

# Prädissoziationsspektroskopie an HCl und DCI

DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

– Dr. rer. nat. –

des Fachbereiches Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

DIPL. CHEM. MICHAEL MICHEL

Berlin 2003

Tag der Disputation: 25.06.2003

1. Gutachter: Prof. Dr. K.-M. Weitzel

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Weitzel im Zeitraum von Januar 1999 bis Mai 2003 angefertigt.

Herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Weitzel für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Themenstellung sowie die Hilfe und Anregungen, welche zur erfolgreichen Anfertigung der Arbeit beitrugen, bedanken.

Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel danke ich für die Erstellung des 2. Gutachtens.

Herrn Prof. Möbius sei gedankt für die Bereitstellung eines Lasersystems, Herrn Prof. Riedle für die Einführung in die Spektrensimulation.

Meinen KollegInnen an der Freien Universität danke ich für die mannigfaltige ideelle, fachliche und technische Unterstützung.

## Veröffentlichungen:

M. Michel, M.V. Korolkov, M. Malow, K. Brembs, K.-M. Weitzel: Unimolecular and bimolecular reactions of state selected  $\text{HCl}^+$  ions formed via the R(1) pump line of the  $f^3\Delta_2 \leftarrow 1\Sigma^+$  REMPI spectrum, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **3**, 2253 (2001).

M. Michel, M.V. Korolkov, K.-M. Weitzel: A new route to the dissociation energy of ionic and neutral HCl via lineshape analysis of single rotational transitions, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **4**, 4083 (2002).

## Vortrag:

Ionenspektroskopie am  $\text{HCl}^+$  Ion – Ein neuer Zugang zur Bindungsenergie des neutralen HCl.  
DPG-Frühjahrstagung vom 4.-8. März 2002 in Osnabrück.

## Poster:

Die Prädissoziationsdynamik zustandsselektierter  $\text{HCl}^+$  Ionen: Von ultraschnellen Prozessen zu 'Inseln der Stabilität'. Tag der Chemie 2000 in Golm/Potsdam.

Die Bildung zustandsselektierter  $\text{HCl}^+$  Ionen. Bunsentagung vom 24. bis 26. Mai 2001 in Stuttgart.

Ionenspektroskopie am  $\text{HCl}^+$  Ion – Ein neuer Zugang zur Bindungsenergie des neutralen HCl.  
Bunsentagung vom 09. bis 11. Mai 2002 in Potsdam.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>6</b>
2.1	Licht und seine Wechselwirkung mit Materie .....	6
2.1.1	Allgemeine Eigenschaften von Licht .....	6
2.1.2	Ionisation, Autoionisation und Mehrphotonenionisation.....	7
2.1.3	Dissoziation und Prädisssoziation .....	10
2.2	Rydbergzustände .....	11
2.3	Rotations-, Schwingungs- und elektronische Zustände.....	12
2.3.1	Molekülrotation .....	13
2.3.2	Molekülschwingung.....	15
2.3.3	Elektronische Zustände.....	16
2.4	Einfluss der Molekülrotation auf die Elektronenbewegung .....	20
2.4.1	Hundsche Kopplungsfälle.....	20
2.4.2	$\Lambda$ -Verdopplung .....	23
2.5	Auswahlregeln.....	25
2.6	Rotationsübergänge im HCl-Molekül.....	27
2.6.1	Der $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang.....	27
2.6.2	Der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergang.....	30
2.7	Übergangsintensitäten, Halbwertsbreite und Lebensdauer .....	33
2.8	Einheiten und Umrechnung.....	36
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER AUFBAU .....</b>	<b>38</b>
3.1	Die Vakuumapparatur .....	39
3.2	Das Flugzeitmassenspektrometer .....	40
3.3	Datenerfassung.....	43
3.4	Die Lichtquellen.....	44

3.4.1	Der Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser.....	45
3.4.2	Das Lambda Physik System.....	47
3.4.3	Wellenlängenkalibrierung der Laser.....	48
3.4.4	Synchronisation der Laser.....	51
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>53</b>
4.1	REMPI-Spektren über den $f^3\Delta_2$ -Zustand .....	53
4.2	Zweifarbexperimente .....	65
4.2.1	Die Übergänge unterhalb der Prädissoziationsschwelle .....	71
4.2.2	Der $\text{HCl}^+(v' = 7)$ - und $\text{DCI}^+(v' = 10)$ -Übergang .....	78
4.2.3	Prädissoziationsschwelle des $\text{HCl}^+$ und Bindungsenergie vom neutralen $\text{HCl}$ .....	103
4.2.4	Vergleich der Spin-Bahn-Komponenten.....	112
4.2.5	Die höheren Schwingungszustände .....	115
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>129</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK.....</b>	<b>133</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>134</b>
7.1	Summary .....	134
7.2	Spektrenverzeichnis.....	136
7.2.1	REMPI-Spektren über den $f^3\Delta_2$ -Zustand .....	136
7.2.2	PD-Spektren der $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge.....	138
7.2.3	PD-Spektren der $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge.....	147
7.3	Übergangsintensitäten und Franck-Condon Faktoren .....	153
7.4	Abkürzungsverzeichnis .....	156
7.5	Lebenslauf .....	158
<b>8</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>159</b>