

## Frank Schouren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Edelgas-Sauerstoff-Verbindungen. 2001

Zur Erklärung des spektralen Verhaltens von matrixisolierten Sauerstoffatomen werden die Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und den Edelgasen Ar, Kr und Xe sowohl spektroskopisch, als auch mit quantenchemischen Methoden untersucht. Hierzu werden zunächst alle möglichen elektronischen Übergänge innerhalb der zweikernigen Edelgasoxide (RgOs) durch eine vollständige Berechnung der Potentialenergiekurven der kovalenten und der energetisch höherliegenden Charge-Transfer-(CT-)Zustände charakterisiert und experimentellen Daten zugeordnet. Die Ergebnisse der mit dem CASSCF/CASPT2-Verfahren durchgeführten Rechnungen korrigieren besonders in Bezug auf die geringere Repulsivität der Potentialkurven bislang vorliegende Literaturdaten. Die Berechnung der CT-Zustände stellt für ArO und KrO die erstmalige Charakterisierung dieser Zustände überhaupt dar, für XeO die erstmalige vollständige Berechnung. Der kovalente  $1^1\Sigma^+$ -Zustand von XeO kann aufgrund des verhältnismäßig stark bindenden Potentials in der Matrix und in der Gasphase als metastabil postuliert werden. Verschiedene IR-spektroskopische Untersuchungen können dies jedoch nicht bestätigen und liefern keine Vergleichsmöglichkeit zur theoretisch bei  $575\text{ cm}^{-1}$  erwarteten Fundamentalschwingung. Die bislang nicht detektierte Anregung in die CT-Zustände von XeO konnte mittels Experimenten am Elektronensynchrotron BESSY zu ca. 5,7 eV bestimmt werden. Theoretisch berechnete Anregungs- und Emissionsenergien lassen sich mit größtenteils sehr gutem Erfolg den experimentellen Daten zuordnen. Hierzu gehören insbesondere die Gasphasenemissionen der Edelgasoxide. Auch die Anregungen der RgOs sowie die Emissionen von RgOs in Edelgasen  $\text{Rg}' \neq \text{Rg}$  lassen sich nach empirischer Korrektur für die betreffende Matrix zufriedenstellend zuordnen. Allein der Ursprung der RgO-Emissionen in Edelgasen  $\text{Rg}' = \text{Rg}$  kann mit Hilfe dieser Daten nicht erklärt werden. Eine Zuordnung zu berechneten und empirisch korrigierten Übergängen in RgOs kann in keinem Fall erzielt werden. Aus diesem Grund wurde mittels Rechnungen an  $\text{Rg}_2\text{Os}$  der Versuch einer Erklärung der experimentellen Daten unternommen. Dies gelingt speziell im Falle von  $\text{Ar}_2\text{O}$  exzellent.

---

To explain the spectral behaviour of matrixisolated oxygen atoms the interactions between oxygen and the rare gases Ar, Kr and Xe are investigated as well by spectroscopic means as also by quantum chemical methods. All possible electronic transitions of the diatomic rare gas oxides (RgOs) are characterized by a complete calculation of the potential energy curves of the covalent and the higher lying Charge-Transfer-(CT-)States and assigned to experimental data. The potential energy curves derived from the results of the CASSCF/CASPT2- calculation are substantially less repulsive than those published in the literature. For ArO and KrO the calculation of the CT-states denotes the first characterization of these states, for XeO it is the first complete calculation. Because of the strong binding of the covalent state  $1^1\Sigma^+$  of XeO one can postulate the existence of a meta stable state in matrix and in the gas phase. IR-spectroscopic investigations do not show any result for the fundamental vibration, so no comparison to the theoretical value of  $575\text{ cm}^{-1}$  can be carried out. The excitation into the CT-states of XeO at 5.7 eV was detected for the first time by the help of synchrotron radiation. Theoretically derived excitation and emission energies can be assigned to the experimental data with mostly very good success. Especially the emissions of the rare gas oxides in the gas phase are in very good agreement. The excitation of the RgOs and the emission of RgOs in rare gases  $\text{Rg}' \neq \text{Rg}$  can also be compared in a satisfying way to the experiment. Only the origin of the RgO emissions in rare gases  $\text{Rg}' = \text{Rg}$  can not be explained by this model. A successful assignment to the calculated and empirically corrected transition energies is in no case possible. For that reason calculations on  $\text{Rg}_2\text{Os}$  were performed to explain the experimental data. In the case of  $\text{Ar}_2\text{O}$  this aim was successfully achieved.