

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 Matrixisolationsspektroskopie 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.

