

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

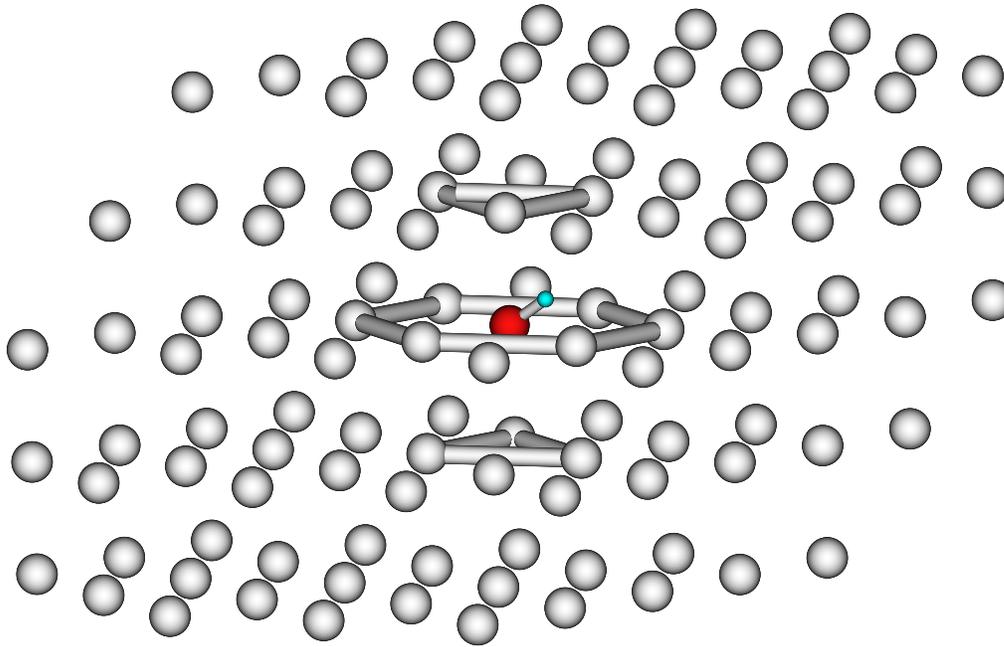


Abbildung 11.1: Der Einbau des HCl-Moleküls (Kugel mit Arm) in das fcc-Gitter eines Edelgaskristalls auf einem Substitutionsplatz. Die hexagonale Umgebung des Moleküls ist durch die eingezeichneten Hilfslinien, welche die Käfige verbinden, gekennzeichnet.

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

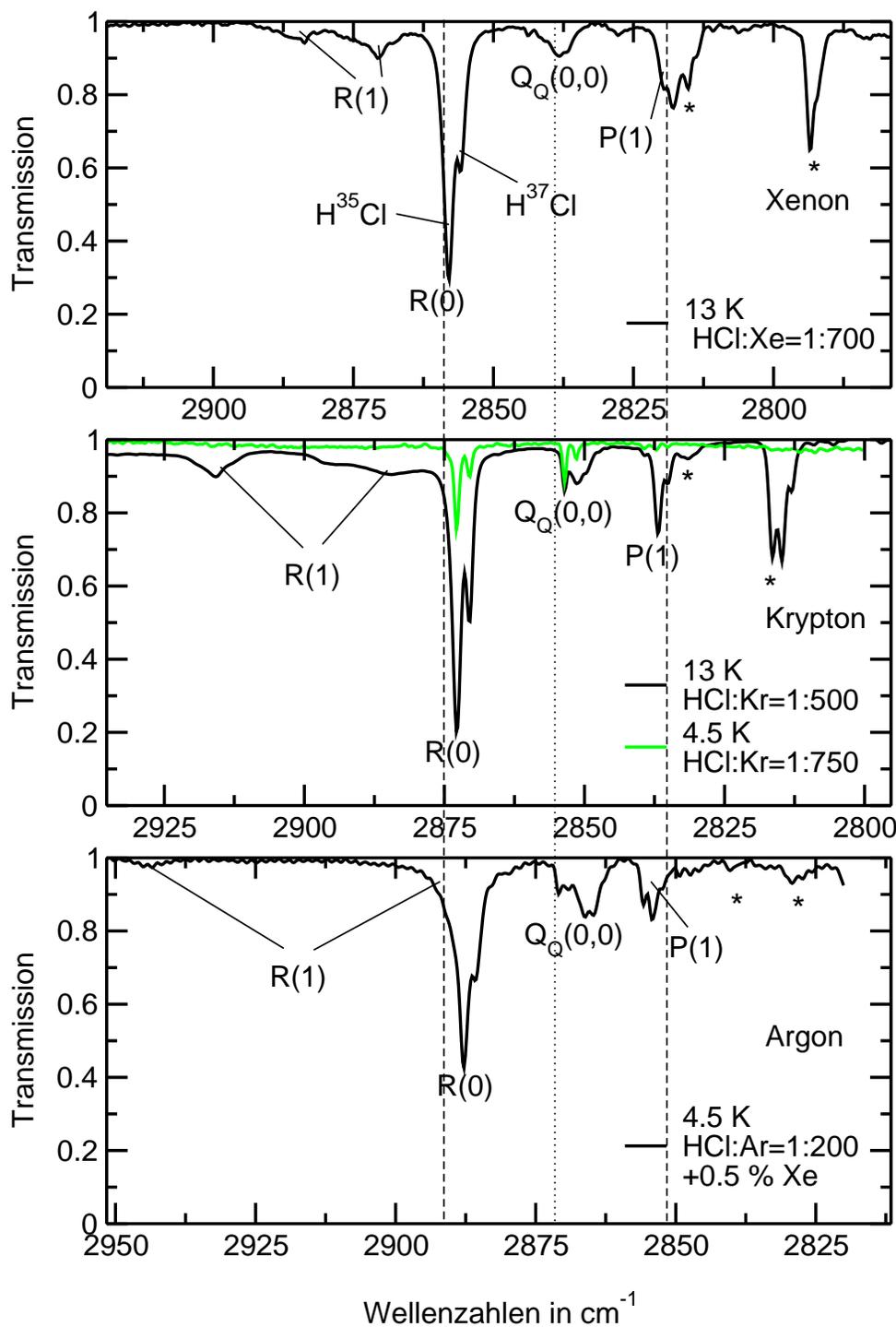


Abbildung 11.2: Absorptionsspektren des $1 \leftarrow 0$ Schwingungsübergangs von HCl in den Edelgasmatrizen Xenon, Krypton und Argon. Die mit einem Stern gekennzeichneten Banden sind dimeren Ursprungs. Alle Spektren sind an der Position des reinen Schwingungsübergangs ($Q(0,0)$ -Zweig, durch gepunktete Linie dargestellt) ausgerichtet. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen des R(0)- und P(1)-Übergangs von H³⁵Cl 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.

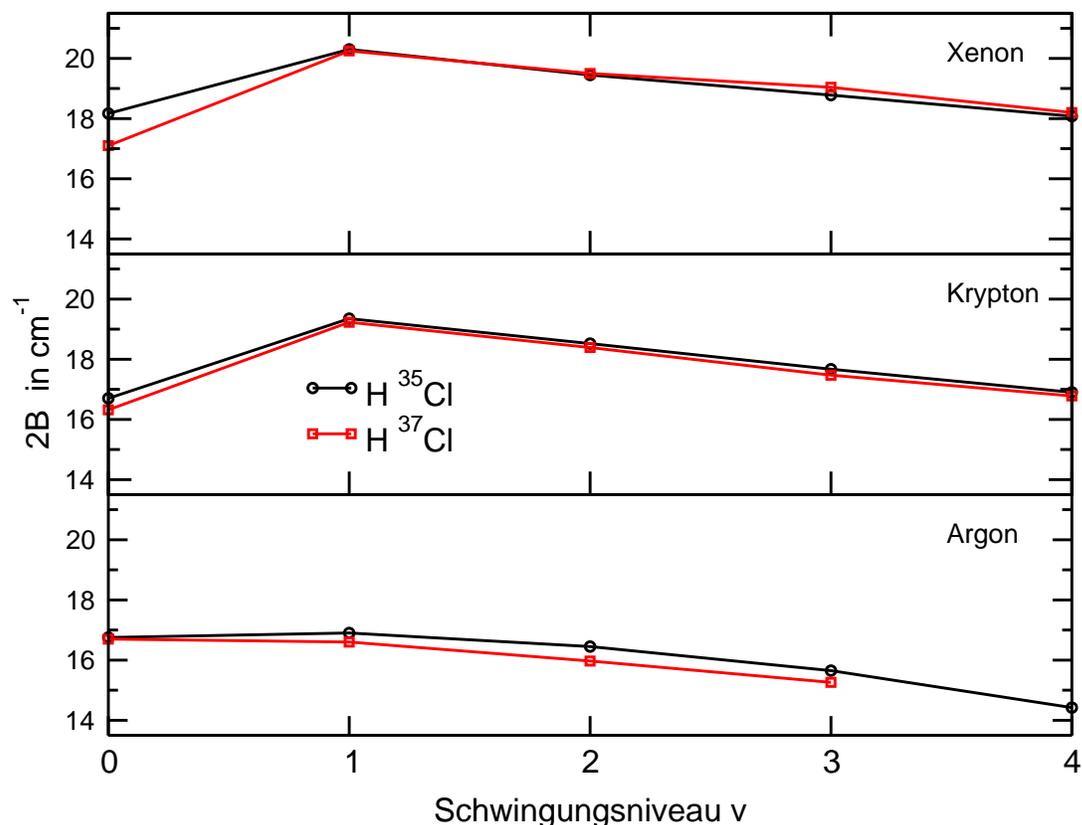


Abbildung 11.3: Grafische Auftragung der Rotationskonstante $2B_i$, welche auf der Ermittlung von B_0 aus dem Abstand zwischen Q(0,0) und dem P(1)-Übergang basiert.

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.

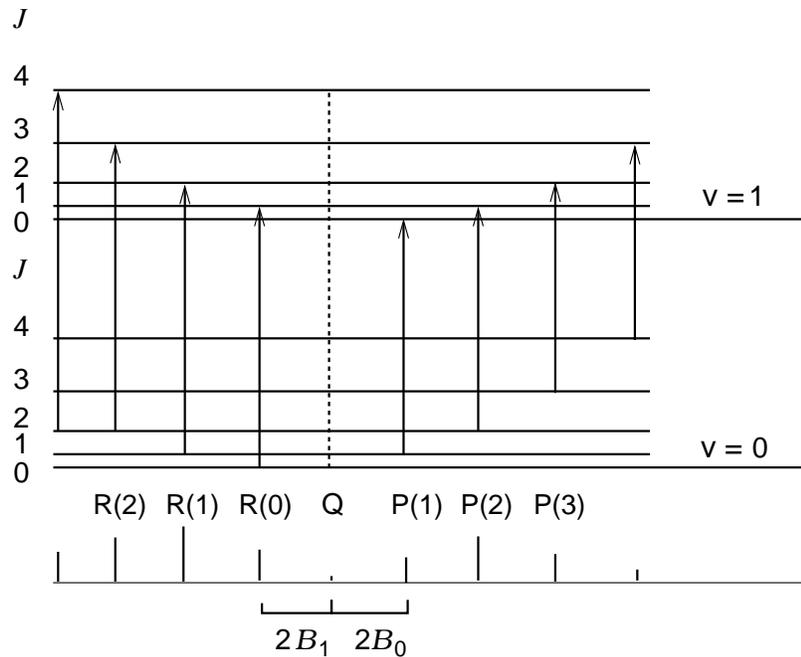


Abbildung 11.4: Schematische Darstellung eines Rotations-Schwingungsspektrums bei RT. Bei 13 K sind aufgrund der geringen Population höherer Rotationsniveaus nur die Übergänge R(0), R(1) und P(1) beobachtbar. Der Q-Zweig ist in der Gasphase verboten, kann aber durch eine asymmetrische Kristallumgebung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

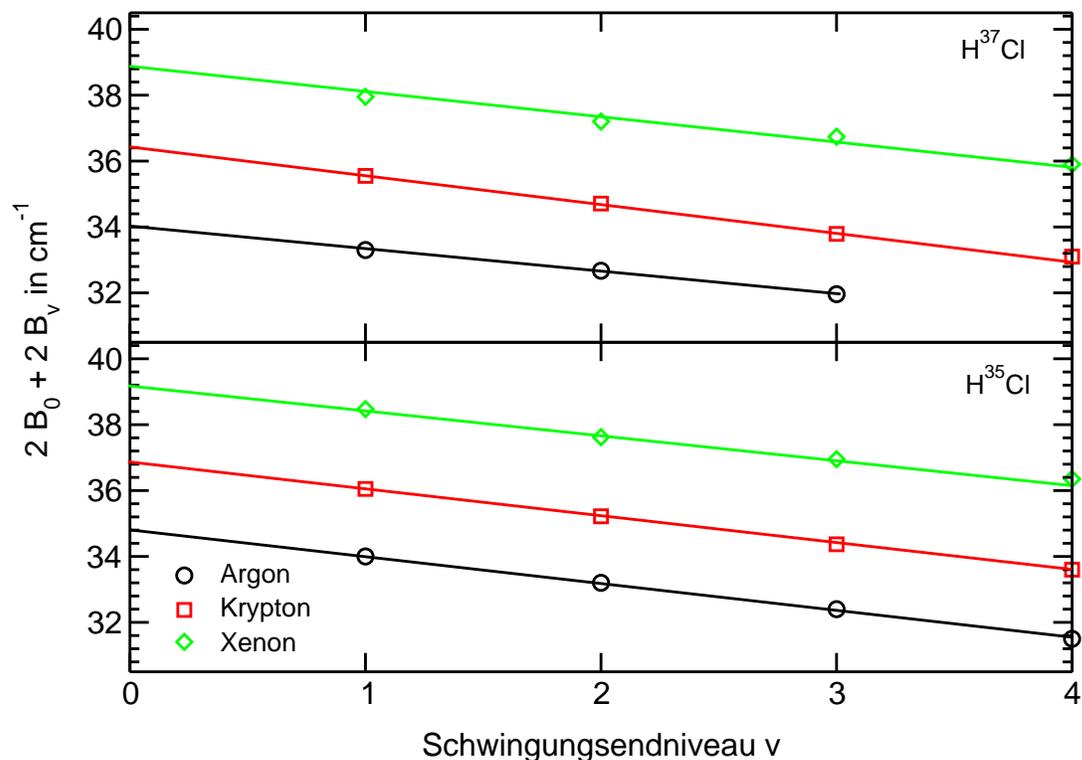


Abbildung 11.5: Grafische Auftragung des Abstandes zwischen P(1) und R(0) gegenüber dem Niveau des jeweiligen Schwingungszustands. Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich der Wert der Rotationskonstante des Schwingungszustands B_0 .

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						
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.

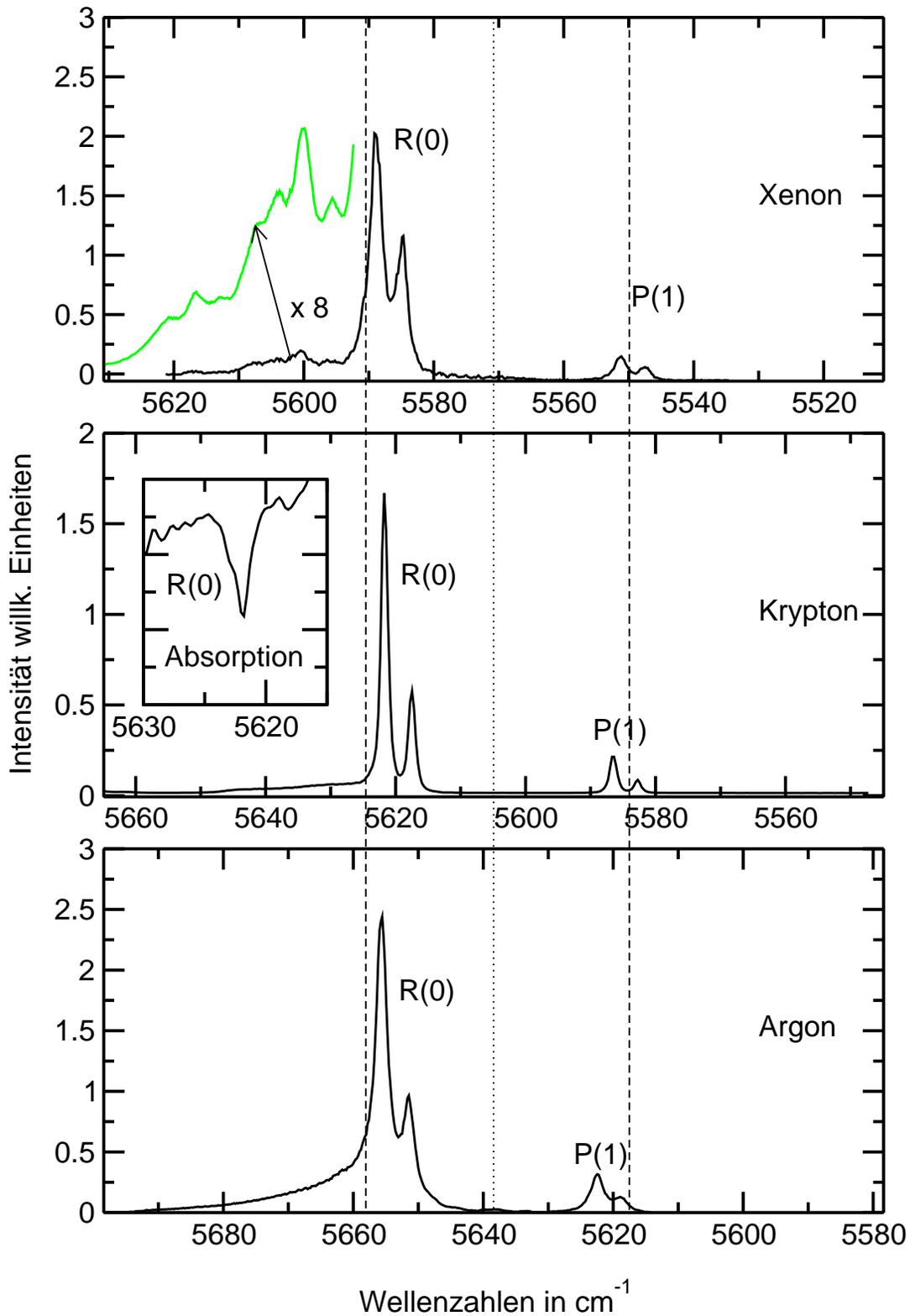


Abbildung 11.6: $0 \rightarrow 2$ Anregungsspektren von HCl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Die Struktur des R(1)-Übergangs wurde für die Xenonmatrix vergrößert dargestellt. Die Diskussion dieser Struktur findet im Abschnitt 11.3.2 statt. Das Fenster in dem mittleren Graphen zeigt den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

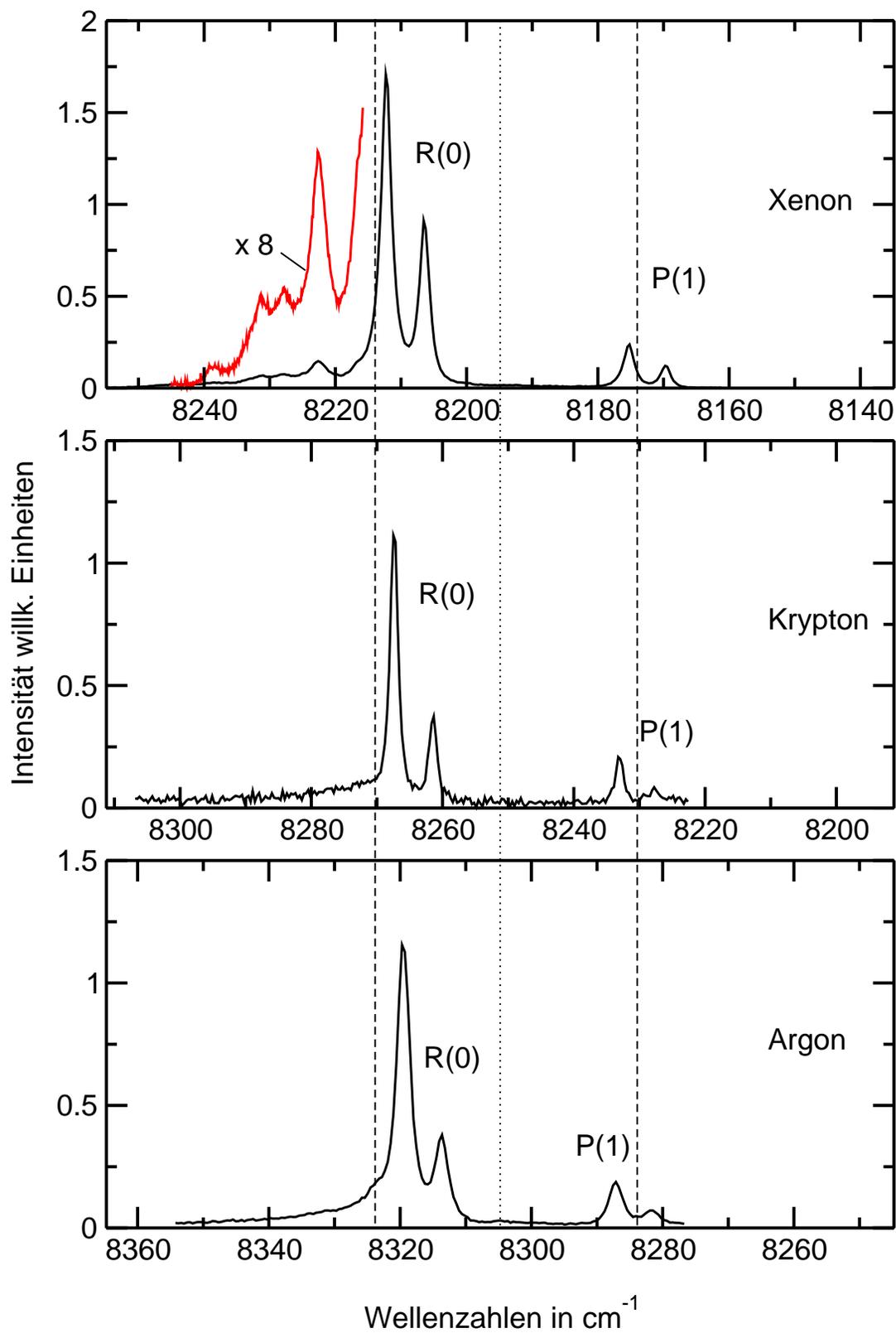


Abbildung 11.7: $0 \rightarrow 3$ Anregungsspektren von HCl in den Edelgasmatrizen Xenon, Krypton und Argon. Dotierungskonzentration der Messungen: HCl:Rg = 1:700.

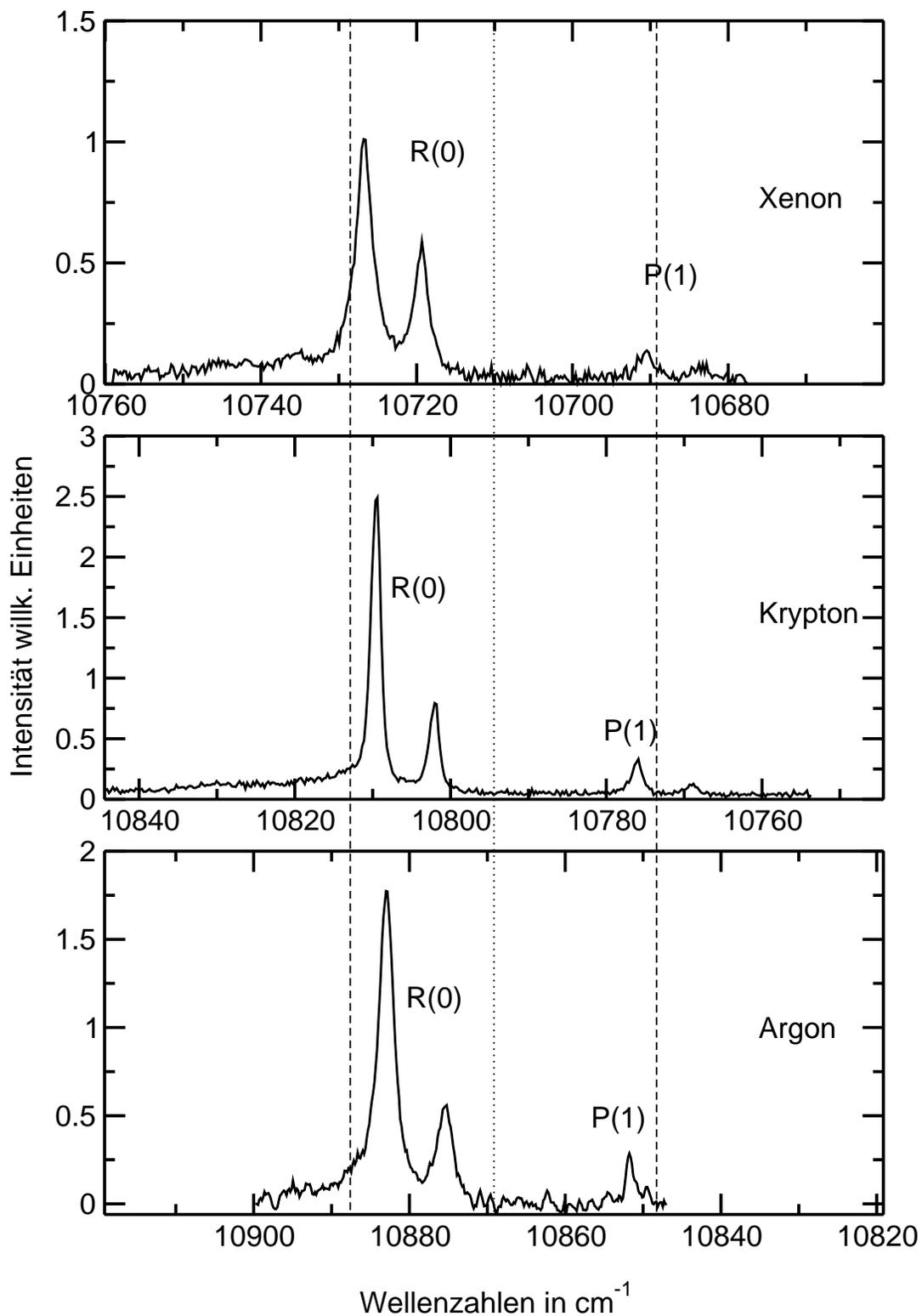


Abbildung 11.8: $0 \rightarrow 4$ Anregungsspektren von HCl in Xenon, Krypton und Argon. Dotierkonzentration der Messungen: HCl:Rg = 1:700.

	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

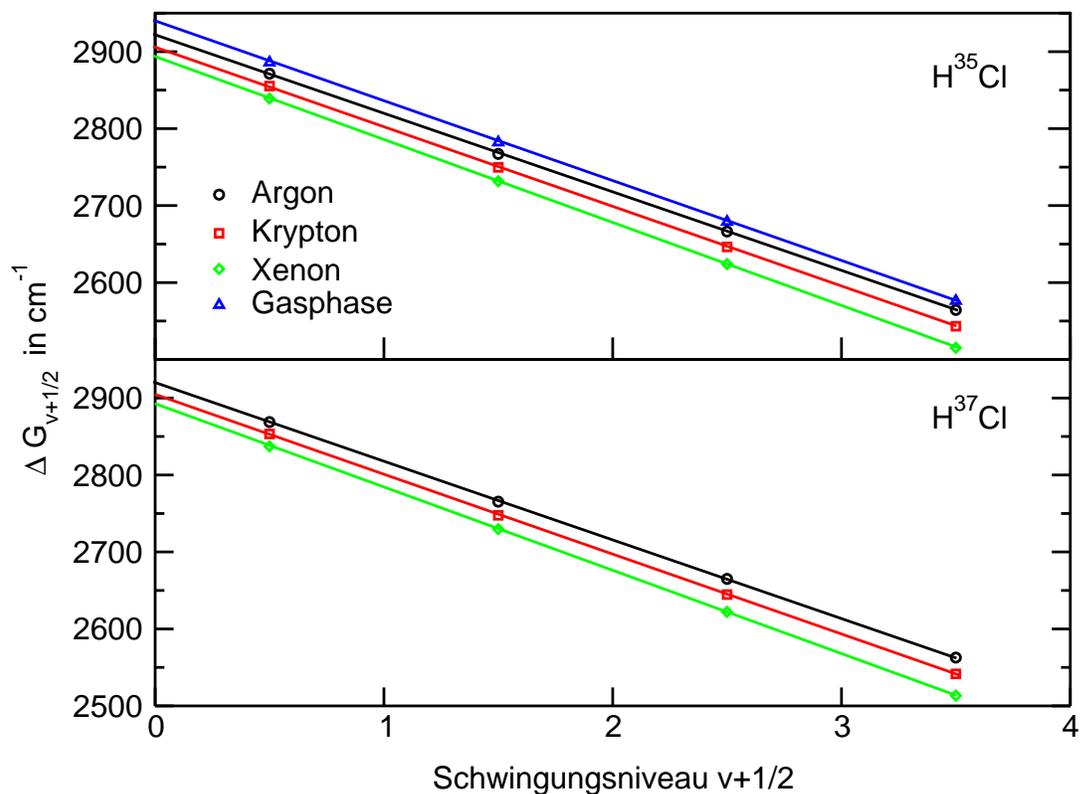


Abbildung 11.9: Birge-Spooner Darstellung der Differenzen der Schwingungsniveaus $\Delta G_{v+1/2}$ als Funktion von $v + 1/2$ des HCl-Moleküls in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton, Xenon und die dazugehörigen Gasphasenwerte.

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

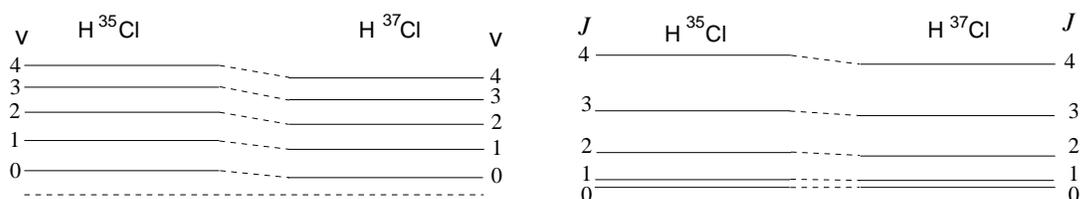


Abbildung 11.10: Die Lage der Vibrations- (linke Abbildung) und Rotationsniveaus (rechte Abbildung) für die beiden Isotope des HCl-Moleküls.

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 H³⁵Cl und H³⁷Cl, 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

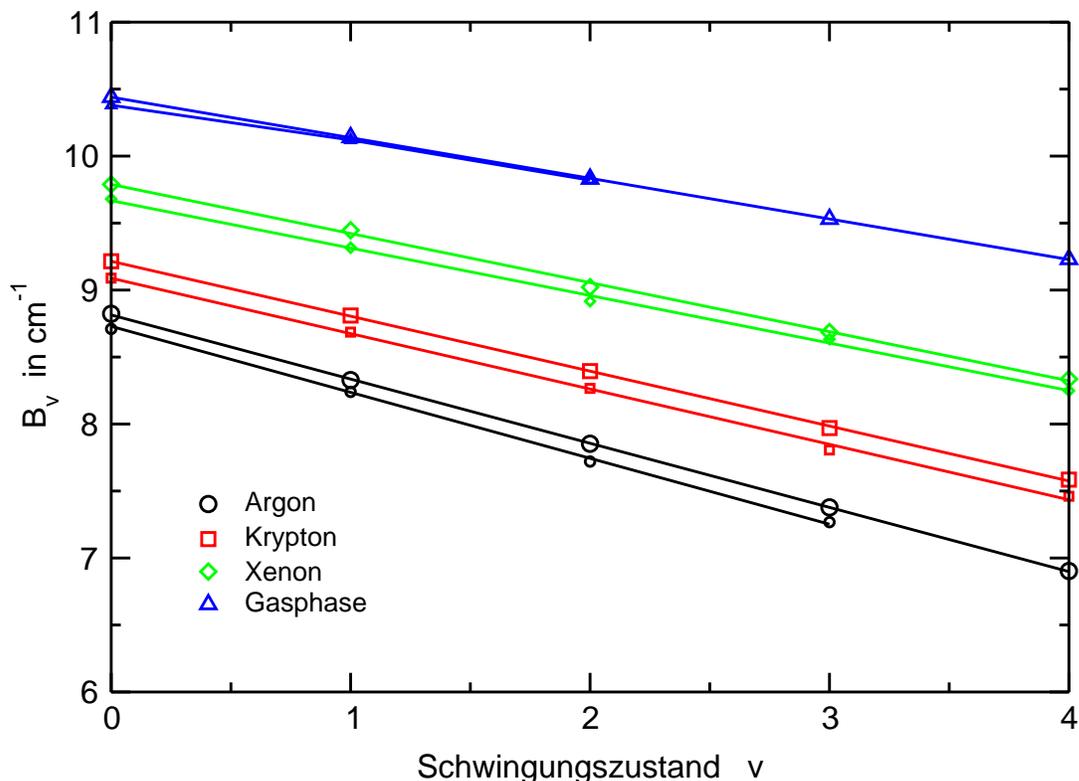


Abbildung 11.11: Graphische Darstellung der Werte der Rotationskonstanten B_v von HCl in der Gasphase und in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Die großen Symbole kennzeichnen die Werte der Rotationskonstanten für H^{35}Cl , die kleinen für H^{37}Cl . Die Gasphasenwerte wurden Herzberg [36]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

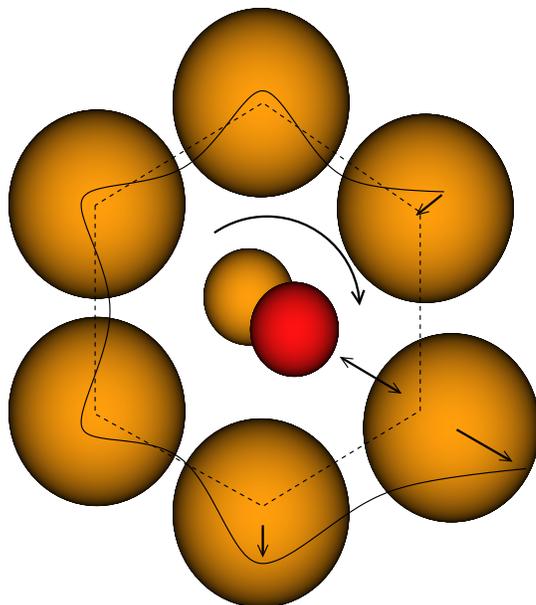


Abbildung 11.12: Die graphische Darstellung der Pseudorotation des CO-Moleküls in einem Argonkäfig nach [123]. Das gestrichelte Sechseck markiert die Gleichgewichtspositionen der Käfigatome ohne eingebautes CO-Molekül. Durch die Rotationsbewegung des CO werden die benachbarten Käfigatome den Pfeilen 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.

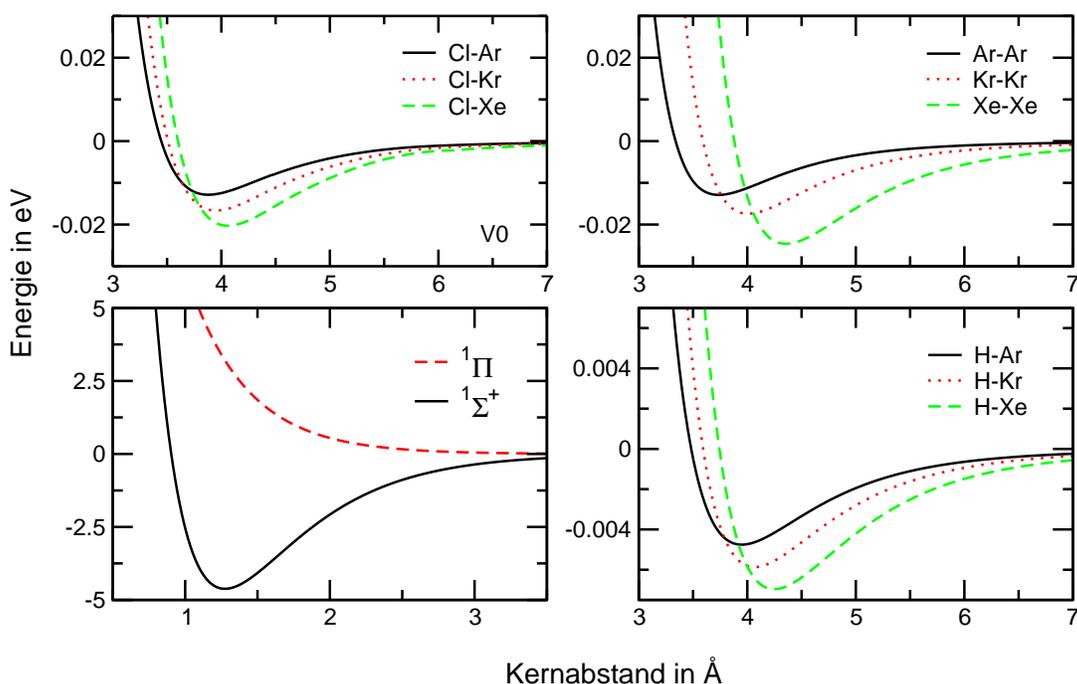


Abbildung 11.13: Die Potentiale (Edelgas-Cl-Wechselwirkung) nach Aquilanti [128, 129] und Toennies und Tang [113, 130] (H-Edelgas- und Edelgas-Edelgas-Wechselwirkung), welche zur DIM-Simulation benutzt wurden. Obere linke Abbildung: Chlor-Edelgas-Wechselwirkungspotentiale. Obere rechte Abbildung: Edelgas-Edelgas-Potentiale. 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

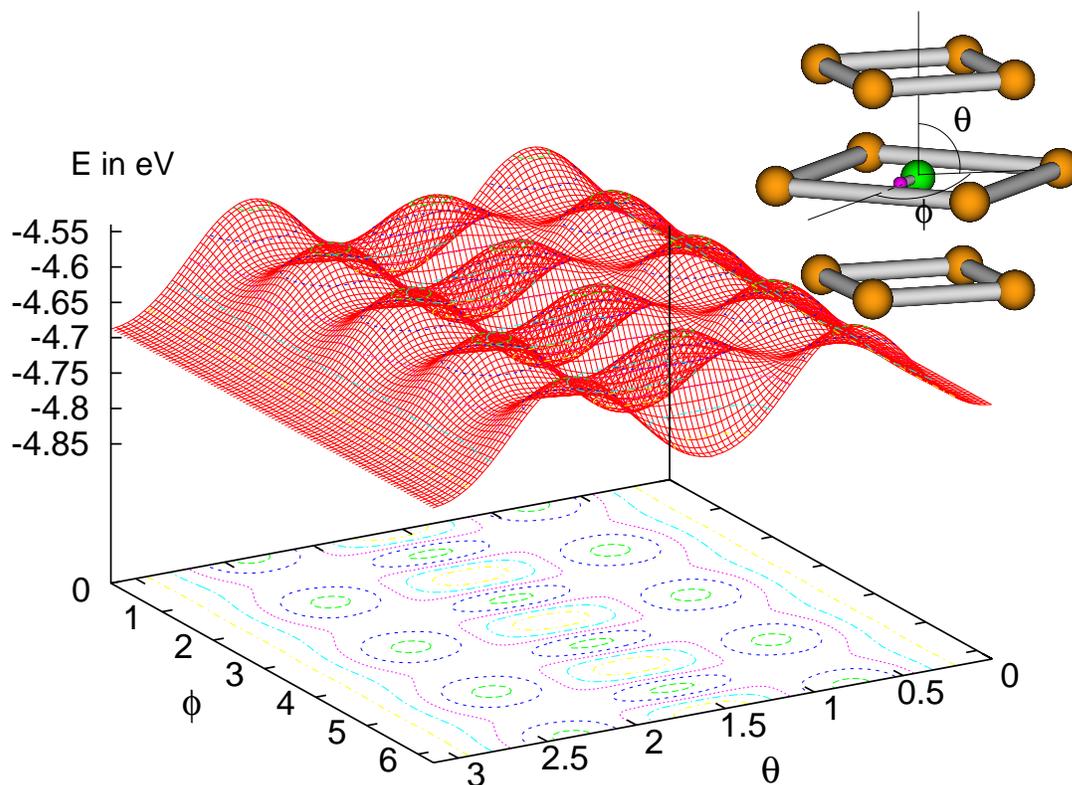


Abbildung 11.14: Die Potentialfläche eines HCl-Moleküls in den Polarkoordinaten θ und ϕ in einer Argonmatrix, berechnet mit der DIM-Näherung. Die kleine Grafik in der Ecke zeigt die Ausrichtung des HCl-Moleküls. Die Höhenlinien sind in einem Abstand von 0.03 eV aufgetragen.

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 $\nu = 1, 2$ 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.

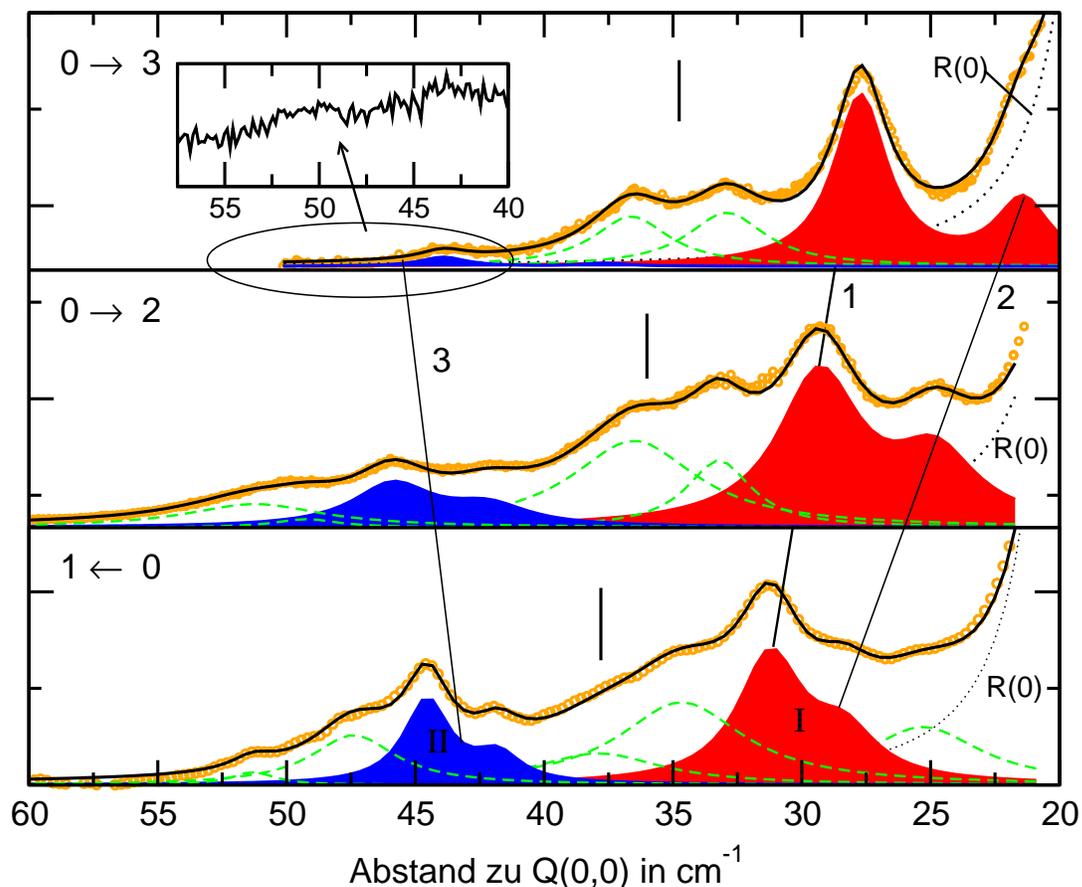


Abbildung 11.15: Der R(1)-Übergang von HCl in Xenonmatrizen für die Schwingungsübergänge $1 \leftarrow 0$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ (bei 13 K aufgenommen). Die Dotierungskonzentration (HCl:Xe) betrug 1:700. Die senkrechten Balken geben die Position des unaufgespaltenen R(1)-Übergangs, berechnet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

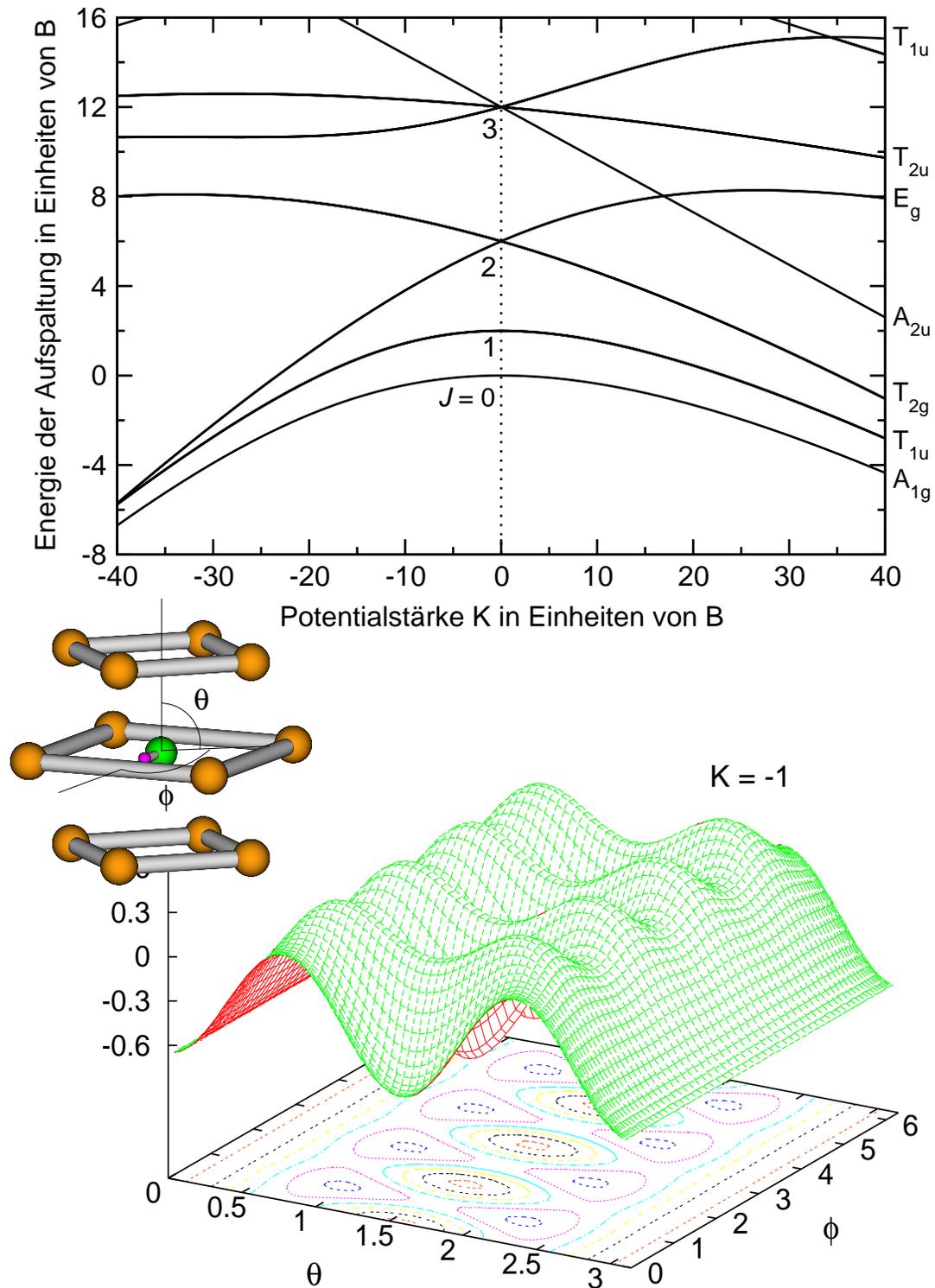


Abbildung 11.16: Obere Abbildung: Die Aufspaltung der Rotationszustände $J = 0, 1, 2$ und 3 eines linearen Moleküls in einem Feld oktaedrischer Symmetrie nach Devonshire [70]. Untere Abbildung: Das Aussehen des von Devonshire in seinen Rechnungen benutzten Potentials. Die kleine Grafik links veranschaulicht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

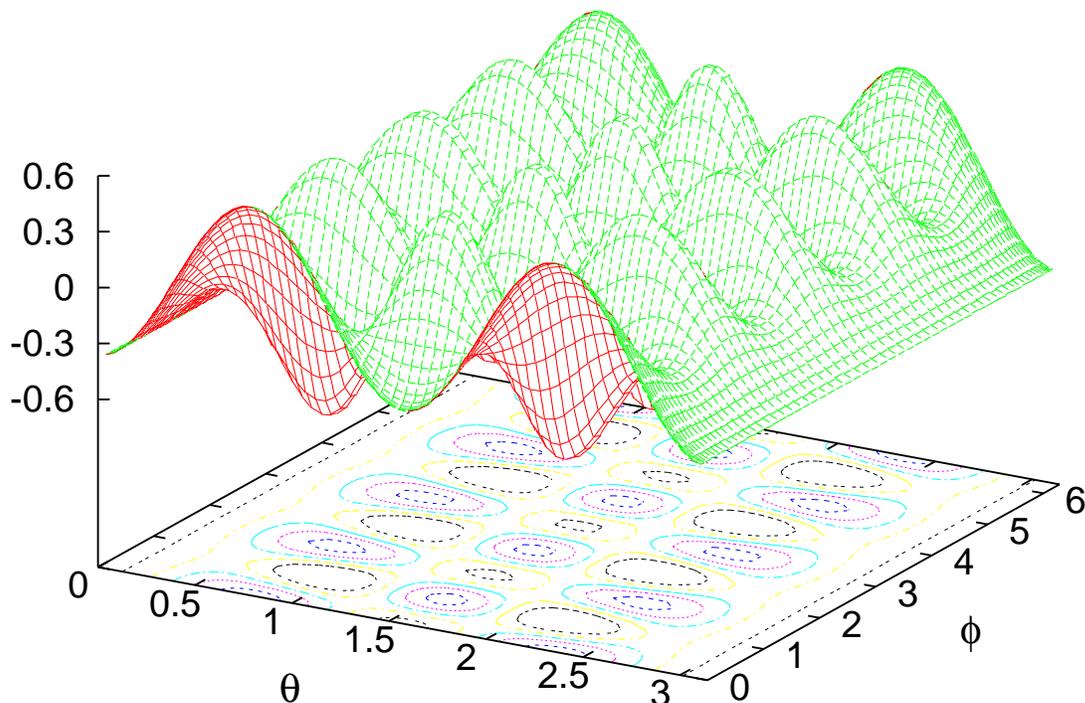


Abbildung 11.17: Das Aussehen des Potentials eines HCl-Moleküls in einer Edelgasumgebung entsprechend der Gleichung 11.14.

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

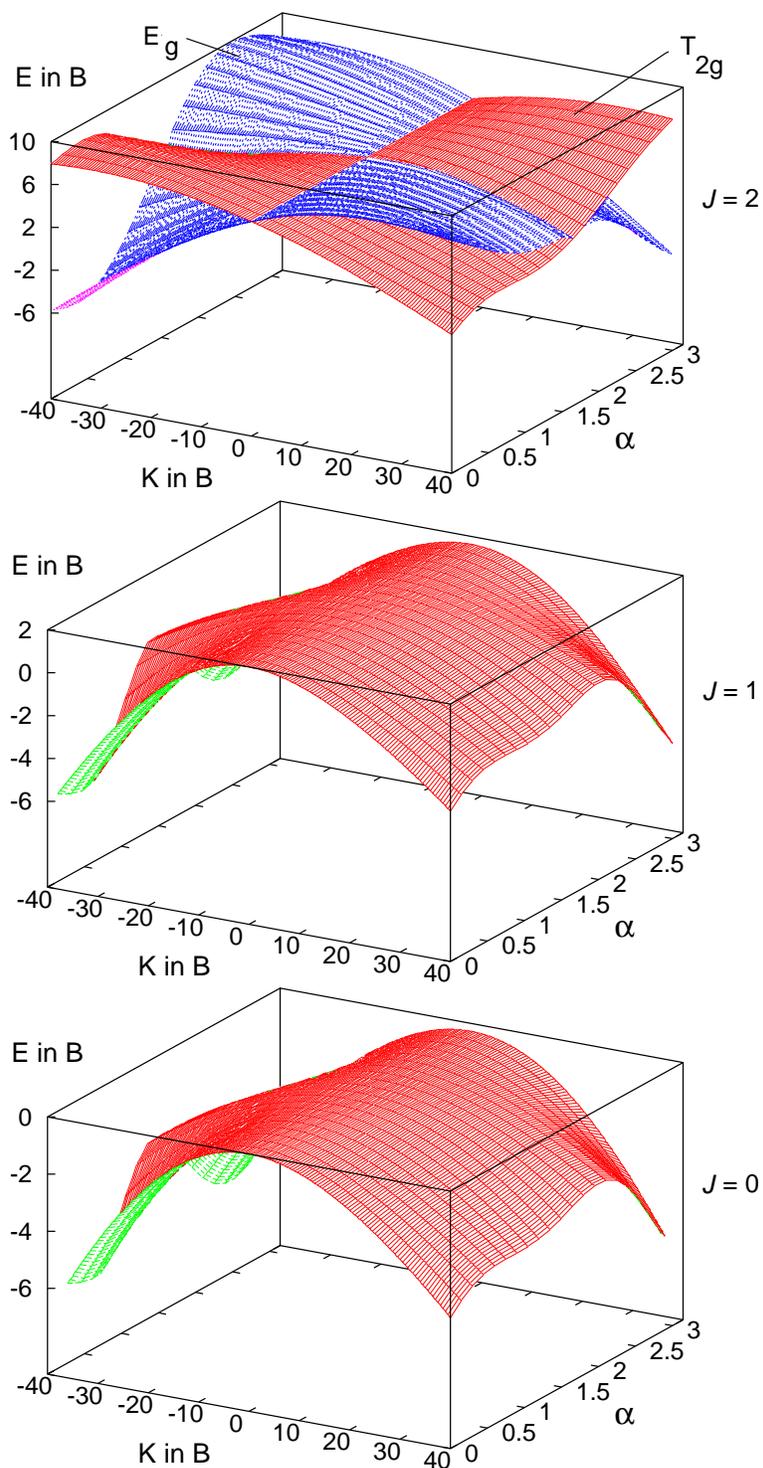


Abbildung 11.18: Die Aufspaltung der Rotationszustände $J=0, 1$ und 2 berechnet für ein Potential nach Gleichung 11.15. K gibt die Wechselwirkungsstärke in Einheiten von B der Rotationskonstante des Moleküls an. α ist der Koeffizient der Linearkombination von V_4 und V_6 .

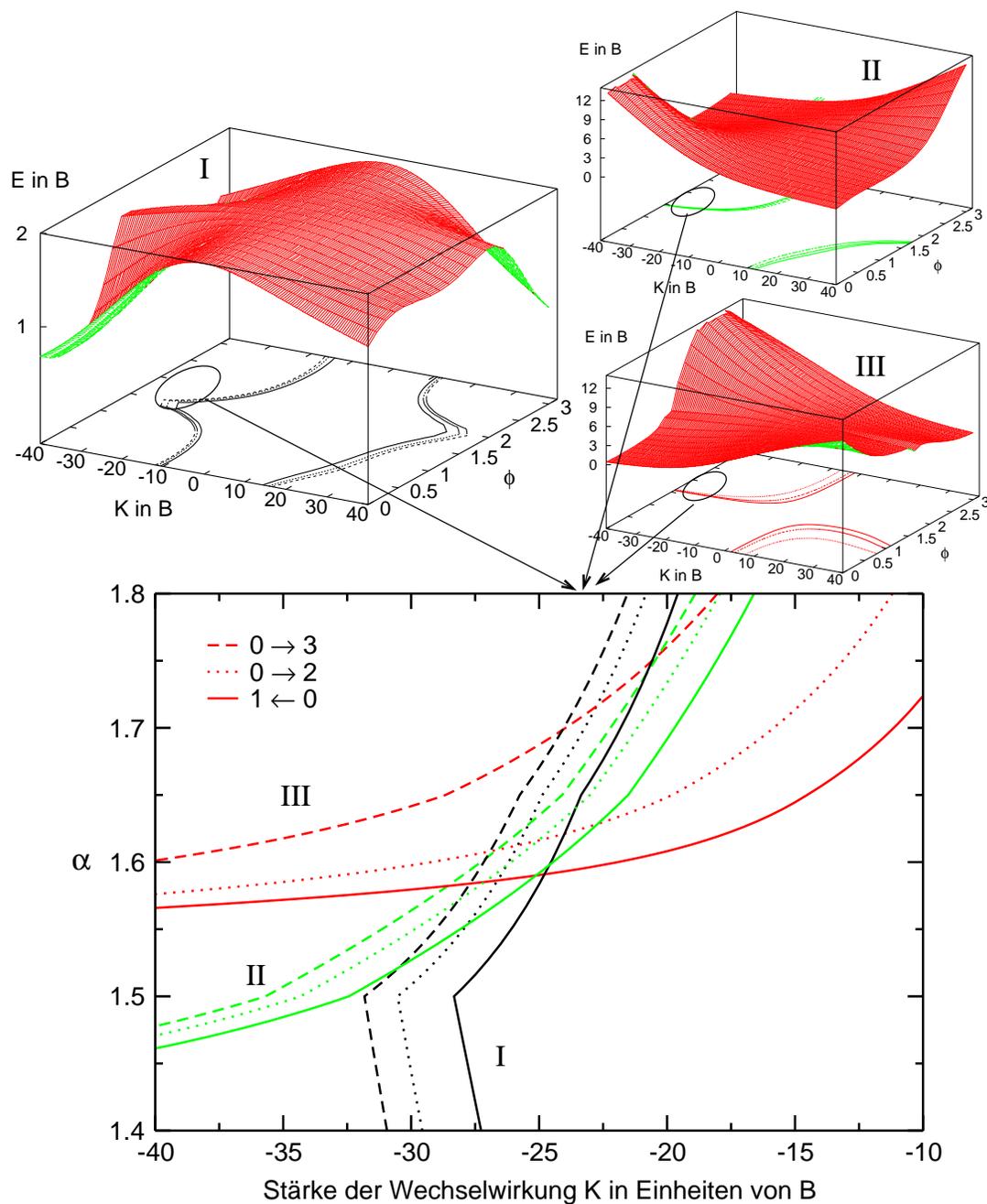


Abbildung 11.19: Differenzflächen, welche aus den in der Abbildung 11.18 gezeigten Flächen berechnet wurden. Die Differenzflächen geben die Abstände der Rotationsniveaus als Funktion des Wechselwirkungsparameters K und dem Linearkombinationskoeffizienten α aus der Gleichung 11.15 wieder. Abbildung I: $J=0 \rightarrow 1$ -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 $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$.

