

# 1 Einleitung

Chemikerinnen und Chemiker beschäftigen sich im allgemeinen mit chemischen Stoffen und Stoffumwandlungen. Schnell stellt sich dabei die Frage, warum Stoffe miteinander reagieren und wie man diese Reaktionen steuern und kontrollieren kann. Basis für die Klärung dieser Frage, die Gegenstand zahlreicher neuerer Forschungsarbeiten darstellt<sup>1,2,3,4</sup>, ist das Verständnis chemischer Reaktionen auf molekularer Ebene. Einen Zugriff auf Daten, die zu diesem Verständnis führen, ermöglicht dabei die Molekülspektroskopie. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind spektroskopische Untersuchungen am HCl und DCI. Im Vordergrund steht dabei der Aspekt, zustandsselektierte Ionen zu präparieren und zu charakterisieren, die in zukünftigen Experimenten zur Kontrollen von Ionen-Molekülreaktionen dienen sollen. Außerdem beinhaltet die Untersuchungsmethode bereits eine einfache Reaktion – den unimolekularen Zerfall von  $\text{HCl}^+$  bzw.  $\text{DCI}^+$  –, die im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht wird. Schließlich liefert diese Arbeit einen Zugriff auf neue spektroskopische Daten, die nicht nur von grundlegendem Interesse sind. Aus den gewonnenen spektroskopischen lassen sich thermochemische Daten ableiten, welche für die technische Chemie von Bedeutung sind.

Die Spektroskopie beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Licht und Materie. Das Verständnis der Spektren basiert dabei auf den Erkenntnissen der Quantenmechanik aus den 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Schnell rückte Chlorwasserstoff als großtechnisches Produkt und Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen in den Blickwinkel der Spektroskopiker. HCl, ein zweiatomiges System mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad, bot sich dabei auch als Modellsubstanz zum Verständnis der komplizierten Emissionsspektren an. So wurden bereits in den 30er Jahren umfangreiche emissionsspektroskopische Arbeiten durchgeführt<sup>5,6,7</sup>, bei denen elektronische Zustände und Bandensysteme charakterisiert wurden. Das Augenmerk richtete sich auch auf Isotopeneffekte und es folgten Arbeiten, die das DCI einbezogen<sup>8,9</sup>. Seitdem erfolgten Untersuchungen mit unterschiedlichsten Methoden, bei denen konventionelle Lichtquellen, Laser oder Synchrotronstrahlung eingesetzt wurden.

Im Bereich der rotationsaufgelösten Spektroskopie seien hier Arbeiten von Rank et al.<sup>10,11</sup> erwähnt, die u.a. die genaue Ermittlung der Rotationskonstanten im  $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand ermöglichten. Diese Werte bilden die Grundlage, um Bandenursprünge und Rotationskonstanten der höheren Zustände zu bestimmen, und finden auch Eingang in diese Arbeit.

Zu den elektronisch angeregten Zuständen des HCl und DCI haben Ginter und Mitarbeiter umfangreiche Untersuchungen durchgeführt<sup>12,13</sup>. Hierfür wurden hochauflösende Absorptionsspektren, die auf Einphotonenprozessen beruhen, aufgenommen. Mit Hilfe der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI), bei der durchstimmbare UV-Laser eingesetzt werden, konnte die Rotationsstruktur der elektronisch angeregten Zustände noch besser wiedergegeben werden<sup>14,15,16,17</sup>. REMPI-Untersuchungen insbesondere von Rydbergzuständen stellen dabei einen aktuellen Forschungsgegenstand im Bereich der Spektroskopie am HCl und DCI dar<sup>18,19,20,21</sup>.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten an neutralen Zuständen des HCl bzw. DCI existieren weniger Untersuchungen der Ionenzustände, die Rotationsauflösung zeigen. Im Wesentlichen ist hier eine hochaufgelöste emissionsspektroskopische Arbeit von Sheasley und Mathews zu nennen<sup>117</sup>, bei der  $\text{HCl}^+$ - und  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ -Übergänge untersucht wurden. Dabei wurden umfangreiche spektroskopische Daten vom  $X^2\Pi$ -Ionengrundzustand sowie des elektronisch angeregten  $A^2\Sigma^+$ -Ionenzustands gewonnen. Einen neuen Zugang zur rotationsaufgelösten Ionenspektroskopie am HCl und DCI bietet die in der vorliegenden Arbeit angewandte Prädissoziationsspektroskopie. Da es sich um eine Absorptionsmethode handelt, sind dabei Zustände zugänglich, die sich der Untersuchung von Sheasley und Mathews entziehen.

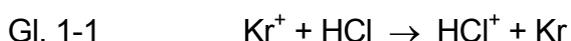
Die Prädissoziationsspektroskopie basiert auf einem UV-UV-Doppelresonanzexperiment und wurde erstmals von Penno et al. beschrieben<sup>22,23</sup>. Das Experiment erfolgt in zwei Teilschritten, zuerst erfolgt mit Hilfe eines Lasers die Ionisation über einen (2+1) REMPI-Prozess, als resonante Zwischenstufe wird dabei der HCl- bzw. DCI  $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand gewählt. Die Ionisation führt zustandsselektiv in das Schwingungsgrundniveau des  $^2\Pi_{3/2}$ -Ionengrundzustands. Aus dem Ionengrundzustand erfolgt im zweiten Schritt des Experiments mit einem weiteren Laser eine Anregung in den  $A^2\Sigma^+$ -Ionenzustands, es findet ein  $\text{HCl}^+$ - bzw.

$\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$ -Übergang statt. Der gebundene  $\text{A}^2\Sigma^+$ -Zustand prädissoziiert durch Spin-Bahn-Kopplung mit den drei nicht gebundenen  $4\Sigma^-$ ,  $2\Sigma^-$  und  $4\Pi$ -Zuständen. Dieser Teilschritt stellt somit eine Photodissoziation dar, bei der  $\text{Cl}^+$ -Kationen entstehen, die massenspektroskopisch nachgewiesen werden können. Die sich aus den zwei Teilschritten des Experiments ergebende zweifache Selektivität der Methode vereinfacht dabei im Vergleich zu den emissionsspektroskopischen Arbeiten das Verständnis der Spektren.

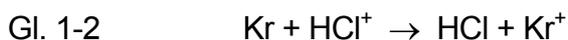
Die spektroskopischen Daten, die in dieser Arbeit ermittelt werden, sind zunächst im Rahmen von REMPI-Untersuchungen die spektroskopischen Parameter des neutralen HCl- bzw.  $\text{DCI} \text{f}^3\Delta_2$ -Rydbergzustands. Insbesondere für die  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ - und  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  Isotope sind diese Daten bislang in der Literatur nicht zugänglich. Bei den Ionenspektren können erstmals spektroskopische Parameter der  $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 7)$ - bzw.  $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustände ermittelt werden. Die Prädissoziation des  $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Zustands wurde bereits vor Jahrzehnten theoretisch vorhergesagt<sup>24</sup>. Nunmehr kann die Prädissoziationsschwelle experimentell genau bestimmt werden, woraus sich weitere thermochemische Daten wie die Bildungswärme des HCl ableiten lassen.

Die REMPI-Technik wird aufgrund der Selektivität des Ionisierungsschritts als Möglichkeit diskutiert, zustandsselektierte Molekülionen für Ionen-Molekülexperimente zu präparieren<sup>25</sup>, denn im Bereich der Ionen-Molekülreaktionen tritt die Frage nach der Vibrations- und Rotationsenergie der Reaktanden zunehmend in den Fokus der Forschung<sup>26,27,28</sup>. Für ein quantitatives Verständnis der Reaktionen ist es dabei erforderlich, genau die Zustandsbesetzungsverteilung im Ionengrundzustand zu kennen. Im Hinblick auf die Vibrationszustände kann hier die Photoelektronenspektroskopie wertvolle Erkenntnisse liefern und es zeigt sich, dass der REMPI-Schritt beim HCl schwingungszustandsselektiv verläuft<sup>113</sup>. Bei der Frage nach der Rotationszustandsverteilung versagt die Photoelektronenspektroskopie jedoch, da Rotationseffekte nicht hinreichend aufgelöst werden können. Hier setzt die vorliegende Arbeit an; die Zustandsbesetzungsverteilung im Ionengrundzustand wird im Photodissoziationsschritt auf einen höheren elektronischen Zustand projiziert. In Verbindung mit theoretischen Berechnungen kann so mit den  $\text{HCl}^+$ - bzw.  $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$ -Prädissoziationsspektren die Rotationsbesetzungsverteilung des

Ionengrundzustands ermittelt werden und es wird eine hohe Zustandsselktivität für den Ionisationsschritt beim REMPI-Prozess gefunden. Außerdem kann gezeigt werden, dass die Rotationsenergie der gebildeten Molekülionen durch geeignete Führung des Ionisationsschritts variiert und gesteuert werden kann. REMPI-Prozesse stellen demnach eine im Hinblick auf die Rotationsdrehimpulsverteilung „durchstimmbare“ Ionenquelle dar. HCl ist dabei ein interessanter Precursor für Ionen-Moleküluntersuchungen, der bereits für zahlreiche Arbeiten herangezogen wurde<sup>29,30,31,32,33</sup>. Bei der Arbeit von Viggiano et al.<sup>33</sup> wurde so z.B. der Einfluss der Rotationstemperatur des neutralen HCl auf die exotherme Reaktion



bestimmt. Mit über den  $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand erzeugten  $\text{HCl}^+$ -Kationen könnte nunmehr der Einfluss der Rotation auf die Reaktionsgeschwindigkeit der endothermen Reaktion



untersucht werden.

Unimolekulare Reaktionen von zustandsselektierten Systemen fanden reges Interesse diverser Forschergruppen, da von nur einem Edukt ausgegangen wird. Bei ihnen sind definierte Bedingungen leichter zu realisieren als etwa bei den bimolekularen Ionen-Molekülreaktionen. Von den zahlreichen Arbeiten seien die an neutralen Molekülen wie Stickstoffdioxid<sup>34,35,36</sup>, Wasserstoffperoxid<sup>37,38</sup> und Methoxyradikal<sup>39,40</sup> oder an Ionen wie dem Benzolkation<sup>41,42</sup> erwähnt. Mit der vorliegenden Arbeit ergibt sich ein Zugang zu den photoinduzierten unimolekularen Reaktionen des  $\text{HCl}^+$  und des  $\text{DCI}^+$ . Diese Reaktionen sind insbesondere im Hinblick auf umfangreiche aktuelle theoretische Arbeiten interessant, bei denen die Prädissoziationsdynamik dieser Molekülionen untersucht wurde<sup>43,44</sup>. Dabei ergeben sich durch die vorliegende Arbeit erste experimentelle Hinweise, die die theoretischen Vorhersagen bestätigen. So kann in dieser Arbeit z.B. gezeigt werden, dass die Prädissoziationslebensdauer beim  $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 8)$ -Zustand ein Minimum durchläuft und bei den höheren Schwingungszuständen wieder ansteigt.

In den folgenden Abschnitten erfolgt zunächst eine Beschreibung der theoretischen Grundlagen, auf denen die vorgestellte Untersuchungsmethode beruht. Dann wird der experimentelle Aufbau erläutert, der insbesondere die für diese Untersuchung aufgebaute Apparatur umfasst, damit schließlich die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und erörtert werden können. Im Anhang befindet sich eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren.