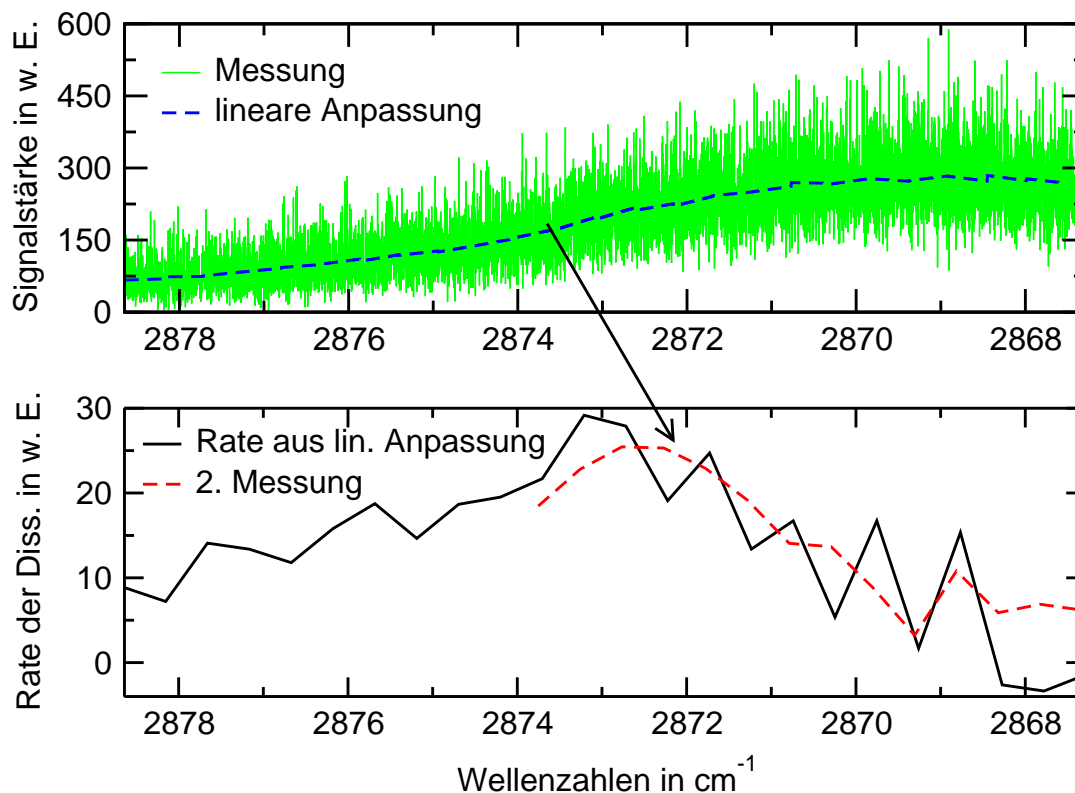


Abbildung 12.3: Der Nachweis der Anregung des Schwingungsgrundtons durch die Beobachtung des Dissoziationssignals.

12.1.2 Berechnung der Absorptionswirkungsquerschnitte über eine modifizierte Reflexionsnäherung

Die Reflexionsnäherung ist ein gängiges Verfahren zur Berechnung des Verlaufs von Absorptionsprofilen. Die Grundlagen dieser Näherung werden detailliert in [135] erörtert. In der Gleichung 12.1 ist die Formel dargestellt, welche zur Berechnung benutzt werden kann. Das Absorptionsprofil eines Übergangs kann demnach durch das Produkt des Quadrats der Wellenfunktion des Ausgangszustandes $|\Psi_v(R)|^2$ und des Gradienten des angeregten Zustandes $dV(R)/dR$ bestimmt werden.

$$\sigma_{abs} \propto |\Psi_v(R)|^2 \left| \frac{dV(R)}{dR} \right|^{-1} \quad (12.1)$$

Graphisch ist dies in der Abbildung 12.4 veranschaulicht. Es werden hier die Potentialflächen des $X^1\Sigma^+$ -Grund- und des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustands des HCl-Moleküls gezeigt. Die Potentialfläche des ionischen HCl^- -Zustands, deren Verlauf den Rechnungen von Pleß und Peyerimhoff [137] entnommen wurde, dient als ein Beispiel für einen Zustand mit stark repulsivem Verlauf. Die Absorptionsspektren, berechnet nach der Reflexionsnäherung für die Anregung des

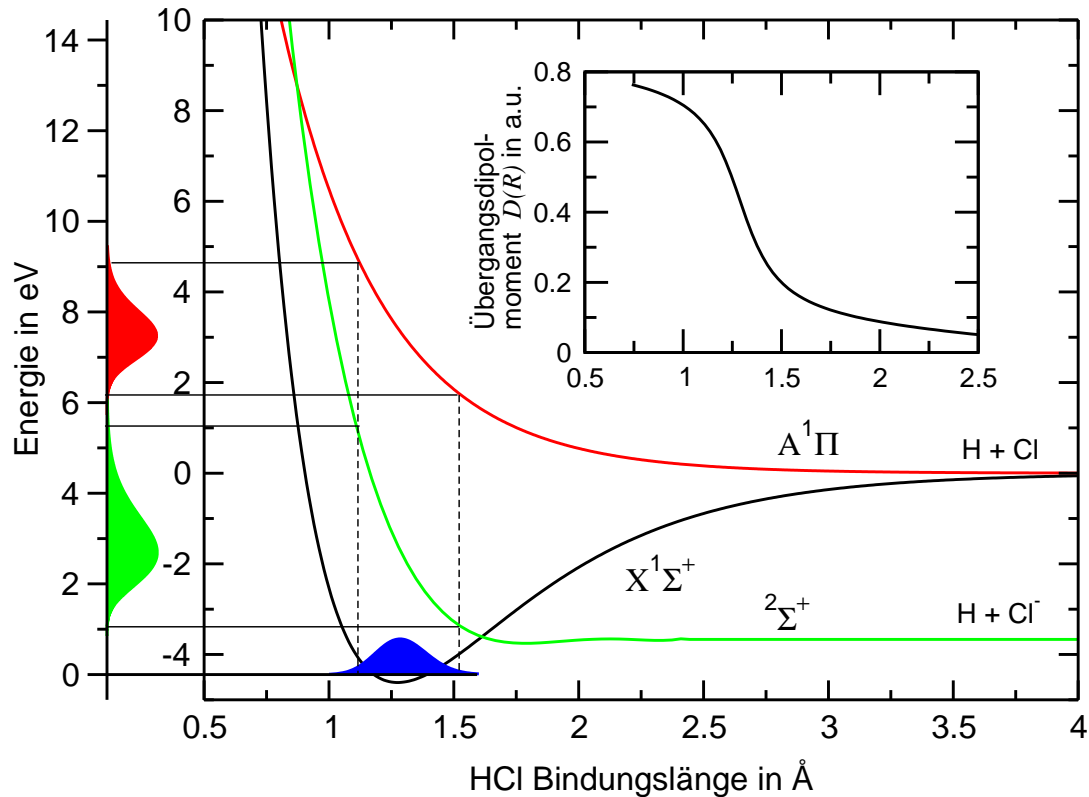


Abbildung 12.4: Die Potentialfläche des $X^1\Sigma^+$ -Grundzustands, des ersten angeregten $A^1\Pi$ -Zustands [136] und des von Pleß und Peyerimhoff [137] berechneten $^2\Sigma^+$ -Zustands von HCl^- . Auf der linken Seite des Graphen werden die nach der Reflexionsnäherung über die Gleichung 12.1 berechneten Absorptionsspektren gezeigt. Das Fenster stellt den Verlauf des von Dishoek [42] berechneten Übergangsdipolmoments dar.

HCl-Moleküls von dem X-Grundzustand ($v=0$) in die Zustände $A^1\Pi$ und $^2\Sigma^+$ (HCl^-), sind in Form der Banden auf der linken Seite der Grafik gezeigt. Der zu kurzen Bindungslängen hin steiler ansteigende Verlauf des $^2\Sigma^+$ -Zustands von HCl^- bedingt den breiteren Verlauf des Absorptionsspektrums, welcher deutlich erkennbar ist.

Ein Vergleich der nach der Reflexionsnäherung aus der Gleichung 12.1 berechneten Absorptionsspektren des HCl-Moleküls mit den in den Abbildungen 4.2 und 4.7 wiedergegebenen experimentellen Spektren ergab keine befriedigende Übereinstimmung. Die einfache Reflexionsnäherung vernachlässigt die Stärke des Übergangsdipolmoments. Diese Größe variiert nach den Rechnungen von Dishoek [42] sehr stark mit der Bindungslänge des HCl-Moleküls. Der von dem Autor berechnete Verlauf des Übergangsdipolmoments als Funktion der Bindungslänge ist in dem Fenster der Abbildung 12.4 wiedergegeben. Wird der von

Dishoek [42] ermittelte Verlauf des Übergangsdipolmoments $D(R)$ in Form der Gleichung

$$\sigma_{abs}(R) \propto |\Psi_v(R)|^2 \left| \frac{dV(R)}{dR} \right|^{-1} \times D(R)^2 \quad (12.2)$$

berücksichtigt, so kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt werden.

Die Auswertung der Ergebnisse der Photodissoziation aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus des HCl-Moleküls erfordert jedoch zusätzlich die Berechnung der Absorptionsquerschnitte in den verschiedenen Schwingungsniveaus. Dazu ist es notwendig, die Wellenfunktion $\Psi_v(R)$ für die unterschiedlichen Schwingungszustände v zu berechnen.

Der HCl-Grundzustand kann, entsprechend der Tabelle 4.1, durch ein Morsepotential beschrieben werden. In diesem Fall ist die Bestimmung der Wel-

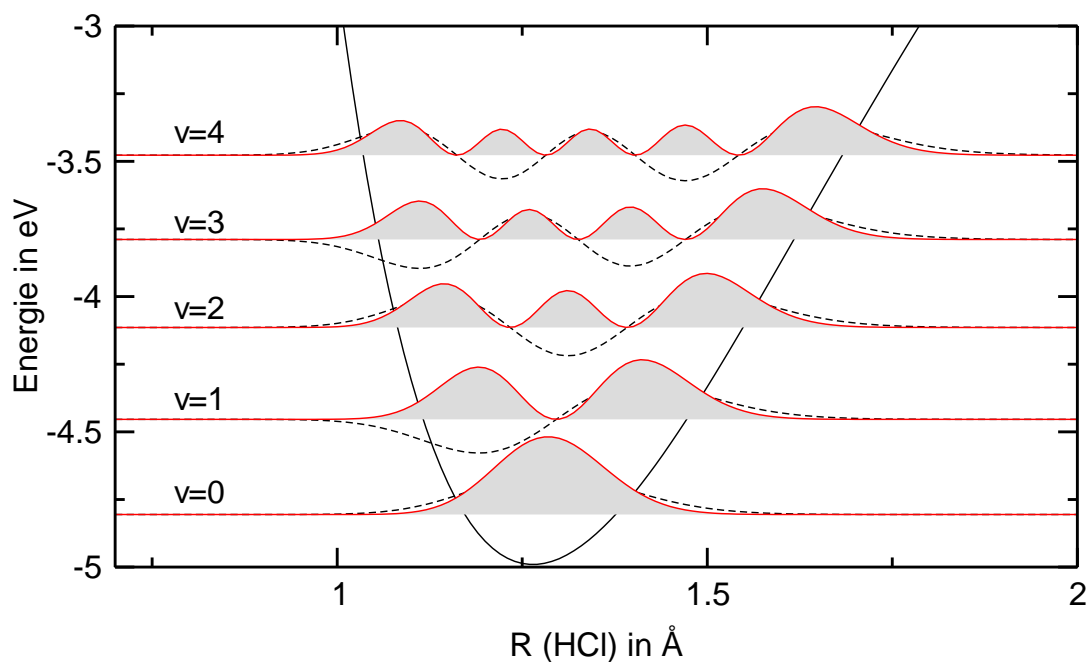


Abbildung 12.5: Der Verlauf der Wellenfunktion $\Psi_v(R)$ sowie deren Quadrate $|\Psi_v(R)|^2$ (schattierte Flächen) für das HCl-Molekül in den Schwingungszuständen $v=0, 1, 2, 3$ und 4 .

lenfunktion $\Psi_v(R)$ der einzelnen Schwingungszustände v analytisch, nach [138], durch die Formel

$$\Psi_v(R) = \sqrt{\frac{\beta(\kappa - 2v - 1)v!}{\Gamma(\kappa - v)}} e^{-z/2} z^{(\kappa - 2v - 1)/2} L_v^{\kappa - 2v - 1}(z) \quad (12.3)$$

möglich. Die Größen z und κ sind durch

$$z = \kappa e^{\beta(R-R_e)} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{\omega_e}{\omega_e x_e} \quad (12.4)$$

gegeben. β ist die Anharmonizitätskonstante⁶ der Morsefunktion, R_e der Gleich-

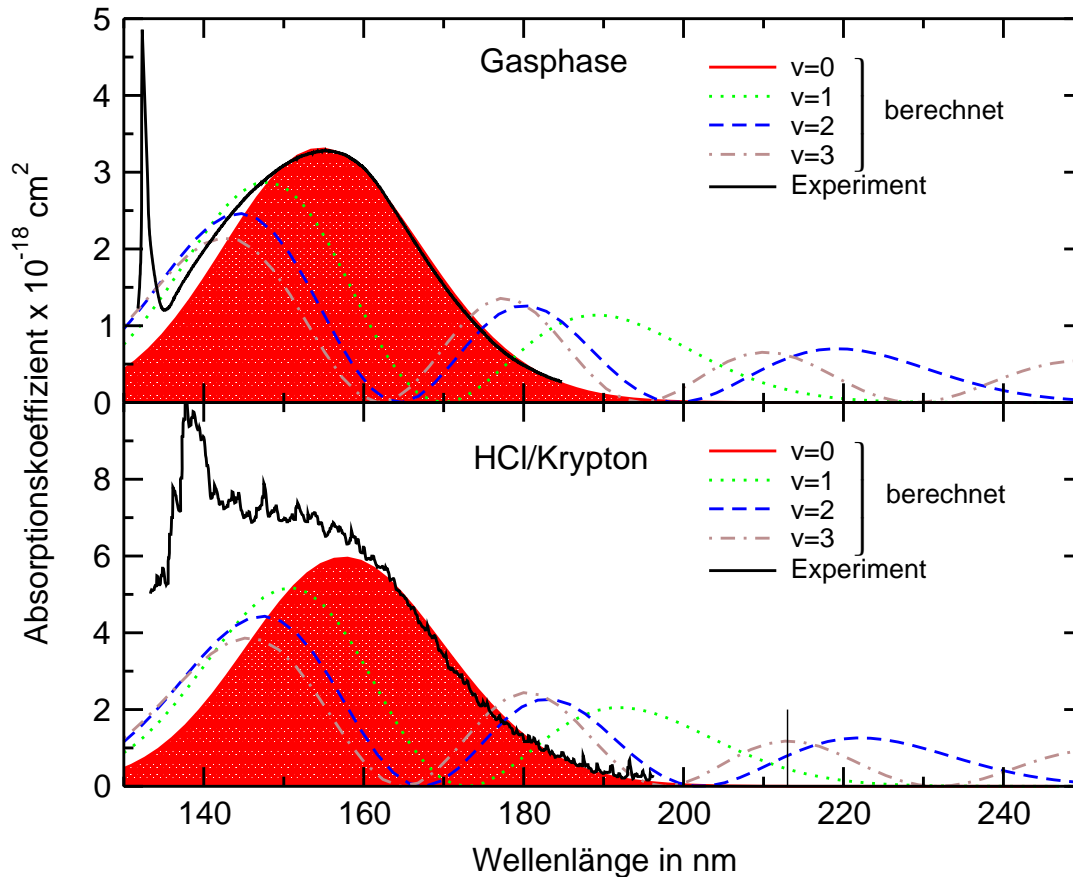


Abbildung 12.6: Vergleich zwischen experimentellen Absorptionsspektren von HCl in einer Kryptonmatrix (untere Abbildung, entnommen von [27]) HCl in der Gasphase (obere Abbildung, entnommen von [41]). Unterlegt dargestellt sind die nach der Reflexionsnäherung berechneten Absorptionsspektren der ($v=0$)-Schwingungszustände. Die unterbrochenen Linien geben den berechneten Verlauf der Absorption der höheren Schwingungszustände $v=1$ bis 3 an.

gewichtsabstand des HCl-Moleküls⁷, Γ die Gammafunktion und $L_v^\alpha(x)$ das v -te Laguerrepolynom vom Grad α .

In der Abbildung 12.5 ist das Aussehen der Wellenfunktionen $\Psi_v(R)$ der einzelnen Schwingungsniveaus v für das HCl-Molekül sowie deren Quadrate

⁶ $\beta(HCl) = 1.878 \times 10^{-10} \text{ \AA}^{-1}$

⁷ $R_e = 1.275 \text{ \AA}$

$|\Psi_v(R)|^2$ im elektronischen X-Grundzustand dargestellt. Werden die in der Abbildung 12.5 gezeigten Wellenfunktionen sowie der von Dishoeck [42] berechnete Verlauf des Übergangsdipolmoments in die Gleichung 12.2 eingesetzt, so lassen sich die in der Abbildung 12.6 gezeigten Absorptionsspektren bestimmen.

Der berechnete Verlauf des Absorptionsprofils aus dem Schwingungsgrundzustand stimmt sehr gut mit dem experimentellen Spektrum in der Gasphase überein.⁸ Es sei angemerkt, daß im Rahmen der Reflexionsnäherung keine Absolutwerte berechnet werden können. Deshalb wurden die berechneten Kurven über eine Anpassung des Maximalwertes des berechneten Absorptionsspektrums aus dem Schwingungsgrundzustand an das von Gödderz aufgenommene experimentelle Spektrum (Abbildung 4.7) von HCl in einer Argonmatrix kalibriert.

12.1.3 Dissoziation der HCl-Moleküle aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2$ und 3

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, die Photodissoziation aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2$ und 3 selektiv durchzuführen. Bereits in dem Abschnitt 12.1 wurde erklärt, welcher Zweck mit der Dissoziation aus verschiedenen Schwingungsniveaus verfolgt wird.

Für eine möglichst präzise Messung der Dissoziationseffizienz in den unterschiedlichen Schwingungsniveaus ist es wünschenswert, möglichst wenige Parameter bei den einzelnen Messungen zu verändern. Deshalb wurden alle drei Dissoziationsexperimente an derselben Stelle auf der Probe durchgeführt. Hierdurch konnten Variationen, die durch eventuelle Inhomogenitäten der Probe bedingt sind, vermieden werden. Da nach einem Wechsel der Wellenlänge der IR-Voranregung das komplette IR-Lasersystem neu justiert werden muß,⁹ war es notwendig, zu Beginn einer jeden Messung das Niveau der Nebenreaktionen zu bestimmen. Dazu wurde der IR-Laser auf eine Frequenz eingestellt, bei der keine HCl-Schwingungsanregung möglich ist. Mit dieser Wellenlänge wurde die Probe zusammen mit dem UV-Laser bestrahlt, während die Intensität der Kr_2Cl -Fluoreszenz aufgezeichnet wurde. Anschließend wurde der IR-Laser auf die Resonanzfrequenz des $\text{R}(0)$ -Übergangs des jeweiligen Schwingungszustandes eingestellt. Die Messung teilt sich damit in sechs unterschiedliche Bereiche auf, die in der Tabelle 12.2 zur besseren Übersicht zusammengefaßt sind.

Zur Durchführung der Dissoziation wurde eine Wellenlänge von 213 nm benutzt. Diese konnte mit Hilfe eines frequenzverdoppelten Farbstofflasers erzeugt werden. Die Wellenlänge von 213 nm ist optimal an die Anforderungen des Experiments angepaßt. Die in der Abbildung 12.6 aufgeführten Absorptionsspektren verdeutlichen dies. Eine Dissoziationsenergie von 5.82 eV (213 nm) reicht

⁸Die bei kürzeren Wellenlängen beobachteten Unterschiede zwischen Theorie und Experiment wurden bereits im Abschnitt 4.2 erklärt.

⁹Für die Anregung der einzelnen Schwingungsniveaus ist jeweils ein Austausch der Farbstoffkreisläufe erforderlich.

Bereich	Messung
1	Offset für $v=0 \rightarrow v=1$ Anregung
2	$v=0 \rightarrow v=1$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm
3	Offset für $v=0 \rightarrow v=2$ Anregung
4	$v=0 \rightarrow v=2$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm
5	Offset für $v=0 \rightarrow v=3$ Anregung
6	$v=0 \rightarrow v=3$ Anregung + Dissoziation bei 213 nm

Tabelle 12.2: Die sechs unterschiedlichen Bereiche des Experiments für die HCl-Dissoziation aus den Schwingungsniveaus $v=1, 2, 3$.

nicht aus, HCl-Moleküle aus dem Schwingungsgrundzustand $v=0$ zu dissoziieren. Dagegen ist bei dieser Wellenlänge die Dissoziation aus den Schwingungszuständen $v=1, 2$ und 3 möglich. Das Fenster in der Abbildung 12.6 zeigt in einem vergrößerten Ausschnitt den Verlauf der Absorptionsspektren im relevanten Bereich. Die Absorptionskoeffizienten für die UV-Dissoziation liegen bei den Schwingungsniveaus $v=1-3$ im Bereich von 0.2 bis $0.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$. Moleküle, die sich im Schwingungsgrundzustand befinden, besitzen bei dieser Wellenlänge keine signifikante Absorptionsstärke. Die Selektivität des Dissoziationsprozesses ist somit erfüllt. Ein weiterer Vorteil der benutzten Wellenlänge von 213 nm ist, daß damit auch die gebildeten Cl-Fragmente nachgewiesen werden können (vgl. das Anregungsspektrum der Kr_2Cl -Fluoreszenz in der Abbildung 10.1). Der Verlauf der Kr_2Cl -Fluoreszenz bei 370 nm , welche als Nachweissignal diente, ist in der Abbildung 12.7 über der Bestrahlungszeit wiedergegeben. Die in der Tabelle 12.2 aufgelisteten Bereiche finden sich in dem Spektrum der Abbildung 12.7 wieder. In den Sektionen 1, 3 und 5, in denen die Stärke der Nebenreaktion bei verstimmter IR-Anregung aufgezeichnet wurde, ist ein flacher Verlauf zu verzeichnen. Dagegen ist in den Abschnitten 2, 4 und 6 ein deutlicher Anstieg der Fluoreszenz erkennbar. Die Stärke des Anstiegs ist ein Maß für die Effizienz der Dissoziation. Die Linien, welche über die mit Rauschen behafteten Kurve gelegt wurden, sind das Ergebnis einer linearen Anpassung und geben die Stärke des Signalzuwachses in den einzelnen Bereichen wieder.

Für einen Vergleich der Dissoziationseffizienzen in den unterschiedlichen Schwingungsniveaus müssen mehrere Größen berücksichtigt werden. Zum einen ist es notwendig, die mit Hilfe einer Anpassung gewonnen Werte für den Signalzuwachs auf die Populationen der Schwingungsniveaus zu normieren. Diese berechnen sich aus der Photonenzahl und dem Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma(n \leftarrow 0)$ (vgl. Tabelle 11.1) der jeweiligen IR-Anregung.¹⁰ Des weiteren muß

¹⁰Die Energie des UV-Lasers wurde während des ganzen Experiments aufgezeichnet und zur Normierung des Signalverlauf in der Abbildung benutzt.

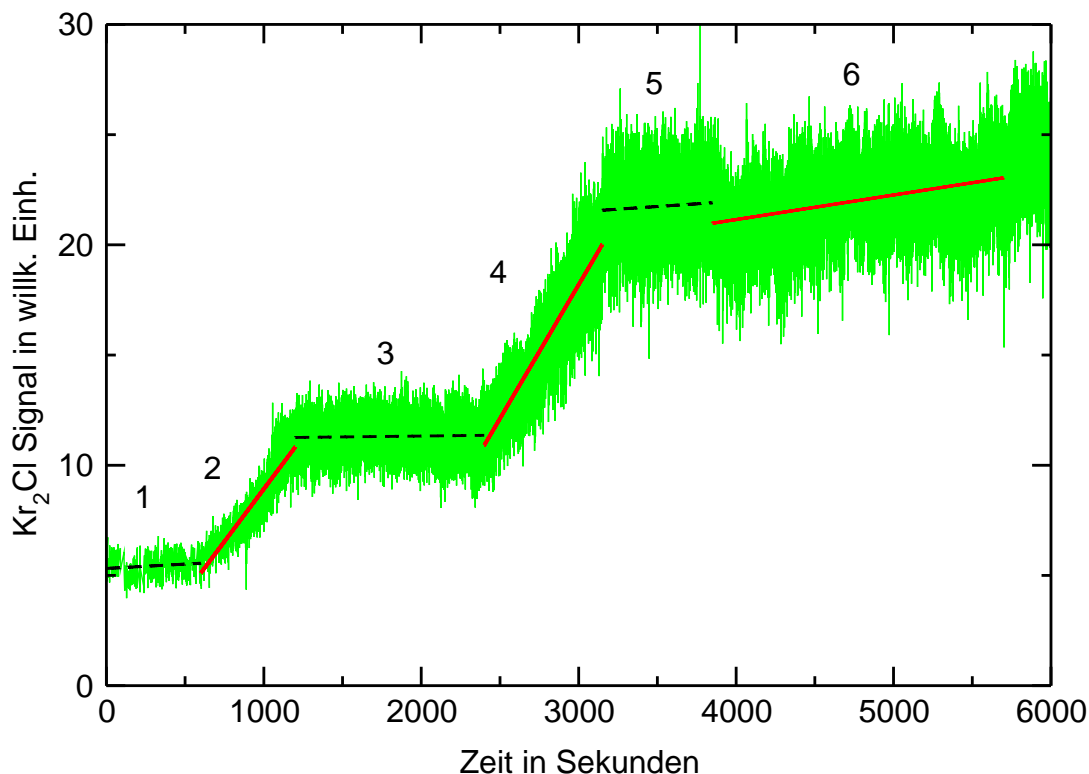


Abbildung 12.7: Die Dissoziation von HCl aus den Schwingungsniveaus $v=1, 2$ und 3 . Dissoziationswellenlänge 213 nm. Das Meßsignal (mit Rauschen behaftete Kurve) ist bereits auf die Energie des UV-Lasers, die in einem zweiten Kanal aufgezeichnet wurde, normiert.

der Absorptionsquerschnitt der UV-Anregung, der mit Hilfe einer erweiterten Reflexionsnäherung berechnet wurde (vgl. Abbildung 12.6), berücksichtigt werden.

Werden die aus der Messung in der Abbildung 12.7 bestimmten Steigungen in der beschriebenen Weise kalibriert, ergeben sich Relativwerte für die Dissoziationseffizienz aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus. Diese sind in der Abbildung 12.8 als Funktion der Anregungsenergie gezeigt. Die Anregungsenergie setzt sich aus der Energie der IR-Anregung und der UV-Dissoziation zusammen. In dieser Grafik sind auch die Ergebnisse weiterer Messungen eingetragen, die bei einer Wellenlänge von 222 nm durchgeführt wurden. Ferner wird die Dissoziationseffizienz gezeigt, die bei einer direkten Dissoziation aus dem Schwingungsgrundzustand bei 193 nm (ArF-Laser) bestimmt wurde (mit einer Klammer versehenes Dreieck). Die Dissoziationseffizienz der Dissoziation aus dem ($v=2$)-Schwingungszustand bei 213 nm wurde auf 1 normiert. Die als Quadrate eingetragenen Werte, welche durch die Dissoziation bei 222 nm erhalten wurden, sind nicht zu den Ergebnissen bei 213 nm normiert. Der durch die beiden

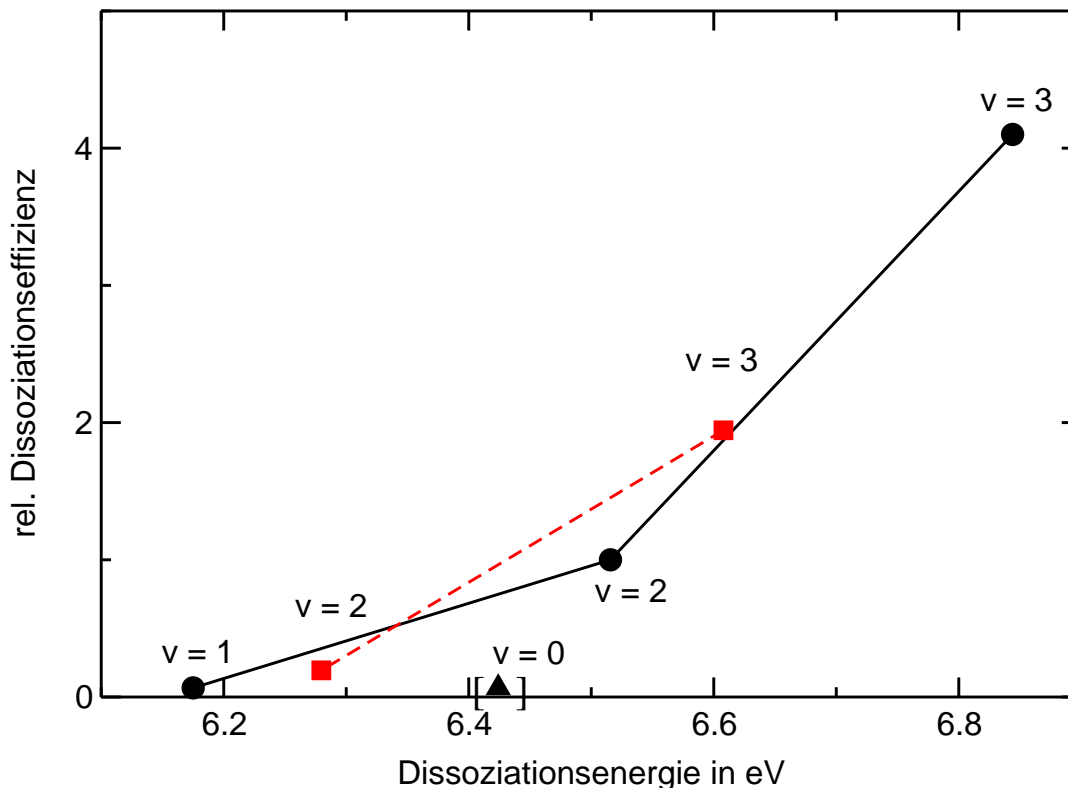


Abbildung 12.8: Die Effizienz der HCl-Dissoziation aus den unterschiedlichen Schwingungsniveaus bei der Dissoziation mit 213 nm (Kreise) und 222 nm (Quadrate). Die bei 222 nm gemessenen Effizienzen sind nicht zu der Messung bei 213 nm normiert.

Werte angezeigte Trend bestätigt jedoch sehr gut die Ergebnisse der Dissoziation bei 213 nm. Der in der Abbildung 12.8 erkennbare Trend zeigt eindeutig, daß mit zunehmender Dissoziationsenergie die Effizienz des Dissoziationsvorgangs ansteigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn man den H-Käfigaustritt als einen ballistischen Vorgang betrachtet. Dieses in der Abbildung 12.8 erkennbare Verhalten widerspricht jedoch auf den ersten Blick dem bei der Dissoziation mit SR ermittelten Verlauf der Dissoziationseffizienzen. Letztere nehmen mit zunehmender Dissoziationsenergie ab. Die in dem Abschnitt 10.3 gefundene Erklärung für die Abnahme läßt sich auch zur Interpretation der Abbildung 12.8 heranziehen. Dort wurde argumentiert, daß die mit zunehmender Dissoziationsenergie häufiger auftretenden Rekombinationen für die Abnahme der Dissoziationseffizienz verantwortlich ist. Die IR-Voranregung besitzt einen Wirkungsquerschnitt von 1×10^{-17} ($v = 0 \rightarrow v = 1$) bis 1×10^{-21} cm^2 ($v = 0 \rightarrow v = 3$). Mit Hilfe der Energie der IR-Anregung läßt sich der Anteil an schwingungsangeregten Molekülen in der Matrix abschätzen. Dieser liegt zwischen 1 % ($v = 0 \rightarrow v = 1$) und 6×10^{-4} % ($v = 0 \rightarrow v = 3$). Die schwingungsangeregten Moleküle besitzen demzufolge einen

so großen Abstand zueinander, daß nur in geringem Maße Rekombinationsprozesse ablaufen können. Deshalb wird bei der Dissoziation der schwingungsangeregten Moleküle eine mit höherer Dissoziationsenergie zunehmende Effizienz für die permanente Dissoziation beobachtet.

Eine bemerkenswerte Beobachtung konnte im Zusammenhang mit der Variation der Verzögerung zwischen IR-Anregungs- und UV-Dissoziationslaser gemacht werden. Wird entsprechend der im Abschnitt 12.1.1 durchgeführten Messung die Rate des Signalzuwachses bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen IR- und UV-Puls bestimmt, so zeigt sich ein Verhalten wie in der Abbildung 12.9. Demnach kann mit zunehmendem zeitlichen Abstand zwischen

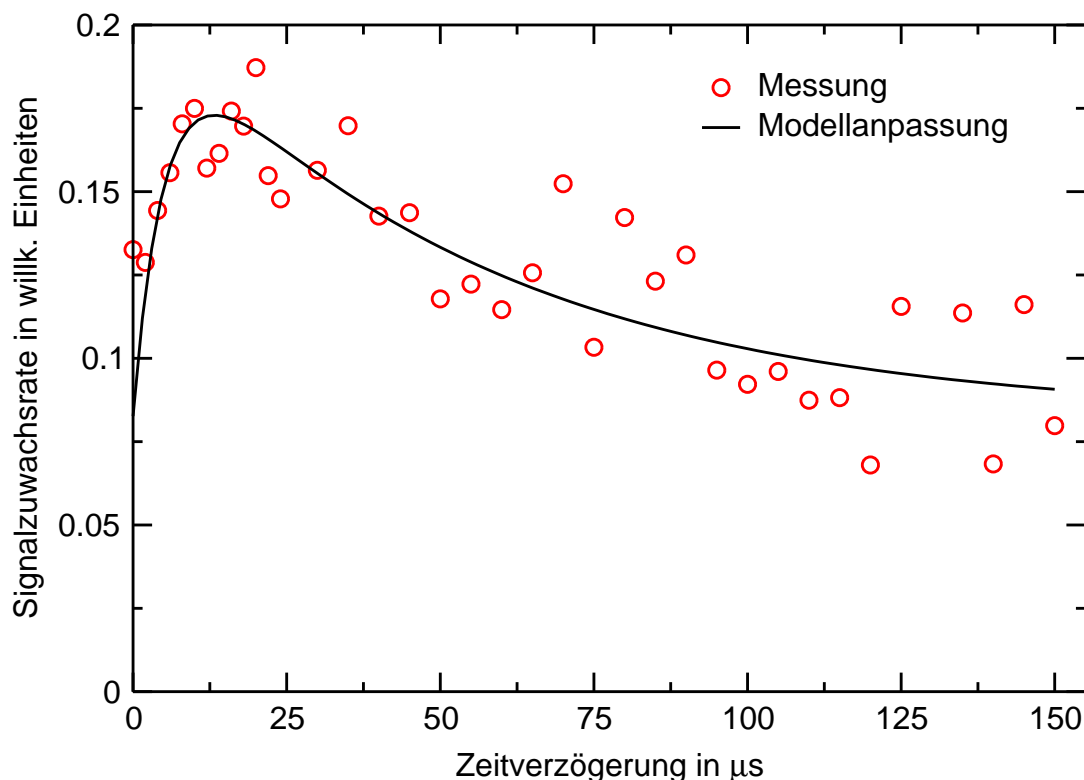


Abbildung 12.9: Die Effizienz der UV-Dissoziation bei unterschiedlichem zeitlichen Abstand zwischen IR-Anregung ($0 \rightarrow 2$) und UV-Dissoziationspuls (222 nm). Kreise: Experimentelle Wachstumsraten, Kurve: Anpassung der Daten mittels zweier Exponentialfunktionen.

IR-Anregung und UV-Dissoziation in den ersten $12 \mu\text{s}$ ein Zuwachs in der Bildungsrate beobachtet werden. Eigentlich sollte mit der zunehmenden zeitlichen Verzögerung der beiden Laserpulse ausschließlich eine Abnahme beobachtet werden, welche durch die Depopulation des Schwingungsniveaus verursacht wird. Der anfänglich beobachtete Zuwachs konnte jedoch in mehreren unabhängig voneinander aufgenommenen Messungen verifiziert werden.

Der Verlauf der experimentellen Datenpunkte (Kreise in der Abbildung 12.9) wurde mittels zweier Exponentialfunktionen entsprechend der Gleichung:

$$f(t) = Ae^{k_1 t} + Be^{-k_2 t} \quad (12.5)$$

angepaßt (durchgezogene Linie). Das Anklingen mit der Rate k_1 entspricht einer Lebensdauer¹¹ von $5 \mu\text{s}$, das Abklingen mit k_2 entspricht einer Lebensdauer von $55 \mu\text{s}$. Ein Vergleich dieses Wertes von k_2 mit der von Young und Moore [114] angegebenen Lebensdauer des zweiten Vibrationsniveaus von $70 \mu\text{s}$ zeigt, daß dieser Abfall wie bereits vermutet durch die abnehmende Population des zweiten Vibrationsniveaus bestimmt wird. Die Ursache des Anstiegs ist dagegen komplexer.

Da bei der Durchführung des Experiments die Probe mit hoher IR-Intensität bestrahlt wurde, ist die Wahrscheinlichkeit für V-V-Transferprozesse recht hoch. Bei einem solchen Prozeß nimmt ein Molekül, das sich im Schwingungszustand $v=2$ befindet, die Energie eines bereits in den ($v=1$)-Zustand relaxierten Moleküls auf, um in den höheren Schwingungszustand ($v=3$) zu gelangen. Ferner können zwei Moleküle im ($v=2$)-Schwingungsniveau ebenfalls über einen V-V-Transfer ihre Energie kombinieren. Es wird ein Molekül im ($v=4$)-Schwingungsniveau gebildet. Die Dissoziationseffizienz dieser sich in den höheren Schwingungszuständen ($v=3$ und 4) befindlichen HCl-Moleküle ist, entsprechend den Ergebnissen, welche in der Abbildung 12.8 dargestellt sind, deutlich höher als für die Moleküle, welche sich in dem tieferliegenden Schwingungszustand befinden. Demnach wird der in Abbildung 12.9 beobachtete Verlauf der Kurve auch durch den Aufbau und den Zerfall der HCl-Moleküle in den Schwingungsniveaus $v=3$ und 4 bestimmt. Leider erlaubt die Streuung der Datenpunkte keine genauere Analyse der Kinetik. Weitere Untersuchungen sind zur Klärung notwendig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen ist, die Photodissoziation von HCl aus den Schwingungsniveaus $v=1, 2$ und 3 selektiv durchzuführen. Hierdurch ist es möglich, das Bild eines ballistischen Käfigaustritts bei der Dissoziation aus dem neutralen $A^1\Pi$ -Zustand zu bestätigen, wie es durch die Rechnungen von Gersonde [33] vorhergesagt wird.

12.1.4 Dissoziation von HCl aus unterschiedlichen Rotationszuständen

Die Variation des Schwingungszustandes vor der Dissoziation bestimmt vor allem die kinetische Energie, die die Dissoziationsfragmente bei dem Photoabsorptionsvorgang erhalten. Wird dagegen die Dissoziation aus unterschiedlichen Rotationszuständen durchgeführt, so wird dadurch die Orientierung des HCl-Moleküls innerhalb seines Substitutionsplatzes verändert.

¹¹Die Lebensdauer errechnet sich aus dem Kehrwert des Ratenkoeffizienten.

Schmidt [31] hat theoretisch untersucht, wie die Dissoziationseffizienz des HCl-Moleküls in Argonmatrizen durch die Variation des ursprünglichen Rotationszustandes beeinflusst wird. In Abbildung 12.10 sind die Ergebnisse von Schmidt zusammengefaßt. Die Käfigaustrittswahrscheinlichkeit wurde moleküldynamisch berechnet. Ein Vergleich der Austrittswahrscheinlichkeiten wurde deshalb nach einem kurzen Zeitschritt von 15 fs und nach einem längeren Zeitschritt von 150 fs vorgenommen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit ns-Laserpulsen sind deshalb die Austrittswahrscheinlichkeiten nach 150 fs zu benutzen.

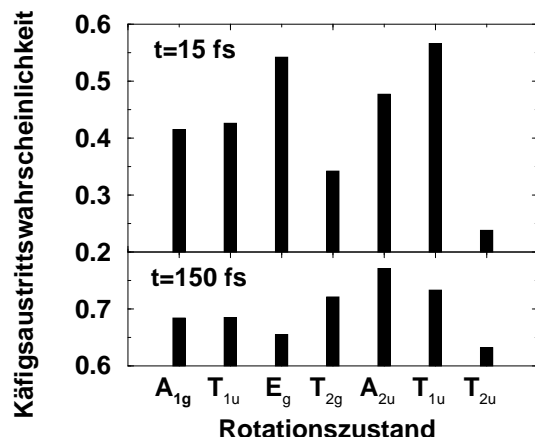


Abbildung 12.10: Die Effizienz der Dissoziation von HCl aus unterschiedlichen Rotationsniveaus nach [31].

Werden HCl-Moleküle aus den Rotationsniveaus $J=0$ und $J=1$ dissoziiert, welche A_{1g} bzw. T_{1u} Symmetrie besitzen, so sollte entsprechend Abbildung 12.10 eine vergleichbare Käfigaustrittswahrscheinlichkeit beobachtet werden.

Die Strukturen der Rotationwellenfunktionen der beiden Zustände, die in Abbildung 12.11 gezeigt sind, machen dies deutlich. Befindet sich das HCl-Molekül in einem $J=0$ - oder $J=1$ -Rotationszustand, ist der Ausgangszustand des Moleküls mit den in der Abbildung 12.11 gezeigten Winkelverteilungen beschreibbar. Diese sind weitgehend in ihrer Form identisch. Die eingezeichneten Oktaeder geben die Symmetrie der Kristallumgebung wieder. Die nächsten Nachbaratome des Kristalls befinden sich auf den Seitenkanten der Oktaeder. Es ist deshalb naheliegend, daß beide Rotationszustände eine ähnliche Dissoziationseffizienz aufweisen.

Die Rotationszustände $J=0$ und $J=1$ haben aufgrund der tiefen Proben-temperatur von 13 K eine sehr unterschiedliche Population, die sich in der unterschiedlichen Intensität der Übergänge P(1) und R(0) widerspiegelt.¹² Für einen Vergleich der Dissoziationseffizienz aus diesen beiden Rotationsniveaus ist

¹²Vergleiche die IR-Spektren in Kapitel 11.

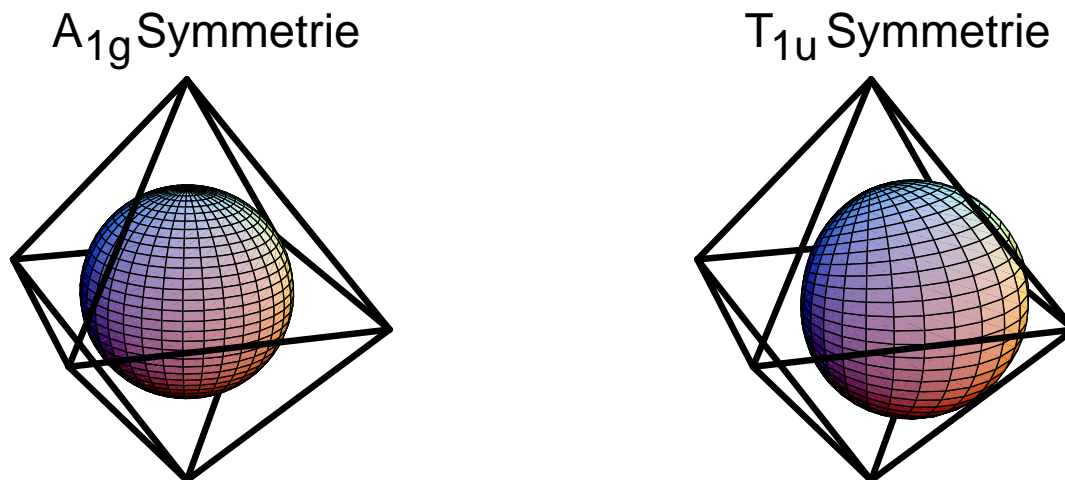


Abbildung 12.11: Die Wellenfunktionen der Rotationszustände $J=0$ (A_{1g} -Symmetrie) und $J=1$ (T_{1u} -Symmetrie), nach Rechnungen von Schmidt [31].

es notwendig, den unterschiedlichen Ausgangspopulationen Rechnung zu tragen. Es ist möglich, das Experiment so zu gestalten, daß dieser Unterschied direkt bei der Aufnahme der Meßdaten berücksichtigt wird. Voraussetzung dafür ist, daß die Linienbreite des IR-Anregungslasers wesentlich kleiner ist als die der anzuregenden IR-Übergänge. Dies ist im vorliegenden Falle erfüllt.¹³ Es ist deshalb möglich, durch die Wahl der IR-Anregungswellenlänge die Population von schwingungsangeregten Molekülen zu bestimmen. In dem kleinen, unten rechts in der Grafik 12.12 angebrachten Fenster ist das Vorgehen im konkreten Fall veranschaulicht. Durch die Anregung der IR-Übergänge an den mit Pfeilen gekennzeichneten Positionen kann das Experiment so gestaltet werden, daß beide Messungen mit derselben Anzahl schwingungsangeregter Moleküle durchgeführt werden. Das Ergebnis der Dissoziationsexperimente ist im großen Graphen der Abbildung 12.12 zu sehen. Auch bei diesem Experiment wurde durch eine Kontrollmessung zu Beginn, die Stärke der Nebenreaktion geprüft. Dazu wurde die Probe mit UV-Licht und dem verstimmten IR-Anregungslaser bestrahlt, während das Nachweissignal der Kr_2Cl -Fluoreszenz aufgezeichnet wurde. In dem rechten, oberen kleinen Fenster der Abbildung 12.12 ist der Bereich der Kontrollmessung vergrößert dargestellt. Der erste Bereich bis zu einer Meßzeit von 500 Sekunden, ist durch einen geringen Anstieg gekennzeichnet, der das Niveau der Nebenreaktion, d.h. die Photodissoziation nicht schwingungsangeregter Moleküle, beschreibt. Mit dem Einschalten der Schwingungsanregung durch den Abgleich des IR-Lasers ist ein deutlich stärkerer Anstieg im Nachweissignal zu verzeichnen. Das Niveau der Nebenreaktion unterscheidet sich bei

¹³Die Linienbreite des IR-Lasers beträgt etwa 0.15 cm^{-1} . Die Banden der IR-Anregung besitzen in Kryptonmatrizen eine Breite von 2 cm^{-1} .

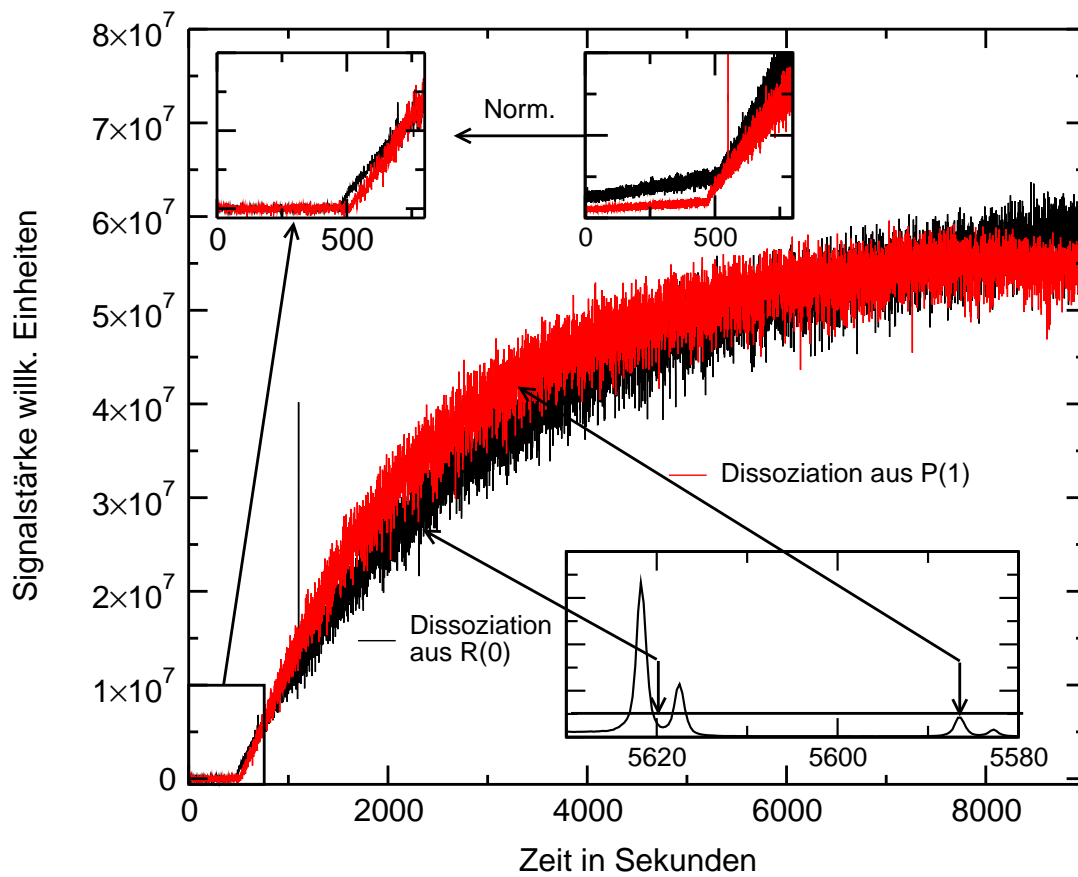


Abbildung 12.12: Die Dissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen aus den Rotationsniveaus $J=0$ (schwarz) und $J=1$ (hell) im ersten Oberton ($\nu=2$) über der Belichtungszeit. Fenster rechts unten: Intensität der R(0)- und P(1)-Banden. Die Pfeile markieren die gewählte IR-Photonenenergie. Fenster oben: Kontrollmessungen (siehe Text).

beiden Messungen ein wenig. Deshalb wurde die aus dem linearen Signalanstieg bestimmbare Stärke der Nebenreaktion zur Korrektur der Meßsignale benutzt. In dem linken oberen Fenster ist der um die Nebenreaktion bereinigte Signalverlauf im Anfangsbereich abgebildet. Führt man diese Normierung für die gesamte Meßdauer durch, so ergibt sich für die beiden Messungen ein Signalzuwachs, der in der großen Abbildung dargestellt ist. Die beiden Messungen unterscheiden sich sowohl im Signalanstieg als auch im Niveau der Sättigung nur wenig. Mehrere Kontrollmessungen ergaben, daß dem in der Abbildung 12.12 beobachteten Unterschied keine physikalische Relevanz beizumessen ist. Die geringe Variation zwischen den Messungen ist darauf zurückzuführen, daß trotz einer optimierten Kristallpräparation die Zusammensetzung der Probe auf der Substratoberfläche nicht völlig homogen ist.

Ergebnis dieses Experiments ist, daß von einer identischen Käfigaustrittswahrscheinlichkeit für die Dissoziation aus den beiden unterschiedlichen Rotationsniveaus ($J=0$ und $J=1$) gesprochen werden kann. Die von Schmidt getroffenen Vorhersagen konnten dadurch bestätigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls versucht, die von Schmidt gemachten Vorhersagen bezüglich der Dissoziation aus den beiden Unterebenen (T_{2g} und E_g in der Abbildung 12.10) des R(1)-Übergangs zu verifizieren. Die nicht auflösbare Struktur des R(1)-Übergangs (Plateau zwischen 5625 bis 5650 cm^{-1} bei dem $0 \rightarrow 2$ -Übergang in Krypton vgl. Abbildung 11.6) lies es nicht zu, die theoretischen Vorhersagen von Schmidt [31] experimentell zu überprüfen. Es wurden jedoch Untersuchungen durchgeführt, um die Lage des R(1)-Übergangs innerhalb des Plateaus zu lokalisieren. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in dem Anhang E zusammengefaßt.

12.2 HCl Zwei-Stufen-Dissoziation in Xenonmatrizen

Nach den im Anfang von Kapitel 12 gemachten Ausführungen ist es sowohl in Krypton als auch in Xenonmatrizen möglich, den Prozeß einer selektiven Zwei-Stufen-Dissoziation ohne Beeinflussung des Dissoziationsprozesses während der Messung nachzuweisen.

In Xenonmatrizen ist es im Gegensatz zu Argon- und Kryptonmatrizen möglich, HCl-Moleküle mit Laserlicht bis zu einer Energie von 360 nm effizient über einen Zwei-Photonen-Prozeß zu dissoziieren. Der Mechanismus dieses Photodissoziationsprozesses wurde von Apkarian und Fajardo aufgeklärt. Der Abschnitt 4.4 faßt die wichtigsten Ergebnisse dieser Studien zusammen (vgl. das in der Abbildung 4.8 dargestellte Reaktionsschema). Obwohl es sich bei dieser Reaktion um einen Zwei-Photonen-Prozeß handelt¹⁴ zeigt ein Vergleich der Absorptionsquerschnitte, daß diese Reaktion als durchaus als ernstzunehmende Störung bei der selektiven Zwei-Photonen-Dissoziation auftreten kann.

Von Apkarian und Fajardowurde der Wirkungsquerschnitt dieses Zwei-Photonen-Prozesses mit $1 \times 10^{-38} \text{ cm}^4$ abgeschätzt. Die Wirkungsquerschnitte der IR-Anregung liegen zwischen 1×10^{-17} ($v=0 \rightarrow 1$) und $\approx 10^{-24} \text{ cm}^2$ ($v=0 \rightarrow 4$). Der Wirkungsquerschnitt der Dissoziation aus den angeregten Schwingungszuständen wurde über die Reflexionsnäherung mit etwa $\approx 1 \times 10^{-18}$ berechnet.¹⁵ Demnach besitzt der sich aus zwei Anregungsstufen zusammensetzende selektive Dissoziationsvorgang (IR-Voranregung + UV-Dissoziation) einen Wirkungsquerschnitt der im gleichen Größenbereich liegt wie der von Apkarian abgeschätz-

¹⁴Dies konnte von Apkarian und Fajardo[15] sowie durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien bestätigt werden.

¹⁵Bei einer Dissoziationswellenlänge zwischen 210 und 220 nm.

te Wirkungsquerschnitt der Zwei-Photonen-Dissoziation. Das Experiment muß deshalb so gestaltet werden, daß zwischen den beiden Prozessen zweifelsfrei unterschieden werden kann.

Zwei Vorgehensweisen scheinen hierfür vor allem geeignet:

- Abschwächung der UV-Energie zur Vermeidung des Zwei-Photonen-Prozesses.
- Genaue Bestimmung der Stärke der Nebenreaktion.

Durch die Verringerung der Photonendichte des UV-Lasers ist es möglich, die Effizienz von Zwei-Photonen-Prozessen zu erniedrigen.¹⁶ Da der UV-Laser gleichzeitig zum Fragmentnachweis benutzt wurde, verursachte dies ebenfalls einen Empfindlichkeitsverlust bei dem Nachweis der Fragmente. Dieser Verlust an Nachweisempfindlichkeit ist vor allem deshalb problematisch, da durch den Zwei-Photonen-Prozeß Dissoziation und Nachweis in einem Vorgang ablaufen (vgl. Abbildung 4.8). Jedes über diesen Mechanismus dissoziierte Molekül zeigt eine Fluoreszenzemission, da das Cl-Photofragment in einem angeregten $4^1\Gamma$ -Zustand gebildet wird, welcher strahlend zerfällt. Bei der Ein-Photonen-Dissoziation nach IR-Voranregung werden dagegen neutrale, nicht angeregte Cl-Atome gebildet. Diese müssen dann erst durch die Absorption eines weiteren UV-Photons zur Fluoreszenz angeregt werden. Nach einer Abschätzung von Apkarian und Fajardo [15] besitzt diese Anregung einen Wirkungsquerschnitt von etwa $1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Die Anregung dieser bereits relaxierten Cl-Fragmente ist jedoch unselektiv, d.h. es können auch Cl-Fragmente aus dem Zwei-Photonen-Prozeß angeregt werden. Dieses Problem wurde versucht zu lösen, indem entsprechend dem zweiten Punkt der Aufzählung durch eine geschickte Variation der Verzögerung zwischen IR- und UV-Anregung die Rate der unerwünschten Nebenreaktion bestimmt wurde. Es wurde in kurzen Abständen von etwa ein bis zwei Minuten die Reihenfolge zwischen IR- und UV-Puls gewechselt, um so aus einem unterschiedlichen Ratenzuwachs den gewünschten Prozeß nachweisen zu können.¹⁷ Erste Erfolge konnten mit diesem Verfahren bereits erreicht werden, es zeigte sich jedoch, daß durch die starke Abschwächung der UV-Pulse ein weiterer störender Nebeneffekt hervortrat.

Das Fluoreszenzsignal, welches während der Messung aufgezeichnet wurde, wies vor allem bei geringen UV-Photonendichten nichtkontinuierliche Schwankungen auf. Ursache dieser Schwankungen sind vermutlich die im Zuge des Harpoon-Prozesses gebildeten, gespeicherten Ladungen, die von Apkarian und

¹⁶Zwei-Photonen-Prozesse zeigen eine mit dem Quadrat der Intensität zunehmende Effizienz. Bei Ein-Photonen-Reaktionen ist dieser Zusammenhang linear.

¹⁷Kommt der UV-Puls vor dem IR-Puls, so sollte ausschließlich die Rate der unerwünschten Harpoon-Reaktion aufgezeichnet werden. Ist dagegen die Reihenfolge umgekehrt, so sollte eine höhere Rate auf das Stattfinden beider Prozesse hinweisen.

Fajardo [23] bereits eingehend untersucht wurden. Ein Teil der über den Harpoon-Prozeß gebildeten Ladungspaare (vgl. Abschnitt 4.9) rekombiniert nicht sofort miteinander, um dann als Xe_2Cl strahlend zu zerfallen, sondern bleibt als sogenannte „trapped holes“ im Kristall gespeichert. Ab einer bestimmten Konzentration von Ladungen kann es zu einem lawinenartig ablaufenden Rekombinationsprozeß kommen, der sich in einem abrupten Fluoreszenzsignalzuwachs äußert. Mit Hilfe eines HeNe-Lasers konnte die Rekombination dieser gespeicherten Ladungen beschleunigt werden und damit die Unstetigkeiten in der Signalentwicklung beseitigt werden. Das von dem HeNe-Laser verursachte Streulicht, welches nicht restlos unterdrückt werden konnte, verursachte jedoch einen höheren Signaluntergrund, so daß die Sensitivität des Nachweisvorgangs verringert wurde. In einer einzigen Messung, deren Ergebnis jedoch leider nicht reproduziert werden konnte, gelang es zu zeigen, daß auch in Xenonmatrizen eine Photodissoziation von schwingungsangeregten HCl-Molekülen möglich ist.

Die Komplexität der beobachteten Vorgänge initiierte die Untersuchungen zur Photodissoziation mit Synchrotronstrahlung bei Bessy I, deren Ergebnisse in den Kapiteln 9 – 10 beschrieben werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß nicht alle Cl-Fragmente, welche durch die Photodissoziation gebildet werden, durch die Anregung in den Xe_2Cl -Zustand nachweisbar sind. Ein mit höher werdender Dissoziationsenergie größer werdender Teil von Cl-Fragmenten befindet sich nach der Dissoziation auf einem metastabilen Gitterplatz. Diese Fragmente können nicht in den Xe_2Cl -Zustand angeregt werden und sind daher nicht durch die Emission bei 573 nm nachweisbar. Ferner zeigt die Xe_2Cl -Emission in höher (1:300) dotierten HCl:Xenonmatrizen ein Sättigungsverhalten ab einer Bestrahlungsdosis von 2×10^{18} Photonen/cm². Auf diesen Sachverhalt wird im Anhang C.2.2 genauer eingegangen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Durchführung einer selektiven Zwei-Stufen-Photodissoziation in Xenonmatrizen experimentelle Schwierigkeiten bereitete. Diese Probleme machten quantitative Studien, entsprechend den Experimenten in Kryptonmatrizen (vgl. Abschnitt 12.1.3), unmöglich.

Kapitel 13

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die detaillierte Untersuchung der Wechselwirkungen des zweiatomigen Modellmoleküls HCl mit seiner Edelgasumgebung mit einem besonderen Fokus auf den Käfigeffekt. Darüber hinaus wurde eine Zwei-Stufen-Dissoziation aus definierten Schwingungsniveaus durchgeführt. Zur Realisierung dieser Ziele wurden verschiedene Techniken eingesetzt:

- IR-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von Schwingungsgrundzuständen und Obertönen
- Die Photodissoziation mit Hilfe von Synchrotronstrahlung
- Eine gesteuerte Photodissoziation aus angeregten Vibrationsniveaus

Dazu wurde ein spezielles ns-Lasersystem zur IR-Anregung und UV-Photodissoziation aufgebaut und optimiert, sowie ein Aufbau zur Matrixisolationspektroskopie modifiziert und erweitert. Ferner wurden umfangreiche Messungen mit der am Elektronenspeicherring Bessy I installierten Matrixapparatur (3m NIM2 Monochromator) durchgeführt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt: Der dritte Oberton ($v = 4$) des HCl-Moleküls konnte erstmals in den drei Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon direkt angeregt und vermessen werden. Die hohe Wellenlängenauflösung des Lasersystems ermöglichte darüber hinaus eine genauere Vermessung der bereits bekannten Grund- und Obertonspektren des Moleküls in den drei Edelgasmatrizen. Die hohe Qualität der Spektren ermöglichte es zum ersten Mal, die Einflüsse der Matrix auf die Schwingungs- und die Rotationsbewegung des Moleküls zu trennen. Es gelang die Position der reinen Schwingungsanregung des HCl-Moleküls aus den Spektren zu berechnen. Damit konnte die Matrixverschiebung der Grund- und Obertöne des Moleküls präzise bestimmt werden. Mit der Kenntnis dieser Werte kann die Potentialfläche des HCl-Moleküls in der Nähe des Minimums mit hoher Genauigkeit angegeben werden.

Die Rotationsniveaus des Moleküls werden durch die Edelgasumgebung stark beeinflusst. Der R(1)-Übergang des Moleküls hat in der Matrix eine komplexe Struktur. Zur Interpretation dieser Struktur wurden Modellrechnungen auf der Grundlage eines gruppentheoretischen Ansatzes durchgeführt. Das Ergebnis dieser Rechnungen ermöglichte es, die Strukturen bei den in Xenonmatrizen aufgenommenen Spektren zuzuordnen. Durch den Vergleich zwischen den durchgeführten Rechnungen mit der Stärke der Kristallfeldwechselwirkung als Parameter und den experimentellen Daten kann die Barriere für die Rotation des HCl-Moleküls in Xenonmatrizen mit 250 cm^{-1} angegeben werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß durch die Molekülrotation eine Ausweichbewegung der Käfigatome in der ersten Schale induziert wird, welche als „Pseudorotationsbewegung“ bezeichnet wird.

Die Studien zur Photodissoziation mit SR und Lasern dienen zur Untersuchung des Käfigeffektes während des Dissoziationsvorgangs und zur Aufklärung des Mechanismus der Photodissoziation in Krypton- und Xenonmatrizen. Erstmals konnte die Entwicklung des Edukts als Funktion der Bestrahlungsdosis über einen weiten Spektralbereich aufgezeichnet werden. Die Abnahme des Photoprodukts wird bei den meisten Dissoziationswellenlängen durch die konkurrierende Absorption von Photoprodukten behindert. Mit Hilfe eines selbstentwickelten Programms gelang es die Abnahme des Edukts zu simulieren, wodurch erstmals die Effizienz der Photodissoziation mit SR und die Absorptionsquerschnitte der Photoprodukte bestimmt werden konnten: Die Dissoziationseffizienz liegt in Xenonmatrizen in Abhängigkeit von der Dissoziationswellenlänge zwischen 5 % (200 nm) und 0.5 % (170 nm). In Kryptonmatrizen betragen die Werte zwischen 3.3 % (180 nm) und 1.8 % (140 nm). Diese Effizienzen für die permanente Dissoziation zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit der Rekombination bei über 90 % liegt. Frühere theoretische Simulationen, deren Ergebnisse für die Dissoziationseffizienz eine Größenordnung über diesen Werten liegen, berücksichtigen offensichtlich die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Rekombinationsprozesse nicht ausreichend. Die Absorptionskoeffizienten der Photoprodukte Cl und H liegen im Bereich zwischen $1 \times 10^{-16} - 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ und übersteigen damit die des Edukts um zwei Größenordnungen.

In Xenonmatrizen konnte, im Gegensatz zu früheren Studien, erstmals bei der Dissoziation eine Emission von XeCl beobachtet werden, die den Einbau von Cl-Atomen in metastabile Zwischenpositionen anzeigt. Die Existenz solcher Positionen wurde in Modellrechnungen bereits früher vorhergesagt. Ferner konnte mit Hilfe der während des Dissoziationsvorgangs aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren, die Bildung von Xe_2H^+ -Ionen als ein Produkt der Ein-Photonen-Dissoziation des HCl-Moleküls nachgewiesen werden. Diese Ionen sind die erste Bestätigung der bereits seit langem theoretisch vorhergesagten Absenkung hoher geladener Zustände des HCl-Moleküls in einer Xenonumgebung. Unter Hinzunahme der Werte für die Dissoziationseffizienz gelang es, den Anteil der ionischen Zustände in den in der Literatur bekannten Absorptionsspektren

von HCl zu bestimmen. In Xenonmatrizen wird das experimentelle Spektrum durch die Absorption einer Vielzahl von ionischen Zuständen dominiert. Es wird in Zukunft notwendig sein, diese bei der Simulation der Photodissoziation in Xenonmatrizen zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit ist die gezielte Steuerung einer Reaktion im Festkörper gelungen. In einer Kryptonmatrix isolierte HCl-Moleküle konnten dabei über einen Zwei-Stufen-Prozeß aus den Schwingungsniveaus $v = 1, 2$ und 3 heraus dissoziiert werden. Hierdurch ist es möglich die kinetische Energie des H-Fragments zu variieren. Die Effizienz dieses Dissoziationsprozesses konnte bestimmt werden. Dieses Experiment liefert eine andere Energieabhängigkeit als die Ein-Photonen-Dissoziation mit SR. Weitere theoretischen Simulationen sind zu einer Klärung notwendig.

