

Teil V
Anhang

Anhang A

Modelle zur Beschreibung von Edelgasexzitonen

Ausgangspunkt für die meisten Rechnungen der Bandstruktur von Edelgaskristallen bzw. der daraus resultierenden exzitonenischen Anregungen ist die Einteilchen-Näherung mit Hartree-Fock-Formalismus. Diese beschreibt den Grundzustand d.h. das Valenzband durch

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \phi_0 | H^N | \phi_0 \rangle \\ &= 2 \sum \langle \psi_{v\mathbf{k}_i}(x_i) \left| \frac{p^2}{2m} + V(r) \right| \psi_{v\mathbf{k}_i}(x_i) \rangle \\ &+ \sum_{ij} \left\{ 2 \langle \psi_{v\mathbf{k}_i}^*(x_i) \psi_{v\mathbf{k}_j}^*(x_j) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{v\mathbf{k}_i}(x_i) \psi_{v\mathbf{k}_j}(x_j) \rangle \right. \\ &- \left. \langle \psi_{v\mathbf{k}_i}^*(x_i) \psi_{v\mathbf{k}_j}^*(x_j) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{v\mathbf{k}_j}(x_i) \psi_{v\mathbf{k}_i}(x_j) \rangle \right\} \\ &= 2 \sum_i E(\psi_{v\mathbf{k}_i}) \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

wobei

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{v\mathbf{k}_i}| \quad (\text{A.2})$$

die N-Teilchen Wellenfunktion ist, die sich als antisymmetrisches Produkt der Einteilchenfunktionen $\psi_{v\mathbf{k}_i}$ im Band v mit mit Impuls \mathbf{k}_i zusammensetzt. Angeregte Zustände werden in der Slaterdeterminante durch Ersetzen einer Valenzbandfunktion mit einer Leitungsbandfunktion, also durch

$$\phi_{cv}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_j) = c_{c\mathbf{k}'_j}^+ c_{v\mathbf{k}_i} \phi_0, \quad (\text{A.3})$$

wobei $c_{c\mathbf{k}'_j}^+$ im Leitungsband einen Zustand mit dem Wellenvektor \mathbf{k}'_j erzeugt und $c_{v\mathbf{k}_i}$ im Gegenzug einen Zustand im Valenzband mit Wellenvektor \mathbf{k}_i vernichtet,

dargestellt. Die Wellenfunktion des angeregten Zustands läßt sich dann als eine Linearkombination der Wellenfunktionen aus Gleichung A.3 darstellen. Da der angeregte Zustand als Kristalleigenzustand alle Wellenvektoren mit $\mathbf{K} = \mathbf{k}'_i - \mathbf{k}_i$ enthält, ist die neue Wellenfunktion eine Funktion von \mathbf{K} , also¹

$$\psi_{cv\mathbf{K}} = \sum_{c'v'} \sum_{\mathbf{k}} F_{c'v'\mathbf{K}} \phi_{c'v'}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{K}) \quad (\text{A.4})$$

Die angeregten Zustände, Eigenwerte und Eigenfunktionen mit demselben Wellenvektor \mathbf{K} lassen sich dann durch die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix nach [139] aus

$$\begin{aligned} \langle \phi_{cv}^*(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_j) | H^N | \phi_{cv}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_j) \rangle &= \delta_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j} \delta_{\mathbf{k}'_i, \mathbf{k}'_j} \{ E_0 + E_c(\mathbf{k}_j) - E_v(\mathbf{k}_i) \} \\ &+ \delta_{\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j, \mathbf{k}'_i - \mathbf{k}'_j} \left\{ 2 \left\langle \psi_{c\mathbf{k}'_i}^* \psi_{v\mathbf{k}_j}^* \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{v\mathbf{k}_i} \psi_{c\mathbf{k}'_j} \right\rangle \right. \\ &\left. - \left\langle \psi_{c\mathbf{k}'_i}^* \psi_{v\mathbf{k}_j}^* \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \psi_{c\mathbf{k}'_j} \psi_{v\mathbf{k}_i} \right\rangle \right\} \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

erhalten. Dieser Ausdruck enthält die Grundzustandsenergie E_0 sowie die Einteilchenenergien des Valenz- ($E_v(\mathbf{k}_i)$) und des Leitungsbandes ($E_c(\mathbf{k}_j)$). Der letzte Term stellt die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Valenzzustand $v(\mathbf{k}_i)$ und dem Leitungszustand $c(\mathbf{k}_i)$ dar. Das Bild eines Elektron-Loch-Paares, welches zur Beschreibung von Exzitonen in der Literatur oft benutzt wird, ist somit verständlich. Da diese Ergebnis aus einer Wellenfunktion gewonnen wurde, die sich von der des Grundzustandes unterscheidet, „sieht“ das angeregte Elektron nicht dasselbe Potential wie das Valenzelektron. Die Anregungsenergie $E_c(\mathbf{k}_j) - E_v(\mathbf{k}_i)$ wird daher um die Coulomb-Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem Valenzbandloch korrigiert. Natürlich ist diese Beschreibung nicht vollständig, da nur einfache Anregungszustände berücksichtigt wurden. Gleichung A.5 ist aber der wichtigste Ansatz aller weiteren Theorien, die nachfolgend vorgestellt werden. Ausgehend von Gleichung A.5, welche einen Satz linearer Gleichungen darstellt, lassen sich die Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktion A.4 durch Anwendung des Variationsprinzips zu

$$\begin{aligned} [E_0 + E_c(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - E_v(\mathbf{k})] F_{cv\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \\ \sum_{c'v'} \sum_{\mathbf{k}'} F_{c'v'\mathbf{K}}(k') \langle \psi_{c\mathbf{k}'+\mathbf{K}}^*(r_1) \psi_{v\mathbf{k}}^*(r_2) | \hat{V} | \psi_{c\mathbf{k}+\mathbf{K}}(r_1) \psi_{v\mathbf{k}'}(r_2) \rangle = 0 \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

mit

$$\hat{V} = \frac{1 - \hat{P}_{12}}{r_{12}}$$

¹Bei der Indizierung aller Einteilchenwellenfunktionen wurde wegen der Übersichtlichkeit auf den Spin verzichtet.

und dem Austauschoperator

$$\hat{P}_{12}\psi_{v\mathbf{k}_j}(r_1)\psi_{v\mathbf{k}_i}(r_2) = \psi_{v\mathbf{k}_j}(r_2)\psi_{v\mathbf{k}_i}(r_1)$$

bestimmen. Je nach der Stärke der Kopplung zwischen Elektron und Valenzbandloch, welche sich in dem Wechselwirkungsoperator \hat{V} ausdrückt, unterscheidet man die Fälle schwacher (Wannier-Mott (WM) Modell), starker (Frenkel Modell) und mittlerer Kopplung, wozu man vor allem die Edelgasexzitonen zählt.

A.1 Das Wannier-Mott Modell

Im Wannier-Mott Modell wird das Exziton als ein schwach wechselwirkendes Elektron-Loch-Paar, welches im Vergleich zur Gitterkonstante eine große Ausdehnung im Kristall besitzt, betrachtet. Dies entspricht einer einfachen Wechselwirkung von Punktladungen in einem dielektrischen Medium. Hierdurch kann in der Gleichung A.6 der Term $E_0 + E_c(\mathbf{k}_j + \mathbf{K}) - E_v(\mathbf{k}_i)$ durch die Größe $E_{gap} + \hbar^2 k^2 / 2\mu$ mit der effektiven Masse des Paares² $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ ersetzt werden. Des weiteren ist in diesem Modell die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch mittels einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zwischen Punktladungen beschrieben. Da sich zwischen dem Elektron und dem Loch noch weitere Elektronen befinden, deren Position sich durch die beiden Ladungen etwas verschiebt,³ ist die Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch nicht mehr durch ein reines $1/r$ Potential beschreibbar. Die Valenzelektronen bedingen hier eine Abschirmung des Wechselwirkungspotentials. Gleichung A.6 vereinfacht sich nach Einsetzen und Fouriertransformation zu (vergleiche [29]):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} - E \right] F(r) = 0 \quad (\text{A.7})$$

einer Gleichung ähnlich der Hamiltonfunktion des Wasserstoffatoms mit den Eigenwerten:

$$E_n = E_{gap} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{A.8})$$

und den Exzitonenradien:

$$r_n = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} n^2 \quad (\text{A.9})$$

Gleichung A.8 ist für die Beschreibung der ersten angeregten Zustände also von Exzitonen mit $n > 1$ in reinen oder dotierten Edelgasen sehr erfolgreich [29]. Das Versagen des Modells für $n = 1$ den ersten Exzitonenzustand wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in diesem Zustand der Exzitonradius r_1 so

²effective mass approximation = EMA

³Es findet eine Polarisation der Valenzelektronenhülle statt.

klein wird, daß die Ladungsverteilungen von Loch und Elektron einander durchdringen und man nicht mehr von der Wechselwirkung zwischen Punktladungen sprechen kann. Hierfür war die Entwicklung neuer Modelle notwendig.

A.2 Das Frenkel Modell

Sind Elektron und Loch nur über eine geringe Distanz getrennt, findet eine starke Kopplung zwischen den beiden Teilchen statt. Man wendet dann das Frenkel Modell an. Das geht davon aus, daß sich Elektron und Loch auf demselben Gitterplatz befinden. Die Bloch-Zustände aus Gleichung A.6 werden dann als Wannier-Funktionen vom Typ

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \times \mathbf{R}} a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (\text{A.10})$$

entwickelt. Diese müssen, dem Modell entsprechend, in der Einheitszelle lokalisiert sein und Eigenschaften atomarer Funktionen besitzen. Gleichung A.6 erhält damit folgende Form:

$$\begin{aligned} & [E_0 + E_c(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - E_v(\mathbf{k})] F_{c\nu\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \\ & + \sum_{c'v'} \sum_{\mathbf{k}'} F_{c'v'\mathbf{K}}(k') \frac{1}{N} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R})} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}'' - \mathbf{R}')} \\ & \times \langle a_c^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) a_v^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) | \hat{V} | a_c^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}'') a_v^*(\mathbf{r}_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Anschaulich beschrieben ist ein Frenkel-Exziton ein angeregtes Atom in einer Elementarzelle. Man geht also im Gegensatz zum Wannier-Mott-Modell von Anregungsenergien isolierter Atome statt von Bandenergien aus, wobei die Zustände in der Bandlücke durch die Matrixelemente des Coulomb- bzw. Austauschoperators \hat{V} in der Gleichung A.6 zustandekommen. Schmale, in der Nähe von atomaren Eigenzuständen liegende Exzitonenbänder lassen sich mit diesem Modell gut beschreiben. Die in diesem Modell benutzten lokalisierten Basisfunktionen haben ihre Berechtigung bei der Darstellung von Valenzzuständen; sie sind aber nur bedingt geeignet, die Eigenschaften von Leitungsbändern zu beschreiben, da sie die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht berücksichtigen. Die beschränkte Beschreibbarkeit von Exzitonenzuständen mit $n > 1$, die, wie bereits angedeutet, eine größere räumliche Ausdehnung besitzen, machen die Grenzen des Modells deutlich.

A.3 Modelle der mittleren Kopplung

Die für das erste Exziton mit $n = 1$ nach Gleichung A.6 berechnete Energie unterscheidet sich je nach System und Modell sehr stark (bis zu 1eV) von dem

experimentell ermittelten Wert. Es wurde daher versucht, solche Exzitonen, die durch keines der beiden Modelle gut beschrieben werden, durch Korrektur des Wannier- beziehungsweise Frenkel-Modells zu beschreiben. Man spricht hier von Systemen mittlerer Kopplung. Im Hinblick auf die zunehmende Komplexität der benutzten Näherungen werden diese im folgenden nur noch beschreibend eingeführt.

A.3.1 Das Modell von Hermanson und Phillips

Als erstes sind hier die Berechnungen von Hermanson und Phillips [140] zu nennen. Ausgangspunkt ihrer Überlegungen ist auch hier Gleichung A.11, die durch eine Anzahl von Näherungen, welche unter dem Begriff *central-cell-corrections*⁴ zusammengefaßt sind, modifiziert werden. Wichtigste Näherung ist, daß nur zwei Bänder berücksichtigt werden, damit die Matrixelemente, welche die Störpotentiale zwischen den verschiedenen Zuständen beschreiben, vernachlässigt werden können. Diese Vereinfachung⁵ wird durch die Einführung eines Pseudopotentials kompensiert, welches den kernnahen Anteil des Wechselwirkungspotentials durch ein kurzreichweitiges Potential ersetzt. Die Wechselwirkung wird also durch ein effektives Elektronen-Loch-Potential beschrieben, das sich aus einem attraktiven $-1/r$ Potential und einem repulsiven Pseudopotential zusammensetzt, das einen endlichen Wert in der Elementarzelle besitzt. Da bei kurzen Abständen die Matrixelemente des Störpotentials besonders groß sind, ist es erstaunlich, daß diese Vernachlässigung, welche auch Interbandmatrixelemente nicht berücksichtigt nicht zum vollständigen Versagen der Theorie führt. Nach [140] ist die Vernachlässigung gerechtfertigt, da es eine Transformation gibt, bei der die Core-Zustände orthogonal zu den Blochzuständen sind und damit getrennt betrachtet werden können. In einer Erweiterung des Modells [141] werden noch drei weitere Korrekturen - nämlich die räumliche Dispersion der dielektrischen Funktion, die Variation der effektiven Masse für große \mathbf{k} und die Anwendung der oben beschriebenen Pseudopotentialnäherung - eingeführt. Eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen spricht für eine gute Modellierung des Problems.

A.3.2 Das Modell von Altarelli, Bassani und Andreoni

Die Berechnungen von Altarelli, Bassani und Andreoni [142, 143] fußen auf der Annahme, daß Elektron und Loch in derselben Einheitszelle lokalisiert sind. Nach der Konstruktion von Wannierfunktionen nach Gleichung A.10 für Valenz-

⁴Im Hinblick auf das Versagen des Wannier-Bildes bei Exzitonenradien die kleiner als die Gitterkonstante sind.

⁵Das Störpotential ist aufgrund der $1/r$ -Abhängigkeit besonders bei kleinen Abständen groß.

und Leitungsband, wird das Exziton durch ein System gekoppelter Integralgleichungen dargestellt.⁶ Trotz der starken Vereinfachung durch die Beschränkung auf eine Einheitszelle ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für das $n = 1$ Doublett außerordentlich gut. Die relative Intensität der longitudinal-transversal-Aufspaltung wird korrekt vorherbestimmt.

A.3.3 Das Quantendefektmodell

Das Quantendefektmodell von Resca et al. [145, 146, 147] versucht erstmalig, die Edelgas-Exzitonenserien durch die Anwendung des aus der Atomphysik bekannten Konzepts des Quantendefekts vollständig zu beschreiben. Dabei wird Gleichung A.8 durch Gleichung A.12 ersetzt:

$$E_n = E_{gap} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 (n - \delta_n)^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{A.12})$$

δ_n steht für den Quantendefekt. Ein heuristisches Modellpotential, welches von der Quantenzahl n abhängt, wird gemäß

$$V_n(r) = \begin{cases} -C_n & \text{für } r \leq r_n \\ -\frac{e^2}{\epsilon r} & \text{für } r > r_n \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

gewählt. Hier ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, C_n eine das kurzreichweitige Core-Potential annähernde Konstante und r_0 der Trennradius, bei dem sich sphärischer Potentialtopf und Coulombpotential anschließen. Mittels dieses Potentials wird die Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms unter Verwendung der effektiven Masse des Exzitons durch Berechnung der logarithmischen Ableitungen der Wellenfunktionen bei $r = r_0$ gelöst. Unter Verwendung atomarer Parameter, wie der Anregungsenergien der Edelgase und Festkörpergrößen wie das magnetische Moment μ , die Dielektrizitätskonstante ϵ und die Energie der Bandlücke E_{gap} , läßt sich der Quantendefekt δ_n und damit die Energien sowie die relativen Intensitäten der Exzitonen berechnen. Bemerkenswert bei dieser Theorie ist, daß sie sowohl für Anregungen aus dem Valenz- als auch aus dem Core-Niveau bei reinen und dotierten Edelgasen gültig ist. Ein Nachteil dieses Modells ist, daß die zur Berechnung notwendigen Parameter μ , ϵ und E_{gap} erst experimentell ermittelt werden müssen. Dennoch konnte durch die Quantendefekttheorie ein wichtiger Beitrag zur Beschreibung von Exzitonenserien geleistet werden. Sie ist die einzige Theorie, welche sowohl die stark lokalisierten $n = 1$ Frenkel-Exzitonen als auch die weit ausgedehnten Wannier-Zustände einheitlich beschreiben kann. Der atomare Charakter von Wannier-Zuständen wird durch dieses Modell erstmals offensichtlich.

⁶Eine gute Darstellung findet sich in [144].

A.3.4 Das Modell von Gabriel und v. Grünberg

Eine der neusten theoretischen Annäherungen ist ein Modell, welches von Gabriel und v. Grünberg [148] entwickelt wurde. Es geht im Gegensatz zu den Ansätzen von Resca beziehungsweise Wannier nicht von der effektiven-Masse-Näherung (EMA) aus, sondern berechnet mithilfe des DIM-Ansatzes⁷ die Bandstruktur eines einfach positiv geladenen Edelgasclusters.⁸ Es wird ebenso wie im Quantendefektmodell ein Pseudopotential zur Beschreibung der kurzreichweitigen Elektron-Loch-Wechselwirkung in Kernnähe eingeführt, was die Beschreibung des $n = 1$ Zustandes in Argon deutlich verbessert. Das Potential

$$V_{e-hole}(r) = -\frac{e^2}{r} + \left[\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{er} \right] (1 - e^{-r/r_{SE}}) + 2E_{SE} \quad (\text{A.14})$$

entwickelt von Fowler[149] nach der Haken-Schottky Theorie für Polaronen[150], wobei r_{SE} verbunden ist mit der statischen Elektronen-Selbst-Energie E_{SE} nach der Born-Formel

$$E_{SE} := -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{e^2}{r_{SE}}, \quad (\text{A.15})$$

welche die klassische Polarisationsenergie einer Punktladung in einer sphärischen Kavität mit dem Radius r_{SE} angibt, berücksichtigt vor allem die Abhängigkeit der Polarisationsenergie von der kinetischen Energie des Elektron-Loch-Paares. Ansatz bei diesem Modell von v. Grünberg ist ebenfalls Gleichung A.5, bei der die angeregten Zustände nullter Ordnung durch Bloch-Zustände nach Gleichung A.10 beschrieben werden und bei der nur Einteilchenanregungen berücksichtigt werden. Das auf zwei Zustände beschränkte Modell aus Gleichung A.5 wird durch die Ausdehnung auf die sechs in Argon enthaltenen Valenzzustände mit Spin-Bahn-Kopplung erweitert, wobei die Valenzband-Wannier-Funktionen durch atomare p-Funktionen ersetzt werden. Schließlich wird noch bei dem Wechselwirkungsintegral $\langle V \rangle$ zwischen lokaler und nichtlokaler Wechselwirkung unterschieden, wobei die nichtlokalen Terme aufgrund ihres geringen Beitrages vernachlässigt werden. Symmetrieargumente ermöglichen es dann, die Komplexität der zu diagonalisierenden Matrix zu reduzieren. Die Ergebnisse der Rechnungen sind im Bild A.3.4 für Argon dargestellt und zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit dem gesamten experimentellen Exzitonenspektrum von Argon, was ohne weitere Fitparameter erreicht wurde. Entscheidend ist der Beitrag des Valenzbandes, welches in der Theorie von Phillips nicht berücksichtigt wird. Zudem zeigt sich auch, daß das $n = 1$ Exziton einen nicht zu vernachlässigenden Delokalisierungsbeitrag liefert, so daß die guten Ergebnisse von Bassani [29] wahrscheinlich auf die Kompensation dieser beiden Fehler beruhen.⁹

⁷Die **D**iatomics-**I**n-**M**olecules Näherung wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse benutzt. Eine gute Einführung in die Methode findet sich in [126].

⁸Die Gültigkeit dieser Näherung wurde durch die Variation der Clustergröße geprüft.

⁹Dieser Sachverhalt wird in der Arbeit von Rössler in [29] dargestellt.

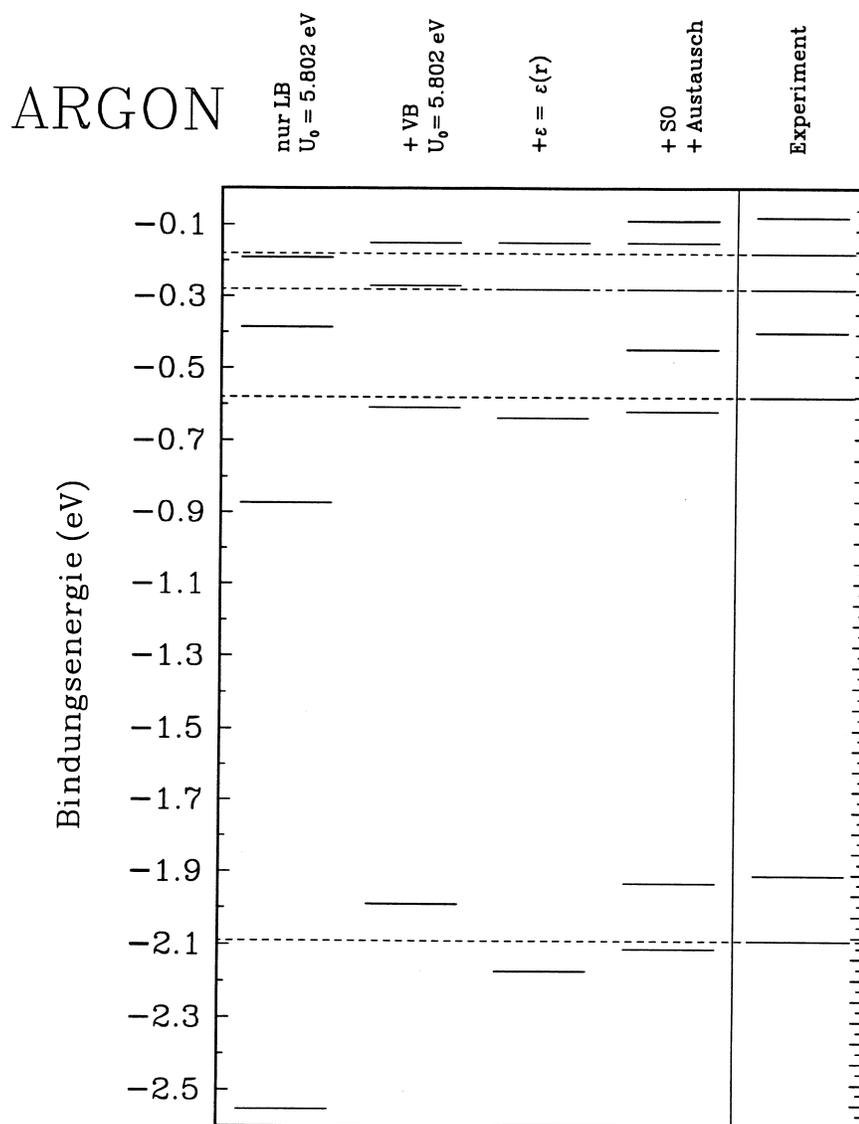


Abbildung A.1: Vergleich der experimentellen Argon-Exzitonen-Bindungsenergien (5. Spalte) mit den von v. Grünberg theoretisch ermittelten Werten (Spalten 1-4). Entnommen aus [148].

Anhang B

Analyse der Emissionsbandenstruktur zwischen 380 – 450 nm

Das Bandendoublett bei 395/418 nm, welches in dem mittleren Spektrum der Abbildung 9.1 (Seite 104) dargestellt ist, weist eine Ähnlichkeit mit dem in der Abbildung 4.6 (Seite 39) gezeigten Doublett bei 358/395 nm auf. Es ist deshalb naheliegend, diese bisher noch nicht charakterisierten Emissionen dem strahlenden Zerfall des binären Exziplexes XeCl zuzuordnen. Deshalb wurde der Versuch unternommen, die Struktur zwischen 380 und 450 nm durch zwei Gaussprofile anzupassen. Die Betrachtung einer Vielzahl von Spektren, die bei unterschiedlichem Dissoziationsgrad aufgenommen wurden ergab, daß die Struktur aus der Überlagerung von mindestens vier Banden besteht. Die Anpassung für zwei Spektren von unterschiedlichen Proben ist in der Abbildung B.1 dargestellt. Für die Zuordnung sind die Messungen in HCl/Xe/Argon-Matrizen hilfreich. In der kleinen unteren Grafik ist das Emissionsspektrum einer bestrahlten HCl/Xe/Argonmatrix eingefügt, das bei einer Anregungswellenlänge von 338 nm aufgenommen wurde. Im Abschnitt 4.4 wurde bereits diskutiert, daß die Banden I und II in diesem Spektrum von Apkarian und Fajardo dem strahlenden Zerfall von XeCl¹ zugeordnet wurden. In diesem Teil des Anhangs wird anhand detaillierter Studien gezeigt, daß die Emission von XeCl in Xenonmatrizen die hauptsächliche Ursache für das Bandenmultiplett zwischen 380 und 450 nm ist.

In beiden Spektren der Abbildung B.1 ist deutlich zu erkennen, daß den schmalen Banden I und II eine breite Emissionsbande IV überlagert ist.² Das Spektrum der HCl/Xe/Argonmatrix ist im langwelligen Flügel durch eine Emission (als Bande IV gekennzeichnet) ähnlicher Breite gekennzeichnet. Zur Identifizierung

¹Bande I: C → X-Emission, Bande II: C → A-Emission

²Um die in der Einführung benutzte Bezifferung beizubehalten, bleibt die Bande III dem Xe₂Cl-Exziplex vorbehalten.

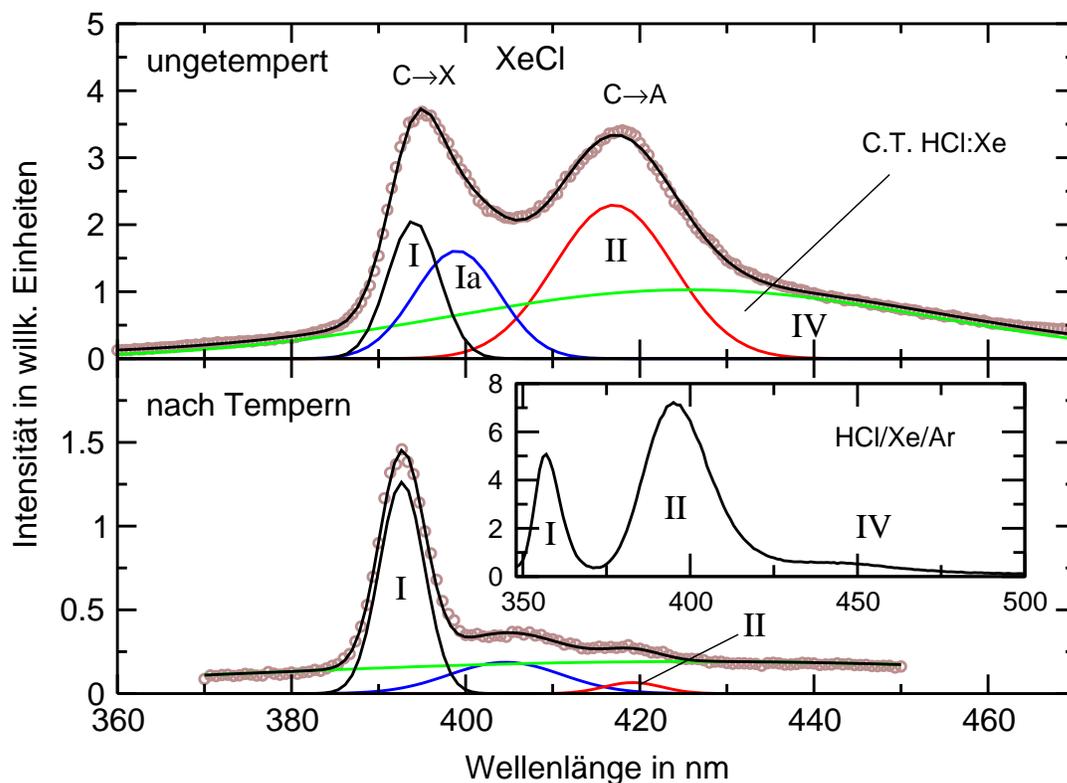


Abbildung B.1: Anpassung des experimentellen Emissionsspektrums (kleine Kreise) von XeCl in Xenon mit Hilfe von vier Gausfunktionen in einer getemperten (untere Abbildung) und einer ungetemperten (obere Abbildung) Matrix (HCl/Xe = 1:300). Die Banden I und II können dem strahlenden Zerfall von XeCl zugeschrieben werden. Bande III benennt, entsprechend Abschnitt 4.4, den strahlenden Zerfall von Xe₂Cl bei 562 nm. Die Bande IV wird dem Ladungstransferkomplex HCl:Xe zugeordnet. Bei der Bande Ia, die nur in ungetemperten Matrizen beobachtet wurde, war eine eindeutig Zuordnung nicht möglich.

tifikation der einzelnen Banden ist es hilfreich, deren Anregungsspektren zu vergleichen.

In der Abbildung B.2 werden die Anregungsspektren der beiden Emissionsbanden I und II von XeCl (untere Abbildung) mit den Anregungsspektren der breiten Emissionsbande IV bei 480 nm verglichen (obere Graphik). Sie unterscheiden sich deutlich im Bereich von 3000–3500 Å voneinander. Charakteristisch für die Anregungsspektren von XeCl ist die starke Bande bei 3380 Å, welche bereits von Apkarian der $B \leftarrow X$ -Absorption von XeCl zugeordnet wur-

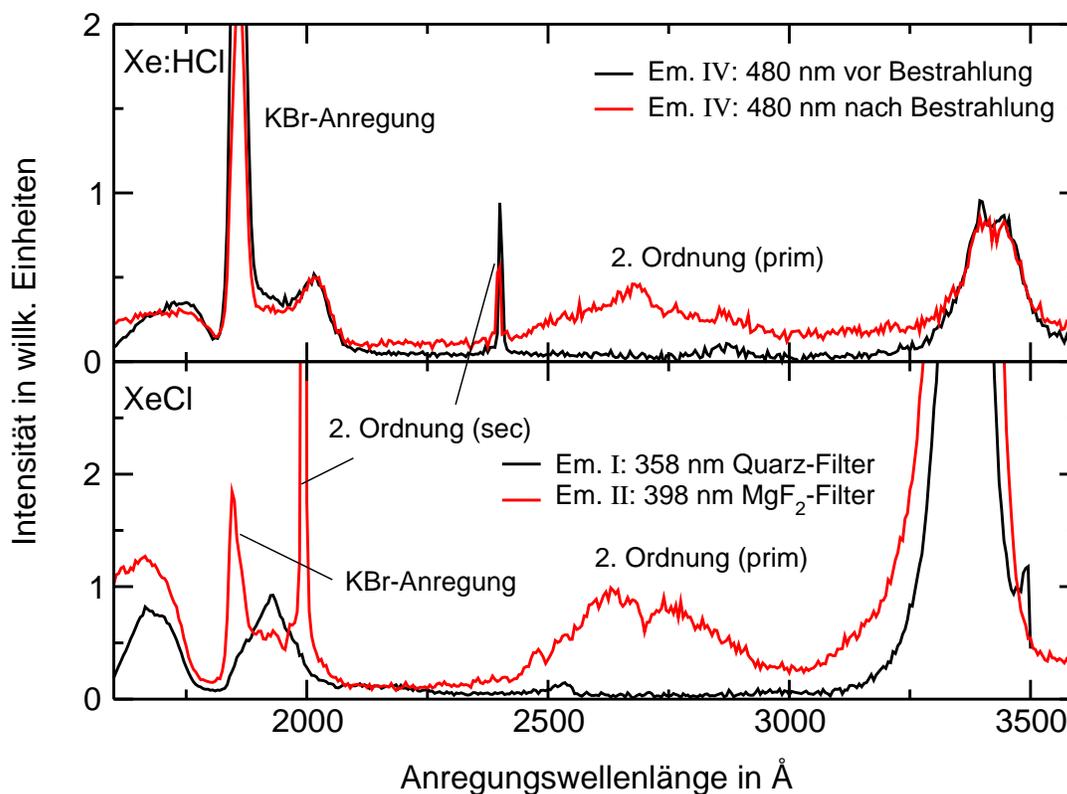


Abbildung B.2: Vergleich der Anregungsspektren von HCl:Xe (obere Abbildung) und XeCl (untere Abbildung) in einer HCl/Xe/Argonmatrix 5:1:1000. Die Anregungsspektren in der oberen Abbildung wurden bei 480 nm am Rande der bei 450 nm zentrierten Emissionsbande aufgenommen, damit diese keinen Beitrag der XeCl-Emission enthält. Der Quarz-Filter wurde zur Unterdrückung der zweiten Ordnung des Primärmonochromators im Bereich von 160 nm bis 320 nm eingesetzt.

de [16]. Unterhalb von 2000 Å zeigt sich dann eine in beiden Spektren ähnliche Absorptionsstruktur.³

Die Anregungsspektren der Emission bei 480 nm (obere Graphik in der Abbildung B.2) weisen dagegen eine Doppelbande bei 340/344 nm auf. Im kurzwelligen Spektralbereich beginnt die Absorption bei 208 nm und damit bei längeren Wellenlängen als in den Anregungsspektren von XeCl (200 nm). Die Dissoziation von HCl-Molekülen beeinflusst die Stärke der Emission IV nur wenig. Die beiden Spektren, welche vor und nach einem Dissoziationszyklus aufgenommen wurden, weisen fast keinen Unterschied in der Intensität auf.

³Die Unterschiede der beiden Spektren im Bereich von 200–160 nm werden durch die Anregung des KBr-Substrats (1850 Å), die Bande der zweiten Ordnung (≈ 2000 Å) und die konkurrierende Absorption der gebildeten Xe_nH-Spezies (vgl. Abbildung 9.2) hervorgerufen.

Hill und Apkarian [151] detektierten bei ihren Experimenten in mit Cl_2 und Xenon dotiertem flüssigen Argon eine Emission bei 470 nm, die sie dem strahlenden Zerfall eines angeregten $\text{Xe}:\text{Cl}_2(^3\Pi_u)$ -Komplexes zuordneten.

Es handelt sich hier um einen Komplex aus dem Edukt Cl_2 und einem Xenonatom. Die Anregungsspektren, die die Autoren von diesem Komplex aufgenommen haben, ähneln denjenigen in der oberen Grafik von Abbildung B.2.

Die Emissionsbanden bei 450 nm ($\text{HCl}/\text{Xe}/\text{Ar}$) und 418 nm (HCl/Xe) werden deshalb von dem Autor der vorliegenden Arbeit einem entsprechenden Komplex zwischen dem HCl -Molekül und einem Edelgasatom zugeschrieben. Dies konnte im System HCl/Xe dadurch untermauert werden, daß bei 420 nm bereits vor Belichtung und Dissoziation eine Emission beobachtet werden kann. Diese Feststellung wurde sowohl bei der Anregung mittels SR als auch durch Laser getroffen. Die Abbildung B.3 gibt die Entwicklung des Emissionssignals bei 420 nm

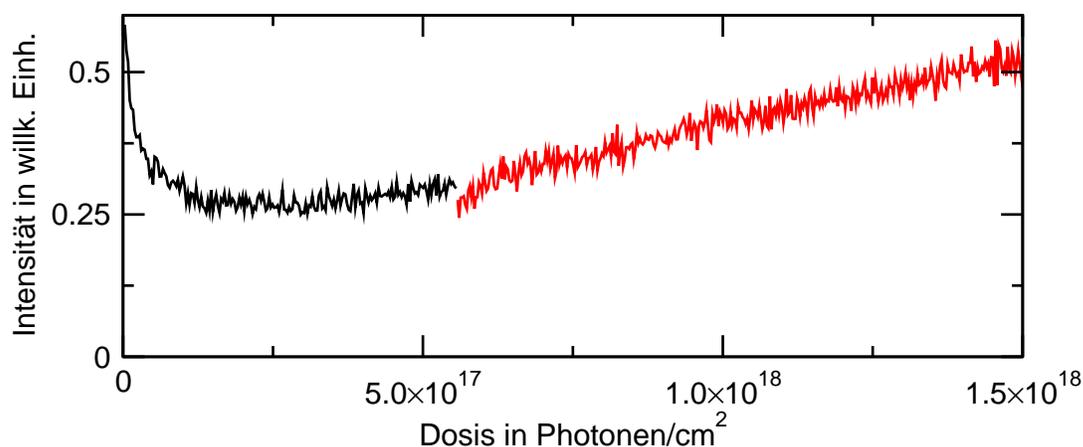


Abbildung B.3: Die Entwicklung des Emissionssignals bei 420 nm während des Dissoziationsvorgangs mit 180 nm. Die Dotierungskonzentration der Matrix betrug 1:700 HCl/Xenon .

während der Photodissoziation mit 180 nm wieder. Bereits zu Beginn der Belichtung kann ein starkes Emissionssignal beobachtet werden. Dieses nimmt im Verlauf der Bestrahlung zunächst ab und dann wieder zu. Dieses beobachtete Verhalten belegt, daß sich bei 420 nm die Emission sowohl aus dem Beitrag eines Eduktkomplexes, der vermutlich die Struktur $\text{HCl}:\text{Xe}$ (Bande IV) besitzt, als auch von dem des Dissoziationsproduktes XeCl (Bande II) zusammensetzt.

Für die Aufklärung des Photodissoziationsprozesses von entscheidender Bedeutung ist die Zunahme der Emission bei 420 nm, welche durch die Bildung des XeCl -Exziplekes hervorgerufen wird.

Wie bereits in dem Abschnitt 4.5 erläutert wurde, gehen Apkarian und Fajardo davon aus, daß bei der Photodissoziation von HCl in Xenonmatrizen der strahlende Zerfall von XeCl nicht zu beobachten sei. Nach deren Abschätzung

hat dieser im angeregten C-Zustand nur eine Lebensdauer < 18 ps, bevor er zu Xe_2Cl weiterreagiert. Diese Aussage widerspricht den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Resultaten.

Anhang C

Wellenlängenabhängigkeit der Fragmentproduktion

Durch den Photodissoziationsvorgang von HCl in den Matrizen Krypton und Xenon werden unterschiedliche Photoprodukte gebildet. Diese erlauben es, den Vorgang der Photodissoziation bezüglich der Verzweigung in unterschiedliche Dissoziationskanäle zu untersuchen. Deren Aufklärung ist auch für das Verständnis der von Gödderz [27] aufgenommenen Absorptionsspektren in der Abbildung 4.7 notwendig. In der Abbildung C.1 sind schematisch die beim Dissoziationsprozeß detektierten Photoprodukte zusammengestellt. Alle in der Grafik C.1 ge-

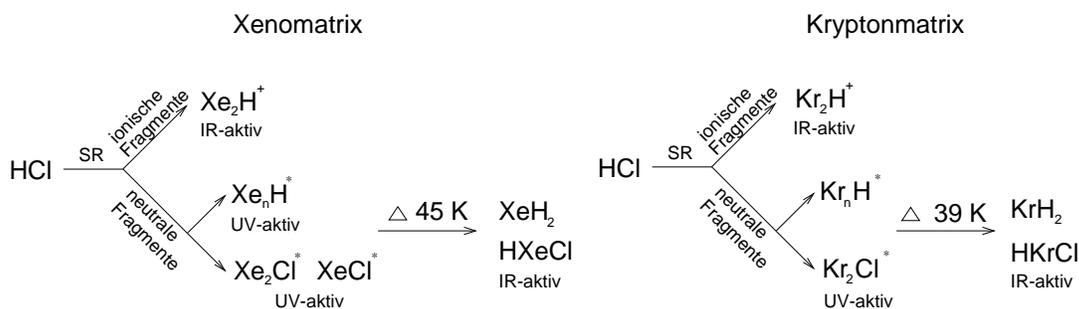


Abbildung C.1: Schematischer Verlauf der Fragmentproduktion bei der Photodissoziation von HCl in Xenon- (linke Abbildung) und Kryptonmatrizen (rechte Abbildung). Alle mit einem Stern gekennzeichneten Spezies sind Exziplexe, die nur einen gebundenen angeregten Zustand besitzen.

zeigten Reaktionsprodukte konnten mit Hilfe des experimentellen Aufbaus am 3m NIM2-Monochromator bei Bessy I (vgl. Kapitel 7) nachgewiesen werden. Entscheidend ist hierbei die Kombination von IR- und UV-Spektroskopie, welche einen direkten Edukt-Produkt-Vergleich ermöglicht. Besondere Bedeutung kommt dabei der Frage der Verwendbarkeit der Fluoreszenzsignale als Dissoziationsnachweis zu. Die Klärung dieses Sachverhalts ist für die Messungen zur gesteuerten Photodissoziation von großer Relevanz. Bei der Dissoziation von HCl

in Xenonmatrizen konnten zwei Emissionssignale von den Exziplekten XeCl und Xe_2Cl beobachtet werden. Das Tempern der bestrahlten Matrizen ermöglichte eine Kalibrierung dieser Signale untereinander. Im folgenden Abschnitt wird dies näher erläutert.

C.1 Beeinflussung der Produktfluoreszenzsignale durch das Tempern der Matrizen

Im Abschnitt 9.3 wurde bereits gezeigt, daß nach dem Tempern der bestrahlten Matrizen die Bildung der Verbindungen HKrCl , HXeCl , XeH_2 und XeD_2 beobachtet werden konnte. Die Mobilisierung der Wasserstofffragmente wird als Ursache der Bildung dieser Verbindungen angesehen [104]. Die Mobilität der Wasserstoffatome bei 45 K wird durch eine Reihe von Studien [152, 96] und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente bestätigt.

Die Mobilisierung der H-Fragmente bewirkt die Bildung der Spezies Xe_2H^+ und HXeCl und in geringem Maße auch die Rekombination der H- und Cl-Fragmente. Nach einer halbstündigen Erwärmung der bestrahlten Xenonmatrizen auf 45 K wurde eine geringfügige Rekombination des HCl -Edukts beobachtet. In den meisten Matrizen konnte eine leichte Zunahme der HCl -IR-Absorption zwischen 0 und 5.5 % der Gesamtmenge an dissoziierten HCl -Molekülen beobachtet werden. Auch die UV-Fluoreszenzsignale werden durch das Tempern der Matrizen beeinflusst. In der Abbildung C.2 ist das Aussehen der Emissionsbanden von XeCl und Xe_2Cl vor und nach einem halbstündigen Tempern der Matrix gezeigt. Die Intensität der XeCl -Emission (linke Graphik) ist nach dem Tempern deutlich geschwächt. Dagegen ist bei der Xe_2Cl -Emission, welche in der rechten Graphik gezeigt ist, ein Signalzuwachs in Verbindung mit der Verschiebung des Emissionsmaximums von 562 nach 558 nm zu sehen.

Durch die Erwärmung der Matrix erhalten auch die Cl-Atome eine gewisse Mobilität, die es ihnen erlaubt, ihre Position in der Matrix zu verändern.¹ In experimentellen [16] und theoretischen [58] Studien konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Cl-Atome, welche zur Xe_2Cl -Emission beitragen, sich auf einem Substitutionsplatz in dem fcc-Edelgaskristall befinden.² Die Cl-Atome, die zu der XeCl -Emission (linke Graphik in der Abbildung C.2) beitragen, sind nicht auf einem Substitutionsplatz isoliert. Dies wurde bereits in dem Abschnitt 9.5 diskutiert. Die unterschiedliche Positionierung der Cl-Atome, welche zur XeCl - und zu der Xe_2Cl -Emission beitragen, wird durch einen Vergleich der Anregungsspektren im Bereich der Absorption des Xenon-Exzitons offensichtlich. Diese Spektren sind in den Fenstern der Abbildung C.2 dargestellt. Die Absorption

¹Die Beweglichkeit der Cl-Atome ist jedoch wesentlich geringer als die der H-Atome.

²Die Anregung dieser Cl-Atome in den Xe_2Cl -Ladungstransferzustand bewirkt eine Verschiebung dieser Atome an den Käfigrand entsprechend der Abbildung 4.10 (Seite 49).

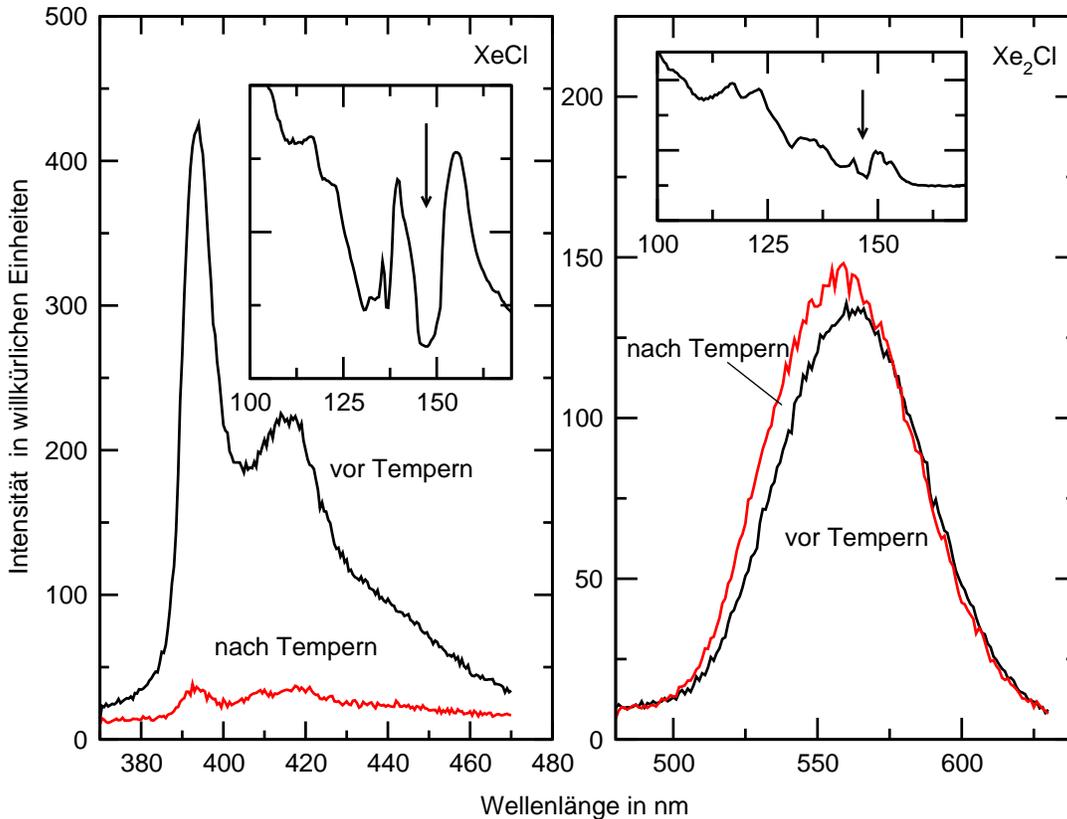


Abbildung C.2: Veränderung der beiden Cl-Emissionen vor und nach einem Tempervorgang. Die XeCl-Emissionsbanden (linke Graphik) wurden bei 155 nm angeregt; die Xe₂Cl-Emission in der rechten Graphik bei 355 nm. In den Fenstern sind die Anregungsspektren der beiden Emissionen im Bereich zwischen 100 und 160 nm dargestellt.

des Xenonexzitons äußert sich in dem XeCl-Anregungsspektrum als deutlicher Signaleinbruch bei 153 nm. Das Anregungsspektrum der Xe₂Cl-Emission zeigt dagegen in diesem Bereich (als Pfeil gekennzeichnet) keinen Einschnitt.

Die Xenon-Exzitonanregung, welche zur Bildung des Xe₂^{*}-Exzimers führt, ist mit einer Verkürzung des Xe–Xe-Abstandes verbunden. In dem angeregten 4²T-Zustand des Xe₂Cl-Exziplekes ist der Xe–Xe-Abstand nach den Rechnungen von George und Last [49] ebenfalls 28 % kürzer als der Nächste-Nachbar-Abstand im Kristall (vgl. Abschnitt 4.8). Unter Berücksichtigung dieses Sachverhaltes ist es naheliegend anzunehmen, daß die Bildung des Xe₂Cl-Exziplekes durch die Formierung des Xe₂^{*}-Exzimers begünstigt wird. Das Xe₂Cl-Anregungsspektrum wird deshalb durch die Absorption des Xenonexzitons nicht geschwächt. Der im Bereich des Xenonexzitons beobachtete Einschnitt im XeCl-Anregungsspektrum zeigt, daß die Absorption des Xenonexzitons in diesem Bereich viel stärker ist als die Absorption der Cl-Fragmente in den metastabilen Positionen. Weiterhin

belegt der Einschnitt, daß die Cl-Fragmente keine Energie von den Xenonexzitationen aufnehmen. Die Beobachtung des thermischen Ausbleichens der Emission in der linken Graphik bei gleichzeitiger Signalzunahme der Xe_2Cl -Emission, ist in Verbindung mit den unterschiedlichen Anregungsspektren der beiden Emissionsbanden als sicherer Hinweis für die unterschiedliche Positionierung von Cl-Atome in der Matrix zu sehen. Durch das Tempern gelangen die Cl-Atome in metastabilen Positionen auf einen Substitutionsplatz und können dort durch die Anregung mit Licht der Wellenlänge von 355 nm als Xe_2Cl -Exziplex nachgewiesen werden.

Bereits Kunz [55] beobachtete eine Blauverschiebung der Xe_2Cl -Emission nach dem Tempern von bestrahlten Cl_2 /Xenonmatrizen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, konnte jedoch von diesem Autor keine Intensitätszunahme registriert werden. Die Verschiebung des Maximums wurde von Kunz als ein Abbau der in Defekt- und Zwischengitterplätzen isolierten Cl-Fragmenten gedeutet.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen FTIR-Absorptionsspektren geben keinen Hinweis auf eine große Menge an Defektstrukturen in den mit 0.14 % HCl dotierten Xenonmatrizen, wodurch der Signalzuwachs (linke Graphik in der Abbildung C.2) ebenfalls erklärbar wäre.³ Messungen von Hill und Apkarian [151] zeigen, daß das Maximum Xe_2Cl -Emissionsbande in flüssigem Argon, dotiert mit Cl_2 und Xenon, sogar eine Blauverschiebung bis 550 nm erfahren kann. Die Blauverschiebung der Emission von Xe_2Cl ist, im Zusammenhang mit der Diskussion in Abschnitt 9.5, daher eher als eine durch den Tempervorgang initiierte Verdichtung der kristallinen Struktur des Xenonkristalls anzusehen.

Die Intensitätszunahme der Xe_2Cl -Emission wird in Abschnitt C.2.1 dazu benutzt werden, quantitativ die Menge an Cl-Atomen zu bestimmen, welche durch den Dissoziationsvorgang in eine instabile Einbauposition gelangen. Dies ermöglicht es erstmals, einen direkten Vergleich zwischen der Abnahme an Edukt und der Zunahme an Produktfluoreszenz durchzuführen.

Die thermische Behandlung der bestrahlten Kryptonmatrizen lieferte ein etwas anderes Verhalten. In der Abbildung C.3 sind einige Ergebnisse der Temperexperimente in Kryptonmatrizen dargestellt. Entsprechend der Xe_2Cl -Exziplex-Anregung in Xenonmatrizen kann in Kryptonmatrizen die Menge an Cl-Fragmenten durch deren Anregung in einen Kr_2Cl -Ladungstransferzustand nachgewiesen werden. In der rechten Grafik der Abbildung C.3 ist gezeigt, wie sich die Bande der Kr_2Cl -Emission infolge eines halbstündigen Temperzyklus verändert. Gegenüber den Experimenten in Xenonmatrizen konnte hier nur eine geringe Veränderung des Emissionsmaximums und der Linienbreite beob-

³Eine signifikante Anzahl von Defektstrukturen äußert sich beispielsweise in dem Auftreten eines Q-Zweiges im IR-Absorptionsspektrum. Eine solche Struktur trat in den mit 0.14 % HCl dotierten Xenonmatrizen nicht auf.

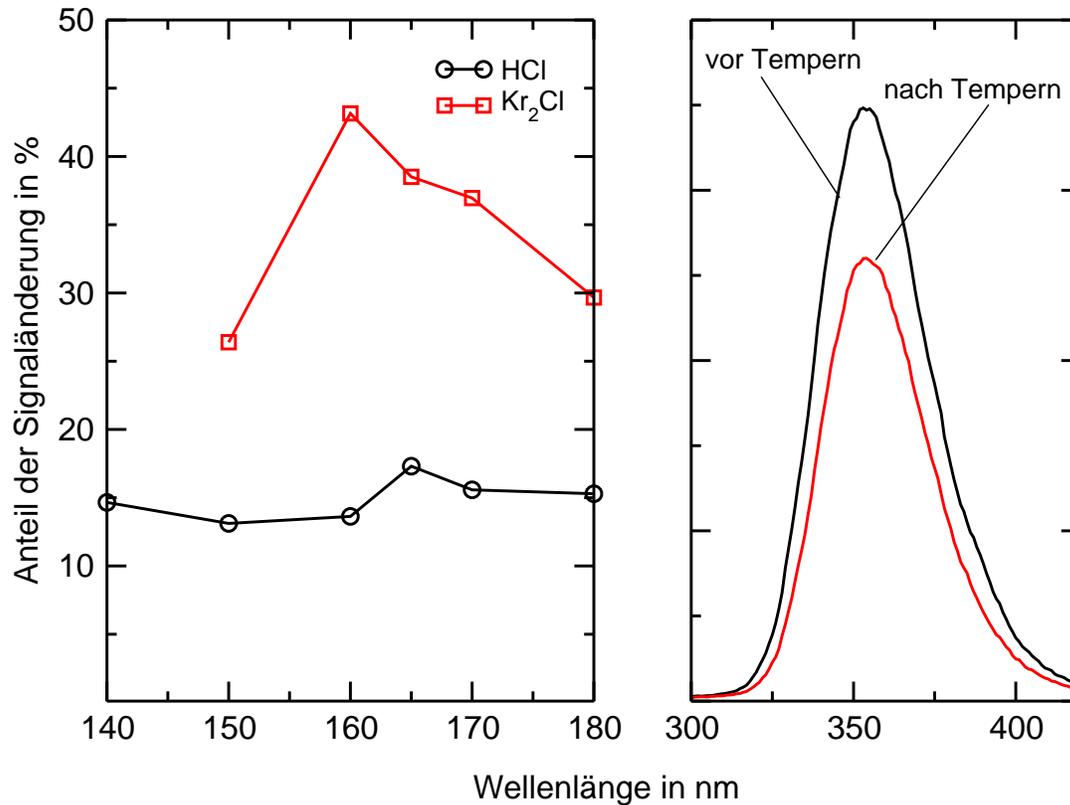


Abbildung C.3: Rechte Abbildung: Veränderung der Cl-Emissionen infolge des Temperns. Linke Abbildung: Vergleich der Rekombinationsrate von HCl in Kryptonmatrizen (Kreise), mit der Stärke des Signalverlusts der Kr₂Cl-Emission (Quadrate) infolge des Temperns (1/2 Stunde bei 39 K) der Matrizen.

achtet werden. Auffälligstes Merkmal ist die deutliche Abnahme der Intensität der Fluoreszenz. In der linken Graphik ist der Verlust der Signalintensität in Prozent des Signals vor dem Tempern (Kurve mit Quadratsymbolen) gezeigt. Zwischen 30 und 40 % der Intensität des Gesamtsignals gehen durch die thermische Behandlung der Matrizen verloren. Als Vergleich ist die aus den FTIR-Absorptionsspektren bestimmte Zunahme an HCl-Molekülen dargestellt (Kurve mit Kreissymbolen). Unabhängig von der benutzten Dissoziationswellenlänge rekombinieren etwa 15 % der dissoziierten HCl-Moleküle nach der Erwärmung. Creuzburg [96] konnte bei der Dissoziation von Kohlenwasserstoffen in Kryptonmatrizen eine ähnlich hohe Rekombinationswahrscheinlichkeit beobachten. Diese hohen Rekombinationswahrscheinlichkeit weist auf eine höhere Mobilität der Wasserstoffatome in Kryptonmatrizen im Vergleich zu den Ergebnissen in Xenonmatrizen hin. Es stellt sich jedoch die Frage, wie der hohe Signalverlust der Kr₂Cl-Emission im Vergleich zu der geringeren HCl-Rekombinationsrate erklärt werden kann. In dem Abschnitt 9.3 wurde bereits die Bildung der HKrCl-

Moleküle bei den unterschiedlichen Dissoziationswellenlängen diskutiert. Ein Vergleich von der Abbildung 9.8 mit der Abbildung C.3 zeigt jedoch, daß die Menge an gebildeten HKrCl-Molekülen und der Verlust an Cl-Atomen nicht proportional zueinander sind. Es müssen deshalb noch weitere Prozesse ablaufen, die den Verlust an Signalintensität der Kr₂Cl-Emission hervorrufen. Mögliche Erklärungen für den Verlust sind:

- Rekombination von 2 Cl-Fragmenten zu Cl₂
- Erzeugung von Chloridionen $\text{Cl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$
- Quenchen der Emission durch die Bildung weiterer Photoprodukte

In dem Abschnitt C.2.3 wird gezeigt, daß das Kr₂Cl-Signal bei Bestrahlungsdosen ab 2×10^{18} Photonen/cm² in die Sättigung geht. Es ist deshalb schwierig, in diesem Bereich einen quantitativen Vergleich durchzuführen. Der dritte Punkt ergibt sich damit als die naheliegendste Erklärung.

C.2 Quantitativer Vergleich zwischen Eduktabnahme und Produktzuwachs

Einen wichtigen Aspekt der Studien bei Bessy I stellte die Überprüfung der Aussagekraft der Fluoreszenzsignale der Photoprodukte dar. Im Abschnitt 9.1 wurde bereits diskutiert, daß die Xe_nH-Emission bei 255 nm nicht für einen quantitativen Nachweis geeignet ist. In den folgenden Abschnitten sollen die Ergebnisse für die Emissionen der Xe₂Cl- und Kr₂Cl-Exziplexe vorgestellt werden. Zu diesem Zweck wurde geprüft, ob das Ansprechverhalten dieser Fluoreszenznachweise von der HCl-Konzentration oder dem Dissoziationsgrad der Matrix abhängig ist. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Photodissoziation von HCl im Bereich von 200 – 140 nm in Krypton- und 200 – 160 nm in Xenonmatrizen.

C.2.1 Xenonmatrizen

In dem Anhang C.1 wurde bereits erläutert, daß durch die HCl-Dissoziation in Xenonmatrizen Cl-Atome in zwei unterschiedliche Einbaupositionen gebracht werden. Diese sind durch unterschiedliche Fluoreszenzsignale nachweisbar. Die Rechnungen von Last und Apkarian [58] sind ein starker Beweis dafür, daß die Emission bei 562 nm durch die Anregung der auf Substitutionsplätzen befindlichen Cl-Atome in den Xe₂Cl-Exziplelexzustand hervorgerufen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals detektierten Emissionsbanden bei 395/418 nm, welche nach dem Tempern nur noch eine sehr geringe Intensität aufwiesen, stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von Cl-Atomen, die sich auf metastabilen

Positionen im Kristallgitter befinden. Wie in dem vorherigen Abschnitt C.1 bereits gezeigt wurde, gelangen diese durch das Erwärmen der Matrix ebenfalls auf einen Substitutionsplatz. Nach dem Tempern der Matrix sollte deshalb die Menge an dissoziierten HCl-Molekülen der Menge an Cl-Atomen entsprechen, welche über die Xe₂Cl-Fluoreszenz nachgewiesen werden können. Es ist anzumerken, daß durch das Tempern der Xenonmatrizen auch ein Teil der H- und Cl-Fragmente wieder zu HCl rekombiniert. Die Analyse der FTIR-Signale ergab, daß unabhängig von der Dissoziationswellenlänge zwischen 0 und 5.5 % der Menge an dissoziierten Molekülen zurückgebildet wurden. Dieser Beitrag wurde bei der Auswertung der Daten ebenfalls berücksichtigt.

Die mit 170 und 180 nm bestrahlten Matrizen wurden nach der Beendigung der Dissoziation getempert, um das Verhältnis zwischen den in substitutionellen und metastabilen Positionen isolierten Cl-Atomen zu bestimmen. Bei der Photodissoziation mit Licht der Wellenlänge von 180 nm konnte nach dem Tempern ein Signalzuwachs von etwa 10 % auf Seiten der Xe₂Cl-Emission beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der HCl-Rekombinationsrate von 5.5 % ergibt sich, daß 85 % der sich gebildeten Cl-Fragmente auf einem Substitutionsplatz befinden. Bei der Photodissoziation mit einer Wellenlänge von 170 nm lag dieser Anteil bei etwa 86 %.⁴ Diese Ergebnisse wurden zur Kalibrierung der weiteren Messungen in den Graphen (I–VI) der Abbildung C.4 benutzt.⁵ Bevor auf die in der Abbildung C.4 vorgestellten Ergebnisse eingegangen wird, soll zunächst die Beobachtung diskutiert werden, daß die mit Hilfe der Temperexperimente gewonnene Kalibrierung des XeCl-Signals von der benutzten Dissoziationswellenlänge abhängt.

In dem Abschnitt 4.5 wurde erklärt, daß bei der HCl-Dissoziation nach dem Harpooning-Mechanismus die Dissoziation über den angeregten Zustand von XeCl abläuft. Dieser kann entweder strahlend unter Emission der Banden I und II zerfallen oder strahlungslos in den Xe₂Cl-Exziplekt übergehen.⁶ Die Fluoreszenz der Bande II entsteht somit zum Teil direkt während des Dissoziationsvorgangs. Ferner können mittels der SR-Strahlung auch die Cl-Atome, die in den metastabilen Gitterpositionen isoliert sind, angeregt werden. Eine Trennung dieser beiden Beiträge erweist sich somit als sehr kompliziert. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, eine Trennung zwischen diesen beiden Anregungsprozessen durchzuführen. Es ist weiterhin anzunehmen, daß der Anteil der beiden Beiträge von der benutzten Dissoziationswellenlänge abhängt. Deshalb gelang es nicht, für die XeCl-Emission eine wellenlängenunabhängige Kalibrierung durchzuführen. Die langwellige Xe₂Cl-Emission bei 562 nm wird nicht durch Prozesse dieser Art beeinflusst, wenn sie mit Licht der Wellenlänge von

⁴Diese Messung wurde bei 13 K durchgeführt. Eine Beeinflussung dieses Verhältnisses um 1–2 % durch die höhere Temperatur ist nicht auszuschließen.

⁵Aus technischen Gründen konnte bei der Dissoziation mit einer Wellenlänge von 160 nm kein Temperexperiment durchgeführt werden.

⁶Dieser zerfällt seinerseits strahlend durch Emission bei 562 nm.

355 nm angeregt wird. Deshalb kann die in den Messungen I und II (siehe Abbildung C.4) ermittelte Kalibrierung für die Xe_2Cl -Emission, zur Auswertung der Ergebnisse der Dissoziation bei 160 nm und für die Messungen mit DCl (siehe weiter unten) benutzt werden.

In der Grafik C.4 ist die Entwicklung der Edukt- und Produktsignale für die Dissoziation bei den drei repräsentativen Wellenlängen 180, 170 und 160 nm aufgetragen. In den linken Graphen der Abbildung C.4 ist HCl das Eduktmolekül. In den rechten Graphen werden Vergleichsmessungen mit DCl als Ausgangsmolekül gezeigt.⁷ Die mit Kreissymbolen versehenen Kurven in der Ab-

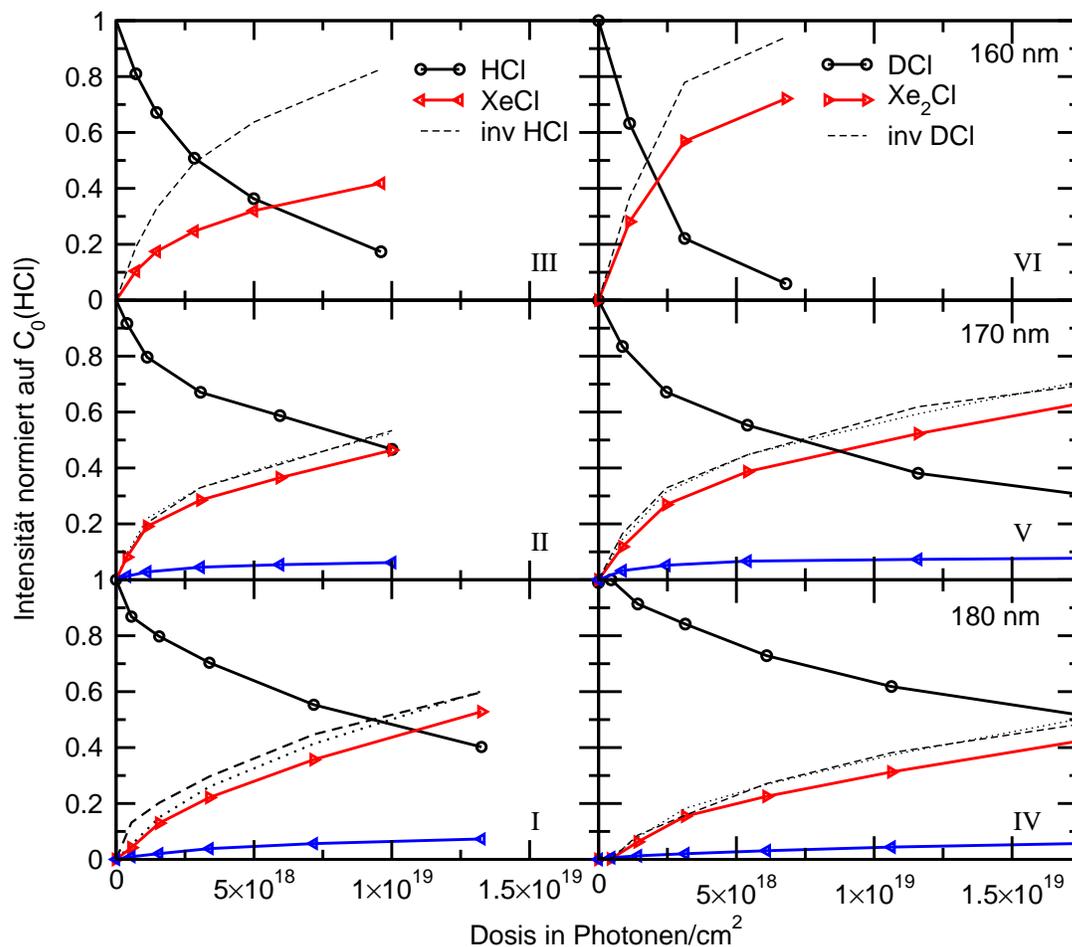


Abbildung C.4: Vergleich der Entwicklung der Cl-Emissionen bei der HCl- (linke Graphen) und DCl- (rechte Graphen) Dissoziation mit 160 nm (obere Grafiken), 170 nm (mittlere Grafiken) und 180 nm (untere Grafiken).

bildung C.4 kennzeichnen den Konzentrationsverlauf des Edukts (linke Gra-

⁷Durch ein 24-stündiges Passivieren der Mischkammer mit DCl ist es gelungen, Matrizen zu präparieren, deren HCl-Anteil unter 5% lag.

phen HCl, rechte Graphen DCl) als Funktion der Bestrahlungsdosis. Der Verlauf der Xe₂Cl-Emission wird durch die Kurven mit den nach rechts gerichteten Dreiecksymbolen beschrieben. Die Kurven mit den nach links gerichteten Dreiecksymbolen stellen den Verlauf der XeCl-Emission dar. Zur Kalibrierung der XeCl-Emission wurde angenommen, daß diese den $\approx 15\%$ igen-Zuwachs des Xe₂Cl-Signals ausmachen. Zum besseren Vergleich der Produktsignale mit dem Edukt wurde in den Graphen I und II ein aus der Xe₂Cl- und der XeCl-Emission zusammengesetztes Signal als gestrichelte Linie eingezeichnet. Aus der Eduktabnahme läßt sich direkt der theoretische Verlauf der Produktbildung berechnen. Dieser wurde als gestrichelte Kurve in die einzelnen Graphen eingetragen. Aus den Graphen I und II (Dissoziation bei 180 und 170 nm) geht hervor, daß nach einer entsprechenden Kalibrierung das durch die gepunktete Kurve beschriebene Gesamtfluoreszenzsignal direkt dem Verlauf der Produktbildung (gestrichelte Linie) folgt.

Der Anteil der Cl-Fragmente, welche durch den Dissoziationsvorgang auf einen metastabilen Platz gelangen, erhöht sich auf 50 % (gegenüber $\approx 15\%$ bei 180 und 170 nm) bei 160 nm. Diese drastische Veränderung des Verzweungsverhältnisses zwischen Cl-Atomen auf Substitutions- und Cl-Atomen auf metastabilen Plätzen wird bereits durch die Anregungsspektren in der Abbildung B.2 angedeutet. Bei der Diskussion der Ergebnisse im Abschnitt 10.4.1 wird auf diesen Sachverhalt näher eingegangen.

In den Graphen IV–VI sind die Ergebnisse der Dissoziation von DCl dargestellt. In dem Abschnitt 9.4 wurden bereits die Unterschiede der Dissoziation von HCl und DCl bei der Photodissoziation erläutert. Mittels der von Rao [115] angegebenen Werte für die Oszillatorstärke der IR-Absorption von HCl und DCl war es möglich, die bei den HCl-Messungen erhaltene Kalibrierung auch für die Messungen mit DCl dotierten Xenonmatrizen zu benutzen.⁸

In den Graphen IV und V ist das Ergebnis der Dissoziation von DCl in Xenonmatrizen bei 180 und 170 nm gezeigt. Ein dem HCl-Molekül entsprechendes Verhalten kann bei diesen Dissoziationswellenlängen beobachtet werden. 85 % der gebildeten Cl-Fragmente befinden sich nach dem Dissoziationsprozeß auf ihren ursprünglichen Substitutionsplätzen. Nur 15 % der Cl-Atome gelangen durch die Dissoziation in eine metastabile Gitterposition. Wird dagegen DCl mit 160 nm dissoziiert, so verringert sich dieser Anteil auf 75 %. Bei der Dissoziation von HCl mit SR-Licht der Wellenlänge 160 nm (Graph III) lag dieser Anteil mit 50 % deutlich tiefer. Die Substitution von H durch D verändert das Dissoziationsverhalten des Moleküls offensichtlich besonders bei hohen Dissoziationsenergien. Bei der Dissoziation von DCl bei 160 nm verbleiben mehr Cl-Fragmente auf dem Substitutionsplatz. Das Gewicht des leichteren Dissoziationsfrag-

⁸Das Buch von Rao gibt eine Zusammenfassung aller gemessenen Werte für die Oszillatorstärke des $v=0 \rightarrow v=1$ -Übergangs von HCl ($\approx 140 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$) und DCl ($66 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$) in der Gasphase an. Das Verhältnis dieser beiden Werte von ≈ 2.44 wurde zur Kalibrierung der Messungen mit DCl benutzt.

ments, welches den Käfig verläßt, hat demnach bei hohen Dissoziationsenergien auch auf die Positionierung des Cl-Atoms nach dem Dissoziationsvorgang einen Einfluß. Möglicherweise spielt hier die geringere Geschwindigkeit des schweren D-Atoms eine Rolle. Zur genaueren Klärung dieses Sachverhalts sind weitere Studien notwendig.

C.2.2 Einfluß der Konzentration auf die Xe_2Cl -Emission

Bei der Dissoziation von HCl in höher konzentrierten Matrizen wurde festgestellt, daß die Emission von Xe_2Cl bei zunehmenden Bestrahlungsdosen einer Sättigung entgegenstrebt. In dem folgenden Abschnitt soll auf diese Beobachtungen etwas genauer eingegangen werden.

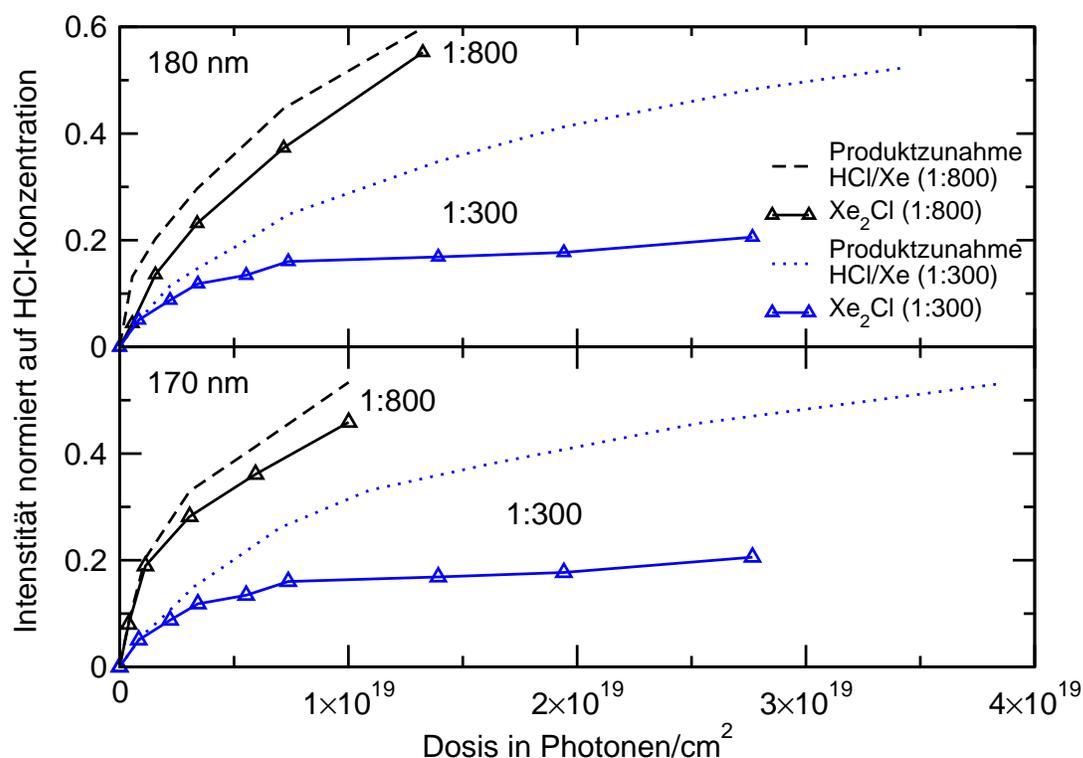


Abbildung C.5: Vergleich der Entwicklung der Xe_2Cl -Emission in den beiden unterschiedlich dotierten Matrizen bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 180 nm und 170 nm.

In der Abbildung C.5 sind einige Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Das Verhalten der Xe_2Cl -Produktsignale wird durch die mit Dreieckssymbolen versehenen Linien, bei zwei mit HCl unterschiedlich stark dotierten Xenonmatrizen (1:800 und 1:300), dargestellt. Die gepunkteten und gestrichelten Linien zeigen den aus der HCl-Abnahme berechneten Verlauf des theoretischen Produktzuwachses auf. Die Dissoziation wurde bei den Wellenlängen

von 170 nm und 180 nm durchgeführt. Die Kurven der weniger konzentrierten Matrizen (1:800) entsprechen denen der Graphen I und II der Abbildung C.4.

Die Fluoreszenzsignale der höher dotierten Xenonmatrizen (1:300) konnten jedoch nicht in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Weise kalibriert werden. Das deutlich erkennbare Sättigungsverhalten der Fluoreszenzsignale macht einen quantitativen Produkt-Edukt-Vergleich bei höheren Bestrahlungsdosen unmöglich. Es wurde deshalb versucht, durch eine Anpassung des Signalverlaufs bei geringen Bestrahlungsdosen die Signale in einer vergleichenden Weise darzustellen.

Die gewählte Darstellung belegt, daß das Ansprechverhalten des Emissionsignals von der Konzentration der Matrix abhängig ist. In der mit etwa 1:800 dotierten Matrix ist bei beiden Dissoziationswellenlängen der in der Abbildung C.4 vorgestellte lineare Zusammenhang zwischen Edukt und Produktsignal deutlich erkennbar. Demgegenüber ist in den konzentrierten Matrizen nur bei einem geringen HCl-Dissoziationsgrad ein solcher Edukt-Produkt-Zusammenhang feststellbar. Bei höheren Bestrahlungsdosen ist das Xe_2Cl -Signal in der Sättigung. Der aus den HCl-Absorptionsspektren berechenbare Produktzuwachs, welcher als gepunktete Linie eingetragen ist, weist darauf hin, daß auch bei Dosen $> 2 \times 10^{18}$ Photonen/cm² immer noch HCl dissoziiert wird. Dennoch zeigt die Xe_2Cl -Emission in diesem Bereich keinen Zuwachs. Es bieten sich zwei Erklärungen für das Auftreten dieses Sättigungsverhaltens an.

Dickgießer [90] konnte bei der Dissoziation von HCl in Kryptonmatrizen ein ähnliches Verhalten bei der Kr_2Cl -Fluoreszenz beobachten. Auch dort zeigte sich, daß nur bei geringen Strahlungsdosen die Fluoreszenzsignale den Verlauf der Produktabnahme gut beschreiben können. Ab einer Bestrahlungsdosis von 2×10^{18} Photonen/cm² weisen die Fluoreszenzsignale eine Abhängigkeit auf, die im Sinne einer Sättigung interpretiert wurde. Die Fluoreszenzsignale, welche bei der Bestrahlung der höher dotierten Xenonmatrizen aufgenommen wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten. Ab einer gewissen Konzentration von Cl-Fragmenten ist es nicht mehr möglich, die Bildung der Cl-Fragmente über die Fluoreszenz der Exziplekxanregung nachzuweisen. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß den Ergebnissen von Dickgießer entsprechend, die Sättigung durch die starke Absorption der Cl-Fragmente hervorgerufen wird. Die Plausibilität dieser Vermutung läßt sich durch eine einfache Abschätzung demonstrieren. Die HCl-Konzentration in den mit 1:300 dotierten Matrizen beträgt etwa 5.8×10^{19} Teilchen/cm³. Ab einem Dissoziationsgrad von 0.1 % (vgl. Abbildung C.5) ist ein Sättigungsverhalten erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die mittlere Cl-Konzentration in der Matrix etwa 5.8×10^{18} Teilchen/cm³. Von Apkarian und Fajardo wurde der Absorptionskoeffizient der Xe_2Cl -Anregung im Maximum (355 nm) zu 3×10^{-16} cm² abgeschätzt. Bei einem Dissoziationsgrad von 0.1 % beträgt demnach die Eindringtiefe der Nachweisstrahlung im Maxi-

mum der Anregung bei 355 nm ⁹ nach Gleichung 10.8, $5.8\text{ }\mu\text{m}$. Im Vergleich zu der Dicke der Matrix von $9\text{ }\mu\text{m}$ erkennt man, daß die hohe Absorptionsstärke des Übergangs durchaus eine Erklärung für das beobachtete Sättigungsverhalten des Signals bietet.

Die Untersuchungen von Dickgießer [90] ergaben überdies, daß bei der Dissoziation von HCl-Dimeren in Kryptonmatrizen eine umfangreiche Produktchemie abläuft. Die gebildeten Photoprodukte sind mitunter auch in der Lage, die Xe_2Cl -Emission zu quenchen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe der Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erstmals gezeigt werden kann, daß durch die Dissoziation des HCl-Moleküls Cl-Fragmente in zwei unterschiedlichen Einbaupositionen des Xenonkristalls zurückbleiben. Ein quantitativer Dissoziationsnachweis über die Fluoreszenz der Produkt-Exziplexe ist nur dann möglich, wenn man sowohl die Fluoreszenz der Cl-Atome in den metastabilen als auch in den stabilen Einbaupositionen berücksichtigt. Bei höherer HCl-Dotierungskonzentration ist die Fluoreszenzemission als Dissoziationsnachweis nur bei einem geringem HCl-Dissoziationsgrad geeignet.

C.2.3 Kryptonmatrizen

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Xenonmatrizen trat bei der Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen nur eine einzige Emissionsbande bei 370 nm auf, die von der Anregung der gebildeten Cl-Atome in den Kr_2Cl -Exziplextzustand stammt (vgl. Abbildung C.3). Entsprechend zu den Studien in Xenonmatrizen wurde deshalb geprüft, ob dieses Fluoreszenzsignal geeignet ist, die Photodissoziation von HCl in Kryptonmatrizen quantitativ zu erfassen. In dem folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt und diskutiert.

Das Fluoreszenzsignal bei 370 nm wurde in zwei unterschiedlichen Weisen aufgenommen. Zum einen konnte direkt während der Bestrahlung der Matrizen die Stärke der Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 370 nm aufgezeichnet werden. Ein Teil des zur Dissoziation eingestrahltten Lichtes regt somit die erzeugten Cl-Fragmente unmittelbar nach deren Bildung an. Deshalb kann während des Dissoziationsvorgangs direkt die Stärke der Kr_2Cl -Emission aufgenommen werden. Diese Art des Nachweises besitzt jedoch einen großen Nachteil. Entsprechend dem im Kapitel 10 gezeigten Anregungsspektrum 10.1 variiert die Effizienz der Anregung der gebildeten Cl-Atome in dem Kr_2Cl -Exziplex-Zustand mit der eingesetzten Anregungswellenlänge. Deshalb ist es schwierig, die Signale, welche bei den unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen wurden, quantitativ miteinander zu vergleichen.

⁹Diese Wellenlänge wurde experimentell auch zum Nachweis benutzt.

Dieses Problem kann durch die zweite Nachweismethode umgangen werden.¹⁰ Nach jedem Bestrahlungszyklus wird die Intensität der Kr_2Cl -Fluoreszenz durch die Anregung der Cl-Fragmente bei 222 nm¹¹ aufgenommen. In der Abbildung C.6 ist für einige ausgewählte Wellenlängen das Verhalten der beiden Signale während des Dissoziationsvorgangs aufgezeigt. Entsprechend der Ab-

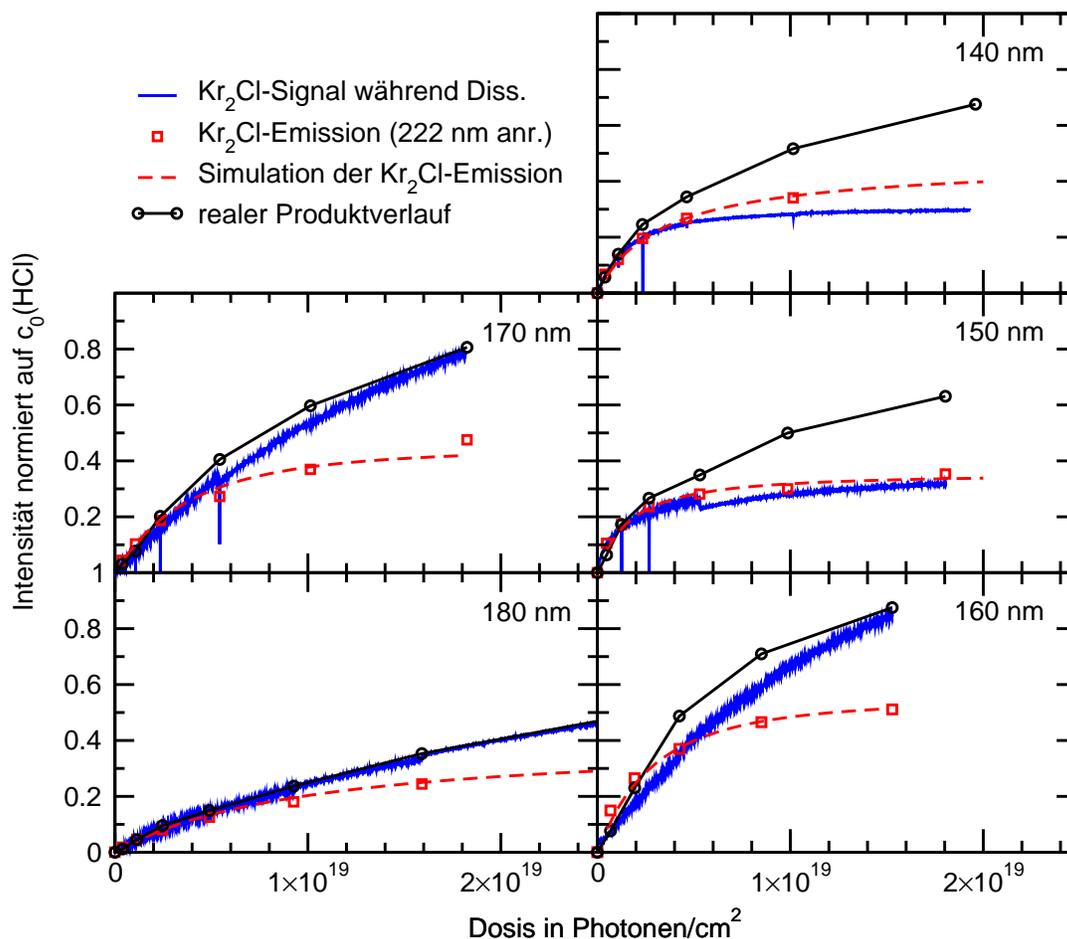


Abbildung C.6: Vergleich der Entwicklung der Cl-Emissionen bei unterschiedlichen Dissoziationswellenlängen. Die mit den Kreissymbolen versehenen Kurven markieren jeweils den tatsächlichen Verlauf des Produktzuwachses. Dieser wurde aus den FTIR-Absorptionsspektren gewonnen. Die mit Rauschen behaftete Linie markiert den Verlauf des Kr_2Cl -Signals, das während des Dissoziationsvorgangs aufgezeichnet wurde. Die Quadratsymbole geben die Stärke der Fluoreszenz von Kr_2Cl durch Anregung bei 222 nm an. Die gestrichelte Linie ist das Ergebnis einer Simulation dieses Signals. Die Kalibrierung der Signale ist im Text beschrieben.

¹⁰Diese Nachweismethode wurde hauptsächlich bei den Studien in Xenonmatrizen verwendet.

¹¹Das Maximum der Kr_2Cl -Anregung, wie man anhand der Abbildung 10.1 erkennen kann.

bildung C.4 wurde aus der Abnahme des Edukts der Verlauf der Produktbildung berechnet. Die mit den Kreissymbolen versehenen Kurven in der Abbildung C.6 zeigen den berechneten Verlauf der Produktbildung an. Das Kr_2Cl -Emissionssignal, welches während des Dissoziationsvorgangs aufgezeichnet wurde, wird durch die mit einem Rauschen behafteten Kurven dargestellt. Die Stärke der Kr_2Cl -Fluoreszenz, die bei Anregung der Probe mit 222 nm nach einem Bestrahlungszyklus gemessen wurde, ist durch die Quadratsymbole angegeben.

Im folgenden soll zunächst das Verhalten der durch die Quadratsymbole dargestellten Meßpunkte diskutiert werden. Bei der Dissoziation von HCl in Xenonmatrizen (vgl. Anhang C.2.2), mit einer höheren Dotierungskonzentration (1:300), konnte bereits bei den Xe_2Cl -Fluoreszenzsignalen ein Verlauf beobachtet werden, der dem der Kr_2Cl -Signale (Quadratsymbole) in der Abbildung C.6 entspricht. Im Anfangsbereich folgt das Fluoreszenzsignal dem Produktverlauf; wohingegen bei hohen Bestrahlungsdosen das Fluoreszenzsignal einen zu geringen Zuwachs anzeigt. Als Erklärung dieses Verhaltens wurde die Sättigung der Absorption, welche durch die hohe Oszillatorstärke der Anregung hervorgerufen wird, diskutiert. Es liegt die Vermutung nahe, daß das Kr_2Cl -Fluoreszenzsignal ebenfalls durch eine Sättigung der Absorption beeinflusst wird.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsprogramm benutzt.¹² Zu diesem Zweck mußte die Absorption des Fluoreszenznachweises in das Programm integriert werden. Der Nachweisvorgang wurde als Absorptionsvorgang beschrieben, bei dem als freier Parameter die Absorptionsstärke der Kr_2Cl -Anregung eingeführt wurde. Unter der Annahme, daß die Intensität Kr_2Cl -Emission der Stärke der Absorption der Kr_2Cl -Anregung entspricht, kann die Menge an emittiertem Licht im Zuge eines Nachweisexperiments berechnet werden. Es sei hier nochmals erwähnt, daß die Matrix für die Simulation in eine große Anzahl dünner Schichten m_i unterteilt wurde. Die Intensität I des Nachweises berechnet sich aus der Menge an Photonen, die in jeder Schicht m_i absorbiert werden.

$$I = \sum_i \Phi_{m_i} \times c(P)_{m_i} \times \sigma_{Nachw} \quad (\text{C.1})$$

Diese wird unter Berücksichtigung der Produktmenge (d.h. der Konzentration der Cl-Atome = $c(P)$) und deren Absorptionsstärke σ_{Nachw} berechnet.¹³ Die wichtige Größe bei dieser Simulation ist der Photonenfluß Φ des Nachweislichtes. Diese Größe repräsentiert die Menge an Photonen, die in die Schicht m_i gelan-

¹²Dieses wurde zur Bestimmung der Effizienzen der Dissoziation in dem Abschnitt 10.3 entwickelt.

¹³Bezüglich der Bestimmung der Produktkonzentration sei auf den Abschnitt 10.1 verwiesen. Hier werden die Grundlagen der Simulation erklärt.

gen und damit den Nachweisvorgang initiieren. Der Verbrauch der Photonen im Zuge des Nachweisvorgangs in jeder Schicht m_i berechnet sich nach der Formel:

$$\Phi_{m_i} = \Phi_{m_0} - \sum_i \Phi_{m_{i-1}} \times c(P)_{m_i} \times \sigma_{Nachw} \times d \quad (\text{C.2})$$

Die Gleichung C.2 zeigt, daß der Fluß Φ_{m_i} , der in die Schicht m_i eindringt, durch die Anzahl an Photonen, die auf der Probenoberfläche auftrifft (Φ_{m_0}), bestimmt wird. Abgezogen davon wird die Menge an Photonen, welche zum Nachweis in den darüberliegenden Schichten m_0 bis m_{i-1} vernichtet werden (2. Summand). Die Ergebnisse der Simulation wurden in den Graphen der Abbildung C.6 als helle gestrichelte Linien eingetragen. Dem variablen Parameter σ_{Nachw} , welcher dem Absorptionskoeffizienten der Kr_2Cl -Anregung entsprechen sollte, konnte bei der Anpassung der Simulation an den Verlauf der experimentellen Datenpunkte (Quadratsymbole) einen Wert zwischen 1×10^{-16} und 2.4×10^{-16} zugewiesen werden. Die geringe Variation der Größe von σ_{Nachw} innerhalb des angegebenen Bereiches ermöglichte es, alle in der Abbildung C.6 dargestellten gestrichelten Kurven zu berechnen. Die gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Datenpunkten (Quadratsymbole) spricht für eine gute Modellierung des Problems.

Anschaulich läßt sich das beobachtete Sättigungsverhalten der Fluoreszenz dadurch verstehen, daß aufgrund der starken Absorption der Cl-Fragmente nicht mehr genügend Photonen in die untersten Schichten der Matrix gelangen. Mit zunehmendem Dissoziationsgrad erfolgt die Kr_2Cl -Anregung nur noch in den oberflächennahen Schichten. Die Absorption der Kr_2Cl -Anregung ist demnach so stark, daß bei hohem Dissoziationsgrad die Cl-Atome in den tieferliegenden Schichten der Matrix in immer geringerem Maße nachgewiesen werden können. Das Fluoreszenzsignal spiegelt deshalb das beobachtete Sättigungsverhalten wider.

Alle in der Abbildung erhaltenen Messungen stammen von Matrizen, die eine ähnliche HCl-Ausgangskonzentration besaßen. Deshalb tritt bei allen Kurven der Abbildung C.6 der Sättigungseffekt ab einem Dissoziationsgrad von 20 bis 30 % ein. Im Abschnitt 10.3 konnte bei der Simulation der Dissoziationseffizienzen bereits ein Wert für den Absorptionskoeffizienten der Kr_2Cl -Anregung gewonnen werden. Dieser Wert beträgt bei 180 nm etwa $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Im Vergleich mit dem Verlauf des Spektrums der Kr_2Cl -Anregung, erscheint der aus der Simulation der Kr_2Cl -Fluoreszenzsignale gewonnene Wert von $1 - 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ zu niedrig.¹⁴ Die Ursache dieser Diskrepanz könnte in dem Ablaufen weiterer, nichtstrahlender Energietransferprozesse nach einem Förster-Dexter-Mechanismus liegen. Diese Prozesse konnten, im Rahmen des in diesem Simulationsprogramm benutzten Modells, nicht berücksichtigt werden. Deshalb ist der Wert des Absorptionskoeffizienten, welcher durch die Simulation der

¹⁴Das Anregungsspektrum besitzt bei 222 nm sein Maximum.

Fluoreszenzsignale ermittelt wurde, vermutlich zu gering. Die Absorptionssignale (HCl-Abnahme in der Abbildung 10.3) werden von Energietransferprozessen dieser Art nicht beeinflusst. Der Absorptionskoeffizient der Kr_2Cl -Anregung, der bei der Simulation im Abschnitt 10.2 bei der Wellenlänge von 180 nm erhalten wurde, ist demnach als der realistischere Wert anzusehen. Unter Berücksichtigung der relativen Signalstärke der Kr_2Cl -Anregung bei 180 und 222 nm¹⁵ von etwa 1:3 sollte der Kr_2Cl -Absorptionskoeffizient bei 222 nm etwa $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ betragen.

Die Kr_2Cl -Fluoreszenzsignale (die mit Rauschen behafteten Linien in der Abbildung C.6), welche während des Dissoziationsvorgangs aufgenommen wurden, zeigen kein eindeutiges Verhalten. Während bei kurzen Dissoziationswellenlängen $\lambda < 160 \text{ nm}$ der Verlauf der Kurven weitestgehend der Simulation entspricht, folgen sie bei längeren Dissoziationswellenlängen mehr der Produktkonzentration. Nach den in der Abbildung 10.1 dargestellten Anregungsspektren, sollten die Cl-Fragmente bei Wellenlängen $\lambda < 160 \text{ nm}$ kein Licht absorbieren. Nur die H-Fragmente können in den Kr_nH -Exziplext-Zustand angeregt werden. Daß dennoch bei diesen Wellenlängen eine Emission bei 370 nm während der Dissoziation zu beobachten ist, läßt sich dadurch erklären, daß die Kr_nH -Emission¹⁶ von den gebildeten Cl-Atomen gequenchet wird. Da die Kr_nH -Anregung eine in etwa gleich große Absorptionsstärke wie die Kr_2Cl -Anregung besitzt, ergibt sich für die beiden Kurven der Abbildung C.6, welche die Fluoreszenzsignale bei 140 und 150 nm beschreiben, einen ähnlichen Verlauf.

Bei längeren Wellenlängen ist das während des Dissoziationsprozesses aufgenommene Kr_2Cl -Signal (mit Rauschen behafteten Kurven) nicht ohne weiteres verständlich. Bei einem geringen HCl-Dissoziationsgrad scheint zu wenig Fluoreszenzsignal emittiert zu werden. Dagegen kann bei höheren Bestrahlungsdosen ein Fluoreszenzzuwachs beobachtet werden, der größer ist als die Produktbildungsrate. Dieses Verhalten wird jedoch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die vorhandenen HCl-Moleküle mit den gebildeten Cl-Atomen um das eingestrahlte SR-Licht konkurrieren. Wenn man den HCl-Absorptionskoeffizienten ($1.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ bei 180 nm) zusammen mit der Dissoziationsquantenausbeute von 3.3 % mit dem Absorptionsquerschnitt der Kr_2Cl -Anregung ($2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei 180 nm) vergleicht, so erkennt man, daß beide Prozesse eine ähnlich starke Absorption besitzen. Beide Vorgänge konkurrieren deshalb um die auf die Probe eingestrahnten Photonen. Zu Beginn der Dissoziation sind mehr HCl-Moleküle als Cl-Atome vorhanden. Das meiste Licht wird deshalb von den Molekülen absorbiert. Somit dominiert zu Beginn des Experiments vor allem die HCl-Anregung. Bei höherem Dissoziationsgrad können dagegen mehr Photonen von den freigesetzten Cl-Atomen absorbiert werden. Infolgedessen weist das Fluoreszenzsignal einen Anstieg auf, der größer ist als der Produktzuwachs. Die-

¹⁵Diese kann aus dem Anregungsspektrum der Abbildung 10.1 bestimmt werden.

¹⁶Emissionsmaximum bei 205 nm

se Vermutung wird auch bei dem Vergleich dieser Signale bei den Wellenlängen 180, 170 und 160 nm deutlich. Je höher der HCl-Absorptionskoeffizient ist, desto weniger Photonen verbleiben für die Anregung der Cl-Fragmente. Infolgedessen ergibt sich für das Fluoreszenzsignal bei 160 nm die größte Abweichung vom Verlauf des Produktzuwachses zu Beginn des Experiments.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Kr_2Cl -Anregung nur bis zu einer Bestrahlungsdosis von 2×10^{18} Photonen/ cm^2 als quantitativer Dissoziationsnachweis geeignet ist. Wird der Nachweis mit derselben Wellenlänge wie die Dissoziation durchgeführt, so zeigt die Kr_2Cl -Emission bei geringen Strahlungsdosen einen zu geringen Produktzuwachs an.

Anhang D

Verzeichnis der IR-Übergänge

	R(0)		P(1)		Q _Q (0,0)	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
Argon						
$\tilde{\nu}$ Exp.	2887.8	2885.8	2853.5	2851.5	2870.9	2869.2
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.3	2.4	2.0	2.0	1.36	2.8
$\tilde{\nu}$ Lit. [114]	2887.9	2885.6	2853.6	2851.6	-	-
Krypton						
$\tilde{\nu}$ Exp.	2872.9	2870.7	2836.85	2835.15	2853.55	2851.47
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	1.16	1.26	1.34	1.38	0.8	0.8
$\tilde{\nu}$ Lit. [114]	2872.7	2870.6	2836.8	2834.8	-	-
Xenon						
$\tilde{\nu}$ Exp.	2857.8	2855.75	2819.48	2817.95	2837.65	2835.65
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	1.9	1.9	2.4	3.4 ^a	5.4	-
$\tilde{\nu}$ Lit. [114]	2858.0	2856.1	2819.6	2817.8	2884	-

^aggf. Überlagerung mit anderem Peak

Tabelle D.1: Die 1←0 IR-Übergänge der H³⁵Cl und H³⁷Cl Moleküle in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Alle Angaben in cm⁻¹. Der Fehler der angegebenen Zentralwellenlängen $\tilde{\nu}$ sowie der angegebenen Linienbreiten $\Delta\tilde{\nu}$ beträgt etwa 0.1 cm⁻¹, der Auflösung des FTIR-Spektrometers entsprechend.

	R(0)		P(1)	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
Argon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	5655.65	5651.52	5622.45	5618.85
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.42	2.45	2.50	2.42
Lit. [114]	5657.7	5650.4	5621.4	-
Krypton				
$\tilde{\nu}$ Exp.	5621.7	5617.49	5586.48	5582.78
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	1.16	1.22	1.2	1.37
Lit. [114]	5621.6	5617.8	5587.2	-
Xenon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	5588.56	5584.78	5551.2	5547.58
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.2	1.78	2.18	2.17
Lit. [114]	5588.1	-	5551.4	-

Tabelle D.2: Die $0 \rightarrow 2$ IR-Übergänge von H³⁵Cl und H³⁷Cl in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon im Vergleich zu den Messungen von Young [114]. Alle Angaben in cm⁻¹. Der Fehler der Werte beträgt 0.2 cm⁻¹.

	R(0)		P(1)	
	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl	H ³⁵ Cl	H ³⁷ Cl
Argon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	8319.5	8313.7	8287.1	8281.74
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	2.49	2.49	2.31	2.5
Lit. [114]	8320.2	8314.4	8287.7	8282.2
Krypton				
$\tilde{\nu}$ Exp.	8267.16	8261.25	8232.79	8227.46
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit	1.53	1.70	1.46	1.65
Lit. [114]	8267.8	8261.9	8233.7	8227.0
Xenon				
$\tilde{\nu}$ Exp.	8212.25	8206.43	8175.3	8169.69
$\Delta\tilde{\nu}$ Fit ^b	2.01	1.94	2.01	1.92
Lit. [114]	8212.3	8206.3	8175.3	8169.6

Tabelle D.3: Die $0 \rightarrow 3$ IR-Obertöne der H³⁵Cl und H³⁷Cl Moleküle in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon im Vergleich zu den Messungen von Young [114]. Alle Angaben in cm⁻¹. Der Fehler der Werte beträgt 0.3 cm⁻¹.

	Argon		Krypton		Xenon		Gasphase ^a	
	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	8.62	9.22	9.09	9.79	9.65	10.44	10.38
B_1	8.33	8.27	8.81	8.69	9.45	9.33	10.14	10.12
B_2	7.85	7.71	8.40	8.27	9.02	8.95	9.84	9.46
B_3	7.36	7.36	7.97	7.81	8.69	8.72	9.53	-
B_4	6.90	-	7.59	7.46	8.34	8.3	9.23	-
α	0.479	0.45	0.41	0.41	0.37	0.33	0.303	0.28
$\Delta\alpha$	0.003	0.02	0.004	0.01	0.01	0.02	0.001	0.01
B_e	9.05	8.89	9.42	9.30	9.97	9.82	10.59	10.58
ΔB_e	0.007	0.06	0.01	0.03	0.03	0.05	0.003	0.02
α/B_e	0.0529	0.0506	0.0435	0.0441	0.0368	0.0337	0.029	0.026
ω_e	2972.65	2969.98	2958.58	2956.44	2947.21	2945.32	2988.90	-
$\Delta\omega_e$	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.3	-	-
$\omega_e x_e$	51.08	50.91	52.01	51.94	53.93	53.94	52.05	-
$\Delta\omega_e x_e$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.09	0.07	-	-
$\frac{\omega_e x_e}{\omega_e}$	0.018	0.018	0.018	0.018	0.019	0.019	0.018	-
D_e	4.95	4.99	4.89	4.89	4.62	4.63	5.25	-

Tabelle D.4: Zusammenfassung der aus den IR-Absorptions- und Anregungsspektren gewonnenen Daten für die H³⁵Cl- und H³⁷Cl-Moleküle in den Edelgasmatrizen Argon, Krypton und Xenon. Die Rotationskonstanten B_0 bis B_4 wurden durch das im Abschnitt 11.1.1 beschriebene Verfahren der linearen Extrapolation ermittelt und entsprechen den Werten in der Abbildung 11.5. Die Gasphasenwerte sind [36] entnommen. Aus den B_v -Werten bzw. aus der daraus sich ergebenden Lage des Q(0,0)-Übergangs wurden die wichtigen Konstanten ω_e und $\omega_e x_e$ sowie einige daraus sich ergebende Vergleichsgrößen berechnet. Die Werte für H³⁷Cl in der Gasphase wurden von dem Autor der Arbeit aus [65] berechnet.

^aNach [36]

Anhang E

Untersuchungen zur Dissoziation aus dem R(1)-Zustand von HCl in Krypton

Die untere Graphik in der Abbildung E.1 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der R(1)-Seitenbande des $0 \rightarrow 2$ -Übergangs von HCl in einer Kryptonmatrix. In der Xenonmatrix, in der dieser Übergang eine deutlichere Struktur aufweist, gelang es im Rahmen dieser Arbeit durch einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu zeigen, daß dieser in einer Edelgasumgebung in zwei Unter-niveaus mit T_{2g} - und E_g -Symmetrie aufgespalten wird. Um die Lage des E_g -Rotationsunterzustandes innerhalb des in der Abbildung E.1 gezeigten Plateaus zu lokalisieren, wurde das Dissoziationsverhalten innerhalb des Bereiches von 5628 bis 5640 cm^{-1} untersucht. Dazu wurde das Dissoziationsignal an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Plateaus aufgenommen. Das Ergebnis ist in der Abbildung E.1 zu sehen. In den ersten 1800 Sekunden wurde wie in den anderen Experimenten im Kapitel 12 die Dissoziation ohne Schwingungsvoranregung mit verstimmtem IR-Laser (in diesem Experiment bei 5652 cm^{-1}) durchgeführt. In der oberen Grafik der Abbildung E.1 ist der Bereich, in dem diese Untergrundmessung durchgeführt wurde (die ersten drei Minuten der Messung), schattiert gekennzeichnet.

Durch die senkrechten Linien im unshattierten Bereich in der oberen Grafik von Abbildung E.1 sind die Bereiche, in denen die Schwingungsvoranregung mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt wurden, voneinander getrennt. Die untere Abbildung zeigt die Positionen der Schwingungsvoranregung im IR-Anregungsspektrum. An diesen Positionen wurde jeweils für sechs Minuten der Zuwachs des Fluoreszenzsignals bestimmt und aus dem Anstieg eine relative Dissoziationsrate ermittelt, die durch die Höhe der eingefärbten Balken angezeigt

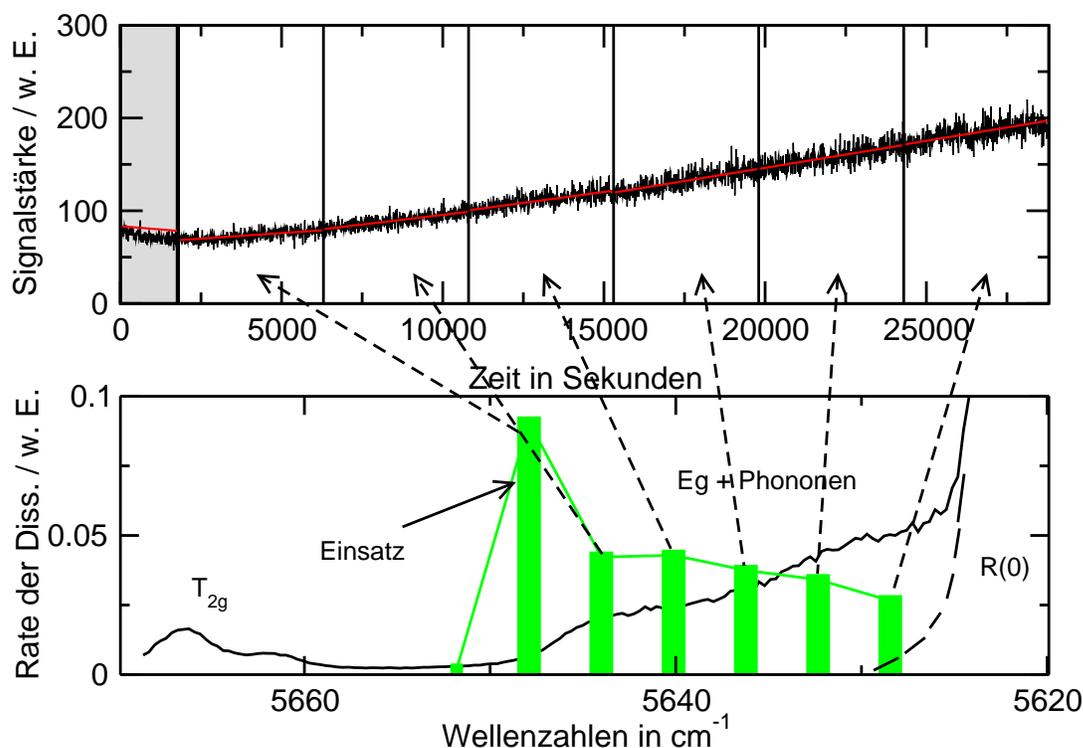


Abbildung E.1: Das Dissoziationsverhalten des HCl-Moleküls in Kryptonmatrizen mit einer IR-Voranregung an unterschiedlichen Positionen im Bereich des R(1)-Unterzustandes mit E_g -Symmetrie ($0 \rightarrow 2$ -Schwingungsanregung). Die UV-Wellenlänge beträgt 222 nm. In der oberen Abbildung ist das bereits auf die Laserenergie normierte Fluoreszenzsignal abgebildet. Durch die senkrechten Linien sind die einzelnen Bereiche unterschiedlicher IR-Voranregung voneinander getrennt. In der unteren Abbildung sind die aus der Messung gewonnenen relativen Dissoziationsraten als Balken eingetragen. Das im Hintergrund aufgetragene Spektrum zeigt, bei welcher Energie die IR-Voranregung durchgeführt wurde. Die Breite der Balken entspricht der Genauigkeit, mit der der IR-Laser positioniert werden kann (siehe Text).

wird.¹ Generell läßt sich bei der Verkürzung der Wellenlänge der IR-Voranregung auch eine Verringerung der Dissoziationseffizienz beobachten. Die Rate des Zuwachses bei 5648 cm^{-1} ist ungewöhnlich hoch. Dies kann mit dem plötzlichen Einsetzen der Zwei-Stufen-Dissoziation erklärt werden. Zu Beginn des Experiments werden vor allem die HCl-Moleküle dissoziiert, die an den Korngrenzen in der Matrix isoliert sind. Diese besitzen eine höhere Käfigaustrittswahrscheinlichkeit als „perfekt“ isolierte HCl-Moleküle. Die ungewöhnlich hohe Dissoziationsrate (Balken, der in der unteren Abbildung E.1 mit Einsatz gekennzeichnet

¹Die Höhe der Balken berechnet sich aus dem Quotienten des Signalzuwachses und der relativen, durch die IR-Voranregung bereitgestellten, Ausgangspopulation.

ist) zu Beginn des Experiments² kann damit gut erklärt werden. Ansonsten ist die mit zunehmender IR-Anregungsenergie beobachtete Abnahme der Dissoziationseffizienz ein Verhalten, das in mehreren Messungen nachgewiesen wurde. Dieser Effekt bestätigt die Vermutung, daß sich das Plateau aus Banden unterschiedlicher Herkunft (IR-Anregung und Kopplung mit lokalen Phononen) zusammensetzt. Leider war es innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht möglich, diese in dem IR-Anregungsspektrum erkennbare Plateaustruktur bezüglich der einzelnen Anteile aufzuklären.

Im Hinblick auf das im schattierten Bereich erkennbare Verhalten ist zu bemerken, daß die beobachtete leichte Signalabnahme vermutlich von HCl-Molekülen hervorgerufen wird, die sich auf der Oberfläche der Matrix befinden. Diese Moleküle besitzen aufgrund der Adsorption an die Matrixoberfläche eine geringere Bindungsenergie als gasphasenisolierte HCl-Moleküle. Die Oberfläche mag hier ähnlich einem Katalysator die Stärke der HCl-Bindung schwächen. Deshalb kann hier die Photodissoziation bei der Bestrahlung der Matrix mit Licht einer Wellenlänge länger als 200 nm^3 (Grenze der HCl-Absorption in der Matrix) beobachtet werden. Die mit zunehmender Bestrahlung auftretende leichte Abnahme des Signals kann mit der Desorption der Dissoziationsfragmente erklärt werden. Es sei angemerkt, daß ein leicht abnehmender Untergrund nur bei Messungen verzeichnet wurde, bei denen geringe UV-Bestrahlungsintensitäten ($< 10^{16}$ Photonen/cm²) verwendet wurden.⁴

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß bei der Dissoziation an unterschiedlichen Positionen der plateauartigen Struktur des R(1)-Übergangs, ein signifikanter Unterschied in der Dissoziationseffizienz beobachtet werden konnte. Im Abschnitt 11.3.2 wurde gezeigt, daß die komplexe Struktur in diesem Bereich, vor allem durch Phononenbanden verursacht wird. Das beobachtete Dissoziationsverhalten kann als eine Bestätigung dieser Vermutung angesehen werden.

²Dieser Effekt tritt nicht auf, wenn diese Wellenlänge zu einem späteren Zeitpunkt angesteuert wird.

³Die Dissoziation und der Nachweis wurden mit einer Wellenlänge von 222 nm durchgeführt.

⁴In der in Abbildung 12.12 dargestellten Messung wurden höhere Bestrahlungsdosen eingesetzt, so daß dort dieser hier beobachtete Effekt vermutlich durch die HCl-Dissoziation nach einem Zwei-Photonen-Mechanismus, überdeckt wird.

