

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 REMPI-Spektren über den $f^3\Delta_2$ -Zustand

Aus REMPI-spektroskopischen Untersuchungen erhält man zunächst die Flugzeitmassenspektren der entsprechenden Substanz, hier also vom HCl bzw. DCl bei der jeweiligen Photonenenergie des Lasers. HCl tritt in den Massen $m/z = 36$ ($H^{35}Cl$) und $m/z = 38$ ($H^{37}Cl$) auf, DCl in den Massen $m/z = 37$ ($D^{35}Cl$) und $m/z = 39$ ($D^{37}Cl$). Das Verhältnis der beiden Chlorisotope ^{35}Cl (75.8%) und ^{37}Cl (24.2%)¹⁰⁵ beträgt etwa 3:1. In Abbildung 4-1 sind die Flugzeitmassenspektren vom HCl und DCl dargestellt, es ist die Intensität des Ionensignals in willkürlichen Einheiten gegen die Flugzeit der Ionen in μs aufgetragen. Die Ionensignale erscheinen nur im Flugzeitspektrum, wenn ein resonanter Zustand des Rydbergzustands „getroffen“ wird. Im abgebildeten Flugzeitmassenspektrum des HCl ist dies der Q(2)-Übergang bei 82015.58 cm^{-1} . Die Flugzeiten betragen für $H^{35}Cl^+$ $t = 4.53\ \mu s$ bzw. für $H^{37}Cl^+$ $t = 4.66\ \mu s$ bezogen auf den Triggerpuls des Pulsgenerators. Für die Untersuchungen kommt der Excimer gepumpte Lambda Physik Scanmate zum Einsatz, das heißt gemäß Abschnitt 3.4.4 beträgt die Flugzeit nach der Ionisation durch den Laserpuls für $H^{35}Cl^+$ $4.44\ \mu s$ bzw. für $H^{37}Cl^+$ $4.57\ \mu s$. Die Flugzeiten der DCl⁺-Isotope betragen $4.59\ \mu s$ ($D^{35}Cl$) bzw. $4.71\ \mu s$ ($D^{37}Cl$) bezogen auf den Triggerpuls des Stanford-Delaygenerators. Auch diesem Flugzeitspektrum liegt die Q(2)-Linie (82071.4 cm^{-1}) zugrunde. Die Halbwertsbreite der Massensignale beträgt 28 ns.

Das Isotopenverhältnis der Chloratome ist in den Flugzeitmassenspektren nicht immer voll repräsentiert, da sich die Übergangsenergien für die Isotope geringfügig unterscheiden.

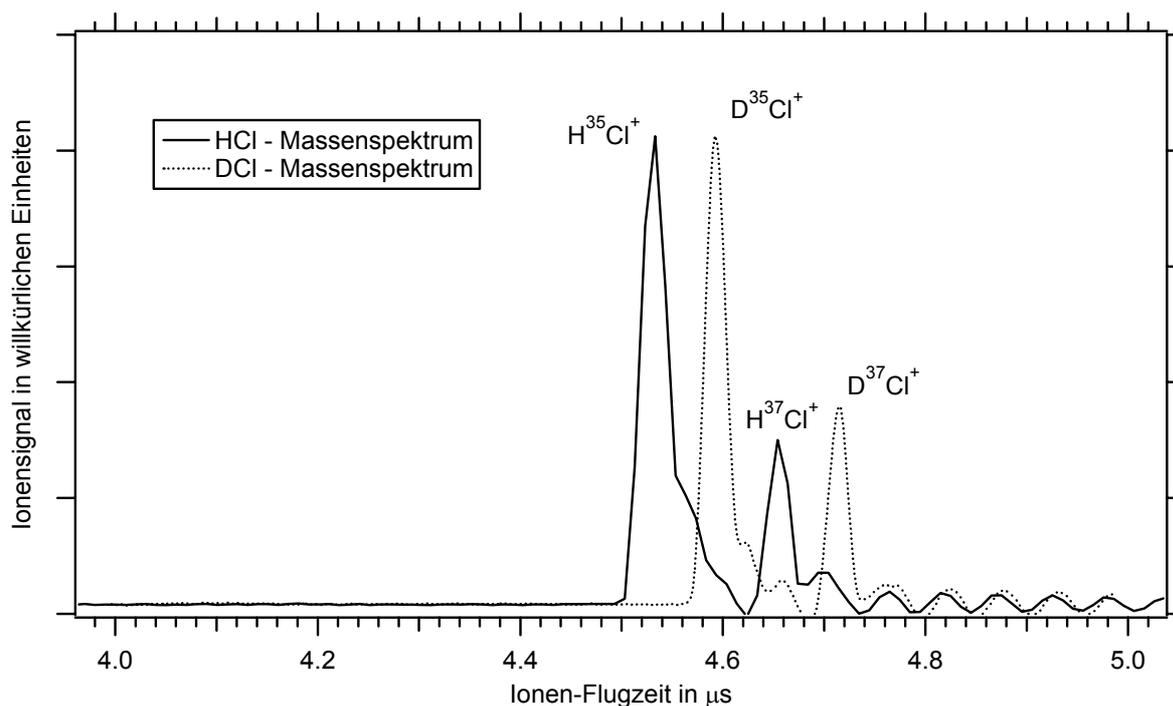


Abbildung 4-1: Flugzeitmassenspektrum von HCl.

Die Integration der Massensignale bei den entsprechenden Flugzeiten ergibt bei Auftragung gegen die Photonenenergie nunmehr ein REMPI-Spektrum.

Das REMPI-Spektren, welche über den $f^3\Delta_2$ -Zustands vom HCl bzw DCI aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 dargestellt. Das Spektrum wurde mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Untersuchungskammer bei Raumtemperatur aufgenommen, die Intensitätsverteilung der Rotationslinien entspricht also einer Besetzung der Rotationszustände bei Raumtemperatur. Der Rydbergzustand wird mit zwei Photonen einer Farbe erreicht, durch ein drittes Photon derselben Farbe erfolgt die Ionisation, es handelt sich also um einen Einfarben (2+1) REMPI-Prozess. Dargestellt ist die das $H^{35}Cl^+$ ($D^{35}Cl^+$)-Signal in willkürlichen Einheiten gegen die Zweiphotonenenergie des Farbstofflasers (LP Scanmate) nach Frequenzverdopplung. Die Aufnahme der Spektren erfolgt über einen Energiebereich von $41150.8 - 40898.3 \text{ cm}^{-1}$ beim HCl sowie $40898.3 - 41150.8 \text{ cm}^{-1}$ beim DCI mit einem Inkrement von jeweils 0.08 cm^{-1} . Die isotopebedingten Shifts der energetischen Lagen der spektroskopischen Linien sind kleiner als 0.5 cm^{-1} . Allerdings ist dieser Shift so ausgeprägt, dass er im

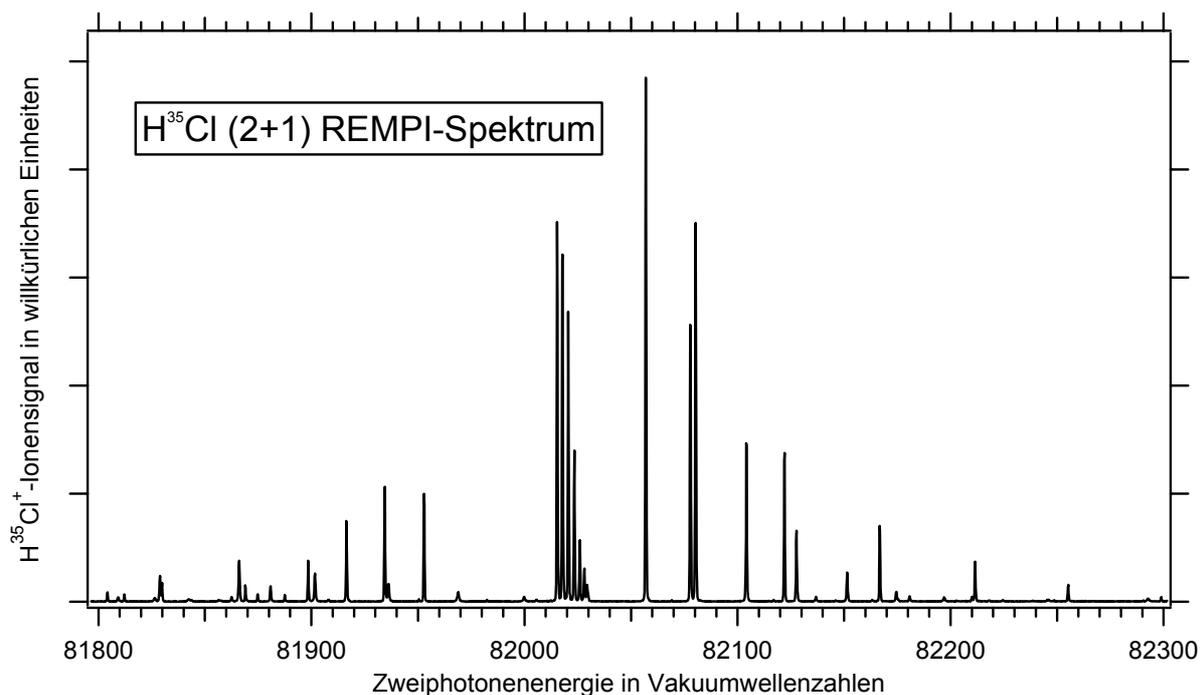


Abbildung 4-2: REMPI-Spektrum über den $f^3\Delta_2$ -Zustand vom HCl.

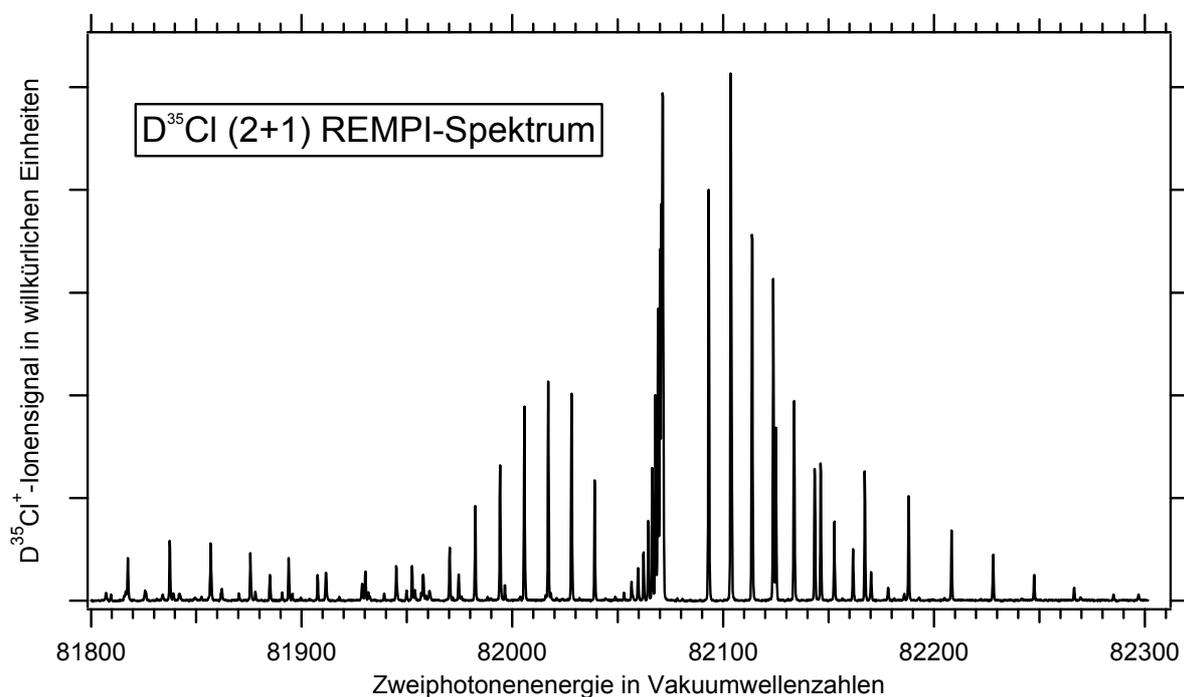


Abbildung 4-3: REMPI-Spektrum über den $f^3\Delta_2$ -Zustand vom DCl.

Rahmen dieses Experiments durchaus aufgelöst werden kann. Es sind hier nur die Spektren von H^{35}Cl und D^{35}Cl dargestellt, die von denen von H^{37}Cl und D^{37}Cl mit

bloßem Auge schwer zu unterscheiden sind. Die REMPI-Spektren sämtlicher Isotope vom HCl/DCI finden sich im Anhang.

Die Zuordnung der Linien in den in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 gezeigten Spektren zu den unterschiedlichen Zweigen ist in Abbildung 4-4 bis Abbildung 4-8 dargestellt. Das Auftreten der Linien und die Zuordnung zu den Zweigen ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

Die Zweige eines rotationsaufgelösten Spektrums ergeben sich aus der Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J beim Übergang von einem Zustand in den anderen $J' \leftarrow J''$. Bei einem $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang ist die Änderung der elektronischen Gesamtdrehimpulsquantenzahl Ω , $\Delta\Omega = +2$. Damit für den Q-Zweig $\Delta J = 0$ erfüllt ist (Definition Q-Zweig), muss sich die Rotationsquantenzahl N um $\Delta N = -2$ ändern. Die erste Linie des Q-Zweigs ist somit die Q(2)-Linie. Die Gegebenheiten sind in Tabelle 4-1 zum besseren Verständnis der Zuordnung der spektralen Linien zusammengefasst.

	$\Delta\Omega: \Omega' - \Omega''$	$\Delta J: J' - J''$	$\Delta N: N' - N''$	Zweig beginnt mit $N'' = J''$
O-Zweig	+ 2	- 2	- 4	4
P-Zweig	+ 2	- 1	- 3	3
Q-Zweig	+ 2	0	- 2	2
R-Zweig	+ 2	+ 1	- 1	1
S-Zweig	+ 2	+ 2	0	0

Tabelle 4-1: Änderung der Molekülquantenzahlen bei verschiedenen Zweigen.

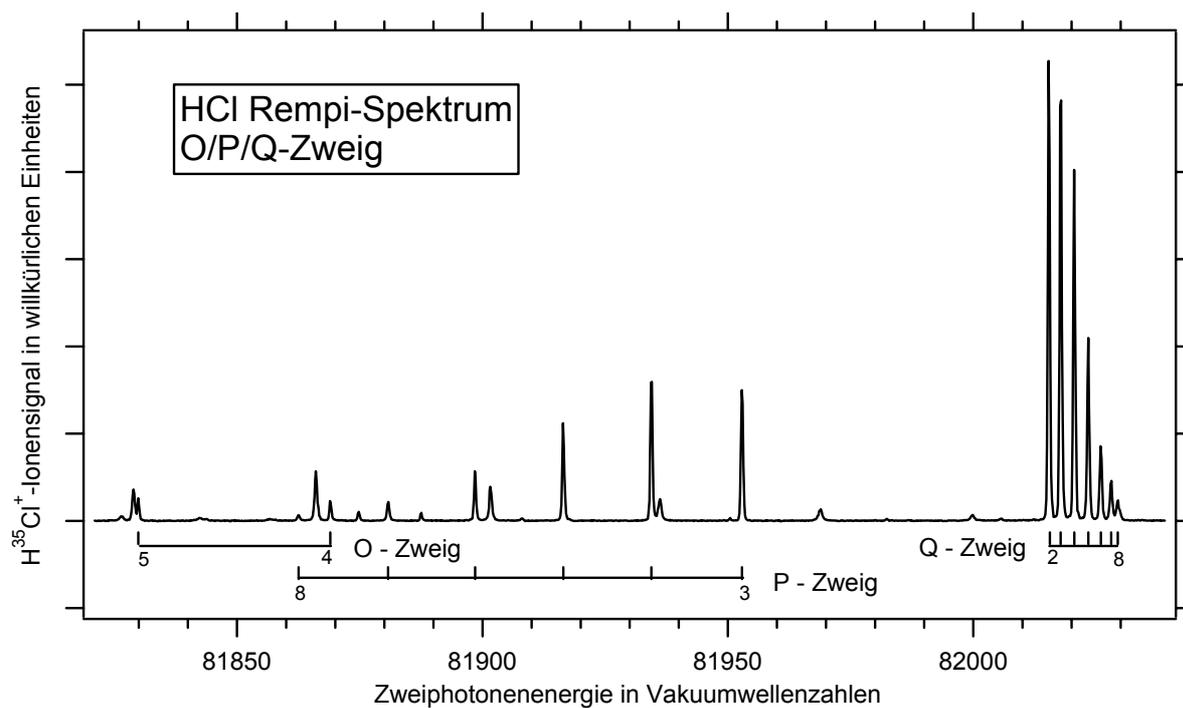


Abbildung 4-4: O-, P-, bzw. Q-Zweig des HCl-REMPI-Spektrums.

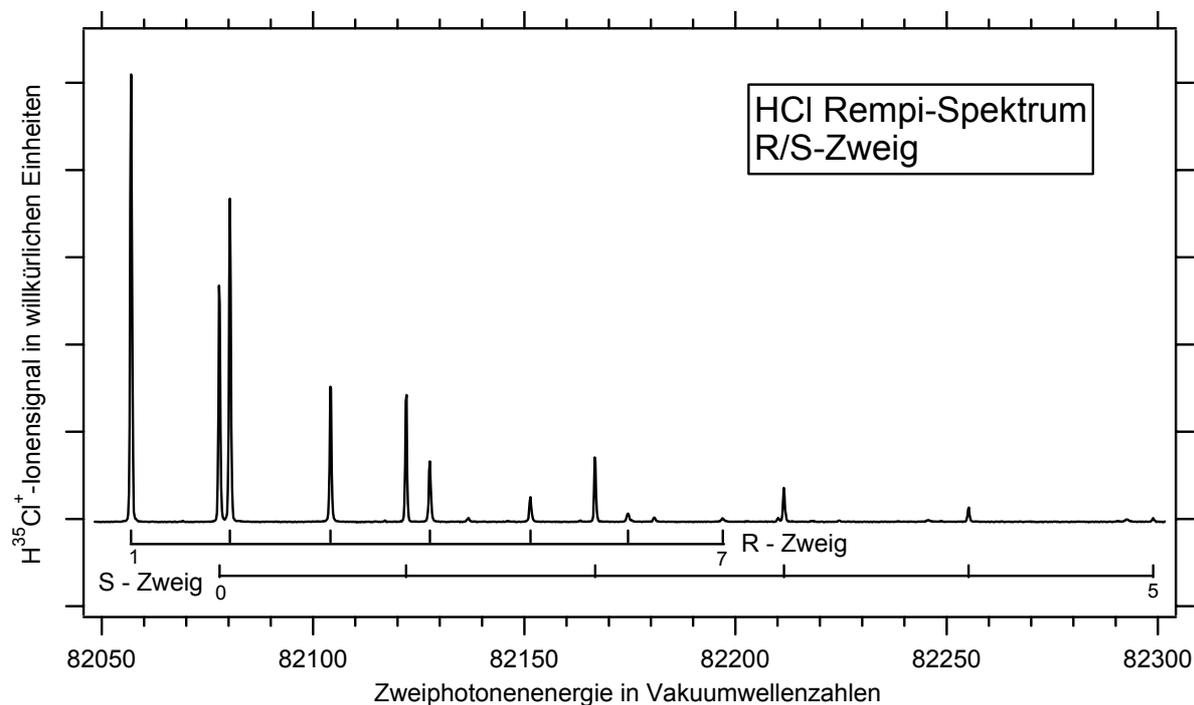


Abbildung 4-5: R- bzw. S-Zweig des HCl REMPI-Spektrums.

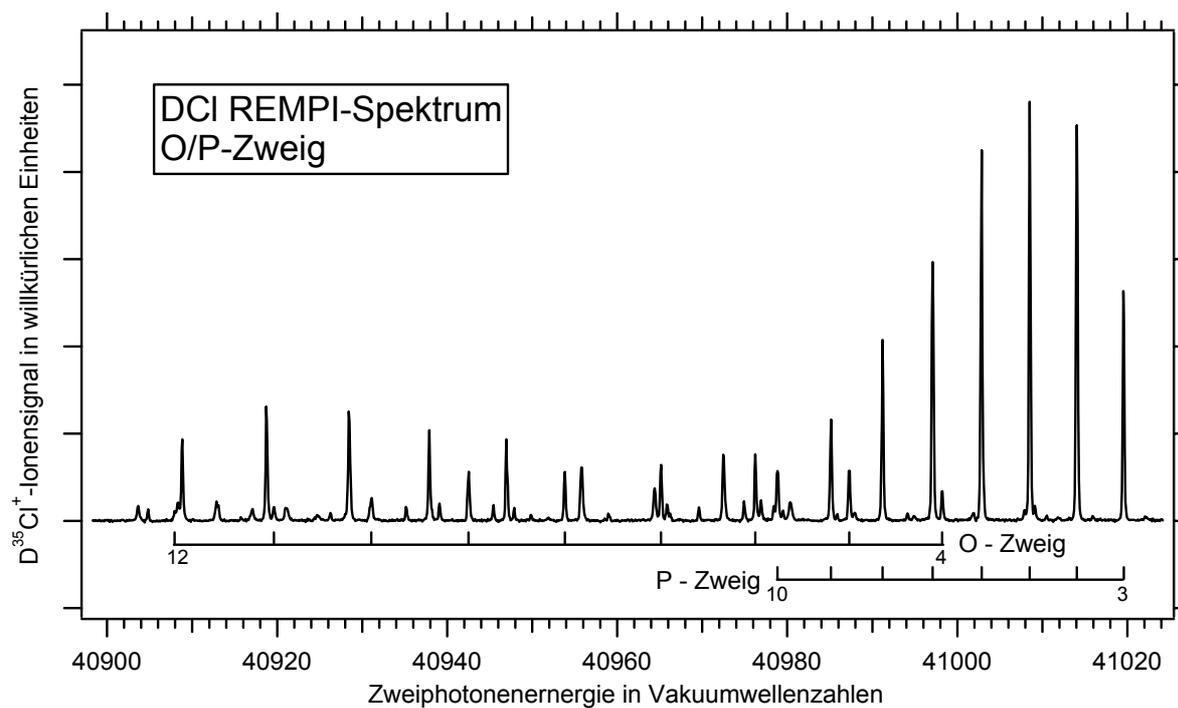


Abbildung 4-6: O- bzw. P-Zweig des DCI REMPI-Spektrums.

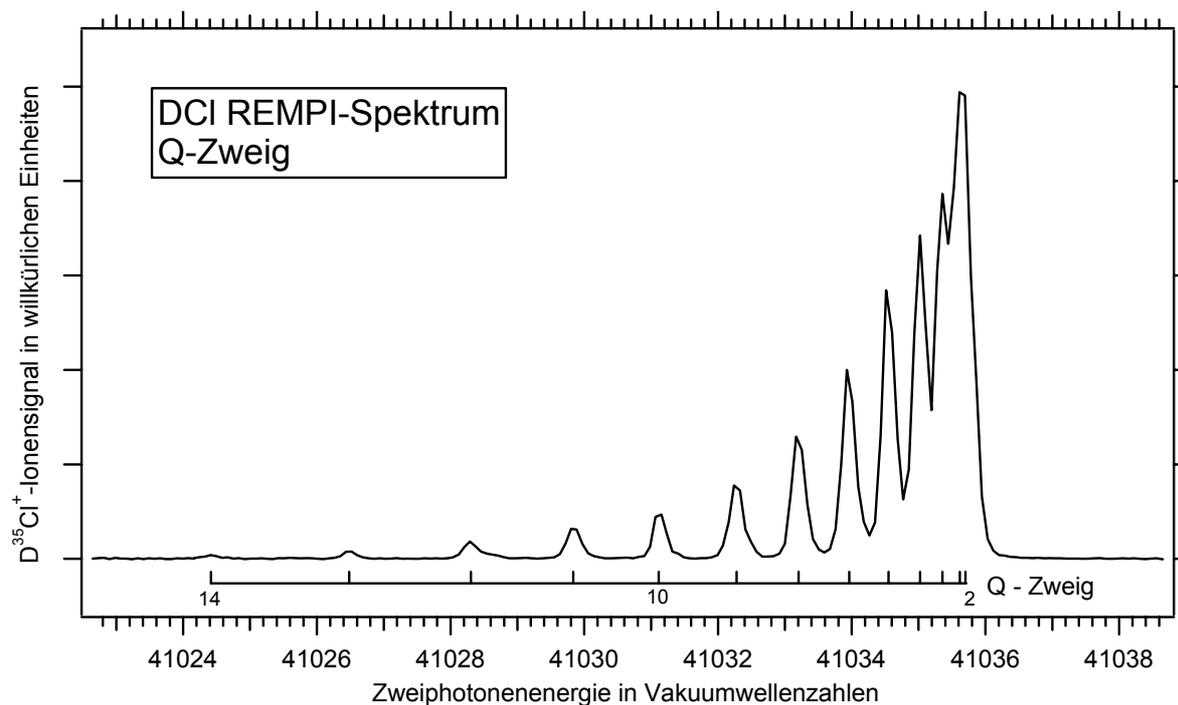


Abbildung 4-7: Q-Zweig des DCI REMPI-Spektrums.

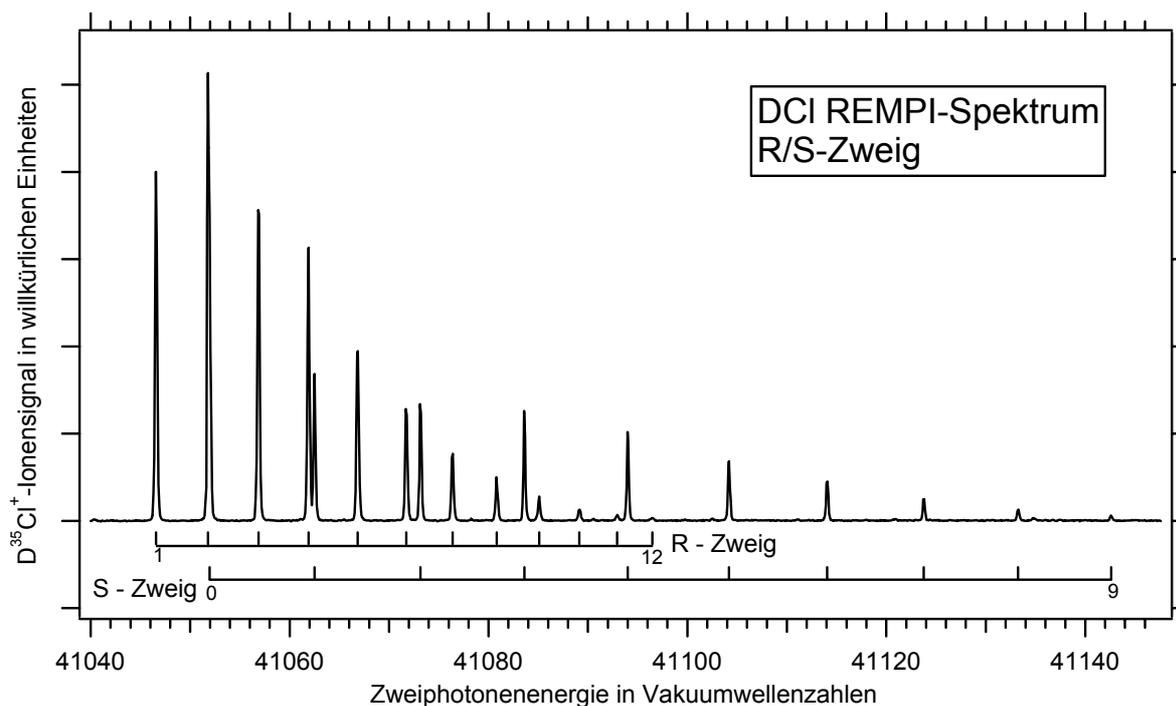


Abbildung 4-8: R- bzw. S-Zweig des DCI REMPI-Spektrums.

In Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 sind die experimentell ermittelten Energien für die $f^3\Delta_2(v=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v=0)$ -Übergänge angegeben. Zur genauen Bestimmung der energetischen Lage der spektroskopischen Übergänge wurden die Signale der Spektren jeweils an eine Lorentzfunktion angepaßt.

J'	O-Zweig (cm^{-1})		P-Zweig (cm^{-1})		Q-Zweig (cm^{-1})		R-Zweig (cm^{-1})		S-Zweig (cm^{-1})	
	H^{35}Cl	H^{37}Cl								
0									82077.86	82077.91
1							82056.91	82057.01	82122.02	82122.04
2					82015.58	82015.55	82080.32	82080.38	82166.77	82166.67
3			81952.89	81953.12	82017.80	82017.95	82104.15	82104.17	82211.47	82211.31
4	81869.00	81869.40	81934.42	81934.70	82020.56	82020.70	82127.66	82127.63	82255.16	82254.92
5	81829.90	81830.32	81916.46	81916.75	82023.42	82023.53	82151.45	82151.35	82298.87	
6			81898.51	81898.73	82025.98	82026.06	82174.57	82174.36		
7			81880.77	81881.14	82028.06	82028.15	82197.00			
8			81862.53	81862.90	82029.44	82029.52				

Tabelle 4-2: Experimentell ermittelte $\text{HCl } f^3\Delta_2(v=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'=0)$ -Übergangsenergien.

J'	O-Zweig (cm ⁻¹)		P-Zweig (cm ⁻¹)		Q-Zweig (cm ⁻¹)		R-Zweig (cm ⁻¹)		S-Zweig (cm ⁻¹)	
	D ³⁵ Cl	D ³⁷ Cl								
0									82103.92	82103.80
1							82093.16	82093.31	82124.99	82125.06
2					82071.40	82071.40	82103.58	82103.80	82146.32	82146.32
3			82039.14	82039.41	82071.23	82071.23	82113.76	82113.83	82167.21	82167.15
4	81996.43	81996.86	82028.13	82028.49	82070.72	82070.89	82123.81	82123.85	82188.02	82187.86
5	81974.58	81975.11	82017.03	82017.39	82070.05	82070.26	82133.70	82133.69	82208.36	82208.16
6	81952.48	81953.08	82005.72	82006.10	82069.10	82069.29	82143.48	82143.44	82228.10	82227.81
7	81930.29	81930.88	81994.19	81994.59	82067.93	82068.13	82152.76	82152.69	82247.55	82247.18
8	81907.66	81908.30	81982.42	81982.82	82066.41	82066.62	82161.64	82161.55	82266.50	82266.07
9	81885.03	81885.80	81970.26	81970.72	82064.56	82064.74	82170.18	82170.03	82285.22	82284.71
10	81862.15	81862.99	81957.69		82062.23	82062.43	82178.29	82178.11		
11	81839.21	81840.01			82059.67	82059.85	82185.89	82185.65		
12	81815.84	81816.63			82056.61	82056.75	82192.92			
13					82052.97	82053.18				
14					82048.83	82049.00				

Tabelle 4-3: Experimentell ermittelte HCl $f^3\Delta_2(v=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v'=0)$ -Übergangsenergien.

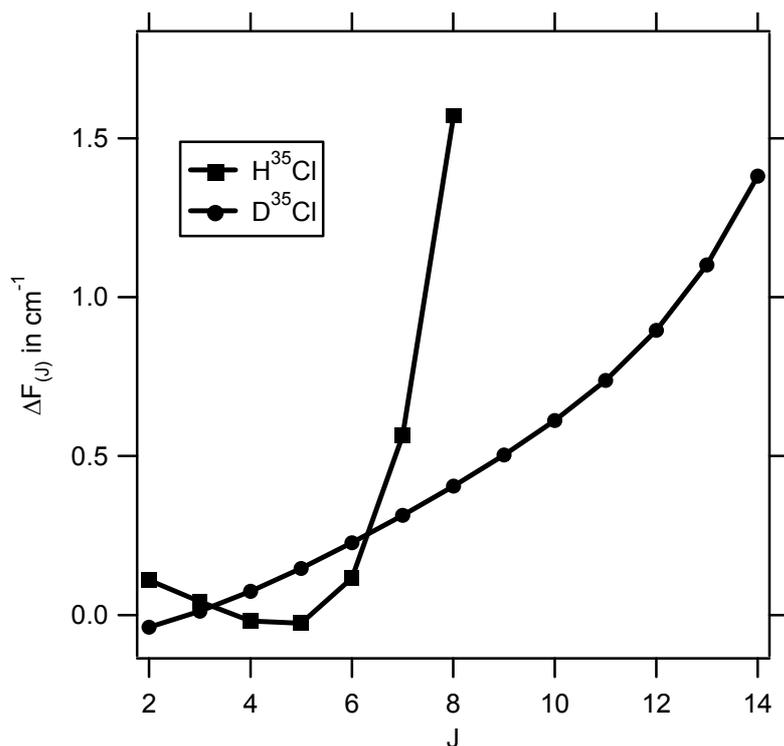
Die Zuordnung der spektroskopischen Übergänge erfolgt mit Hilfe einer Simulation der Übergänge unter der Verwendung der Gl. 2-21. Dies erleichtert das Verständnis der Spektren insbesondere im Bereich des O- und P-Zweigs, wo sie durch Rotationslinien eines anderen Übergangs überlagert werden. Die zur Rechnung benötigten Rotations- bzw. Zentrifugalaufweitungskonstanten für den $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand des HCl bzw. DCI finden sich in der Literatur. Die für den Rydbergzustand werden zunächst willkürlich gewählt und variiert, bis die Wurzel aus der Fehlerquadratsumme minimal wird. In Tabelle 4-4 sind die der Literatur entnommenen Rotationskonstanten für den HCl/DCI $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand sowie die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten spektroskopischen Parameter des $f^3\Delta_2(v=0)$ -Rydbergzustands zusammengefasst. Die Rotationsniveaus des $f^3\Delta_2$ -Zustands erleiden eine Λ -Aufspaltung, wie sie in Kapitel 2.4.2 beschrieben ist. Es ergeben sich demnach zwei Sätze von molekularen Parametern jeweils für die e- bzw. f-Komponenten der Rotationsniveaus im Rydbergzustand. Die Übergänge von O-, Q- und S-Zweig erfolgen dabei in e-Komponenten der Rotationsniveaus des $f^3\Delta_2$ -Zustands, die von P- und R-Zweig in die f-Komponenten. Die Bezeichnung der Λ -verdoppelten Komponenten erfolgt in der Literatur auch nach dem von Brown et al.¹⁰⁶ und Alexander et al.¹⁰⁷ vorgeschlagenen Schema unter Berücksichtigung der

Symmetrie. Dabei gilt für den hier diskutierten $f^3\Delta_2$ -Zustand, dass die e-Komponenten mit A' und die f-Komponenten mit A'' bezeichnet werden. Die angegebenen Daten für den „Bandenursprung“ ν_0 des $f^3\Delta_2$ -Zustands sind rein theoretischer Natur, da bei einem Δ -Zustand keine Rotationsniveaus mit $J = 0$ und $J = 1$ existieren. Auch würde ein hypothetischer 0-0-Übergang lediglich in die e-Komponente führen. Allerdings werden diese Parameter benötigt, um die Termenergien der Zustände mit $J \geq 2$ zu berechnen.

Außerdem sind die effektiven Größen der molekularen Parameter angegeben. Diese werden jeweils aus dem Mittelwert der jeweiligen Daten für die A' und A'' Komponenten gebildet und spiegeln die Ergebnisse ohne Berücksichtigung der Λ -Aufspaltung wider. Hierdurch lassen sich die hier ermittelten Werte besser mit denen aus Arbeiten vergleichen, in denen die Λ -Aufspaltung nicht aufgelöst werden kann.

Die Λ -Aufspaltung wächst mit steigendem J , das heißt, mit zunehmender Rotation des Moleküls ist dieser Effekt immer ausgeprägter. Das schwerere $D^{35}\text{Cl}$ zeigt hier aber ein anderes Verhalten als das $H^{35}\text{Cl}$. Während die Aufspaltung beim DCI etwa quadratisch mit J wächst, ist diese beim HCl bei niedrigen J -Werten ($J = 2$ bis $J = 6$) zunächst nicht so ausgeprägt, steigt dann aber mit höheren J -Werten stark, etwa mit J^3 . Zur Veranschaulichung der Gegebenheiten ist in Abbildung 4-9 die Aufspaltung der Rotationsniveaus in Einheiten der Termenergie gegen J aufgetragen.

In Tabelle 4-5 sind spektroskopische Parameter für den HCl - und $\text{DCI } f^3\Delta_2(v = 0)$ -Rydbergzustand zusammengefasst, welche der Literatur entnommen wurden. Daten des $H^{37}\text{Cl}$ bzw. $D^{37}\text{Cl}$ lagen dabei nach Kenntnis des Autors bislang nicht vor. Es finden sich jedoch einige Arbeiten, bei denen Rotationskonstanten und Bandenursprünge für das $H^{35}\text{Cl}$ und $D^{35}\text{Cl}$ ermittelt wurden, und im Folgenden soll ein kurzer Vergleich der neuen Daten (Tabelle 4-4) mit Werten aus der Literatur erfolgen.

Abbildung 4-9: Entwicklung der Λ -Aufspaltung mit steigendem J.

X $1\Sigma^+(v'' = 0)$-Zustand des HCl/DCI				
	H^{35}Cl ¹¹	H^{37}Cl ¹⁰⁸	D^{35}Cl ¹⁰⁹	D^{37}Cl ¹⁰⁸
B ₀	10.440254	10.4243(2)	5.39224 ₇	5.3757(3)
D ₀	5.28281 10 ⁻⁴	5.27(1) 10 ⁻⁴	1.4020 10 ⁻⁴	1.359(10) 10 ⁻⁴
H ₀	1.7078 10 ⁻⁸	1.63(19) 10 ⁻⁸	2.36 ₇ 10 ⁻⁹	-
v ₀	0	0	0	0
Alle Angaben in Wellenzahlen				
f³ $\Delta_2(v' = 0)$-Zustand des HCl/DCI				
	H^{35}Cl	H^{37}Cl	D^{35}Cl	D^{37}Cl
B ₀ A'	10.9360(18)	10.9484(14)	5.33987(51)	5.32792(56)
B ₀ A''	10.9229(14)	10.8995(18)	5.34884(65)	5.33161(66)
B ₀ eff.	10.9295(23)	10.9240(23)	5.34436(83)	5.32976(87)
D ₀ A'	5.022(27) 10 ⁻³	6.043(32) 10 ⁻³	5.018(23) 10 ⁻⁴	5.506(24) 10 ⁻⁴
D ₀ A''	4.995(21) 10 ⁻³	4.767(32) 10 ⁻³	5.408(30) 10 ⁻⁴	5.366(42) 10 ⁻⁴
D ₀ eff.	5.009(34) 10 ⁻³	5.405(45) 10 ⁻³	5.213(38) 10 ⁻⁴	5.436(48) 10 ⁻⁴
H ₀ A'	1.248(39) 10 ⁻⁵	2.146(27) 10 ⁻⁵	4.15(17) 10 ⁻⁷	5.74(17) 10 ⁻⁷
H ₀ A''	1.836(27) 10 ⁻⁵	1.590(58) 10 ⁻⁵	5.56(27) 10 ⁻⁷	5.72(27) 10 ⁻⁷
H ₀ eff.	1.542(47) 10 ⁻⁵	1.868(64) 10 ⁻⁵	4.86(32) 10 ⁻⁷	5.730 10 ⁻⁷
v ₀ A'	82012.41(50)	82012.36(50)	82071.99(50)	82072.08(50)
v ₀ A''	82012.59(50)	82012.79(50)	82071.81(50)	82072.03(50)
v ₀ eff.	82012.50(71)	82012.74(71)	82071.90(71)	82072.06(71)
Alle Angaben in Wellenzahlen				

Tabelle 4-4: Spektroskopische Parameter des HCl bzw. DCI.

Tilford und Ginter¹² erhielten mit hochaufgelöster Absorptionsspektroskopie Zugang zu zahlreichen Rydbergzuständen des HCl und DCl. Bei dieser Arbeit geht nur der P-, Q- und R-Zweig in die Analyse ein, da der Absorption ein Einphotonenprozess zugrunde liegt. Das ist möglicherweise für die Analyse der e-Komponenten recht ungünstig, denn dabei geht nur der Q-Zweig mit seinen sehr eng beieinanderliegenden Rotationslinien in die Analyse ein. Geht man davon aus, dass die Δ^+ -Werte aus dem Q-Zweig erhalten wurden und die Δ^- -Werte aus dem P- und R-Zweig, ergibt sich ein invertiertes Dublett für die Λ -Aufspaltung. Dies kann weder durch die vorliegende Arbeit noch durch die von Green et al. bestätigt werden. Ein Vergleich der Rotationskonstanten B^f bzw. B^e zeigt, dass die neuen Werte größer sind, sie weichen schon in der ersten Nachkommastelle voneinander ab. Die Differenz $B^e - B^f$ ist bei den hier ermittelten Rotationskonstanten deutlich geringer. Dagegen ist die Übereinstimmung der Rotationskonstanten des $D^{35}\text{Cl}$ recht gut. Allerdings sind in der Arbeit von Tilford und Ginter die Werte beider Komponenten bis auf den Fehler gleich groß, hier scheint das Experiment keine Auflösung der Λ -Aufspaltung zu erzielen. Es bestätigt sich aber der Trend aus den Daten der hier vorliegenden Arbeit, dass die Λ -Aufspaltung beim DCl deutlich kleiner ist als beim HCl. Die Werte für ν_0 sind beim $H^{35}\text{Cl}$ etwa 3 cm^{-1} , beim $D^{35}\text{Cl}$ etwa 2 cm^{-1} größer als in der vorliegenden Arbeit.

Eine umfangreiche Untersuchung von Rydbergzuständen des HCl mit einer (2+1) REMPI-Molekularstrahltechnik wurde von Green, Bickel und Wallace^{110,111,112} durchgeführt. Auch bei dieser Arbeit erfolgte die Bestimmung der molekularen Parameter für unterschiedliche Paritäten der Rotationsniveaus im Rydbergzustand. Daten für das DCl geben die Autoren beim $f^3\Delta_2$ -Zustand nicht an. Die Werte für das $H^{35}\text{Cl}$ entsprechen sich im Trend gut, sind allerdings wiederum etwas kleiner als die neuen. Auch aus dieser Arbeit ergibt sich kein invertiertes Dublett für die Λ -Aufspaltung. Die Werte für ν_0 sind ca. 2 cm^{-1} größer als in der vorliegenden Arbeit. Für $B^e - B^f$ ergibt sich bei Green, Bickel und Wallace ein Wert von $B^e - B^f = 0.0192\text{ cm}^{-1}$, in der vorliegenden Arbeit $B^e - B^f = 0.0131\text{ cm}^{-1}$. Die Rotationskonstanten sind allerdings nur bedingt vergleichbar, da Green, Bickel und Wallace keinen kubischen Term berücksichtigen.

H³⁵Cl					
Ref.		ν_0 (cm ⁻¹)	B_0 (cm ⁻¹)	D_0 (10 ⁻³ cm ⁻¹)	H_0 (10 ⁻⁵ cm ⁻¹)
Tilford und Ginter	Δ^+	82015.5	10.83 ₆	2.8	--
	Δ^-	82015.2	10.86 ₆	3.1	--
Green et al.	A'	82014.61(19)	10.9148(22)	4.3822(11)	--
	A''	82014.89(25)	10.8956(17)	3.5615(5)	--
Callaghan et al.		82010	10.705*	1.3	--
Penno et al.		82011.5±0.5	11.00±0.3	--	--
Diese Arbeit	A'	82012.41(50)	10.9360(18)	5.022(27)	1.248(39)
	A''	82012.59(50)	10.9229(14)	4.995(21)	1.836(27)
	eff.	82012.50(71)	10.9295(23)	5.009(34)	1.542(47)
D³⁵Cl					
Ref.		ν_0 (cm ⁻¹)	B_0 (cm ⁻¹)	D_0 (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)	H_0 (10 ⁻⁷ cm ⁻¹)
Tilford und Ginter	Δ^+	82074.2	5.32 ₉	3.9	
	Δ^-	82074.1	5.32 ₇	3.9	
Callaghan et al.		82070	5.318*	6	
		--	5.314**	--	
Diese Arbeit	A'	82071.99(50)	5.33987(51)	5.018(23)	4.15(17)
	A''	82071.81(50)	5.34884(65)	5.408(30)	5.56(27)
	eff.	82071.90(71)	5.34436(83)	5.213(38)	4.86(32)

*aus P-, R-Zweig; ** aus O-, P-Zweig

Tabelle 4-5: Literaturdaten der molekularen Parameter des DCI/HCl $f^3\Delta_2$ -Zustands.

Callaghan et al.¹⁴ und Penno et al.²³ führten Arbeiten am HCl ebenfalls mit einer (2+1) REMPI-Technik durch. Die ersteren haben dabei auch D³⁵Cl untersucht. Die Rotationskonstanten bei Callaghan et al. weichen signifikant von den hier ermittelten ab. Die Werte für ν_0 sind ca. 2 cm⁻¹ kleiner als in der vorliegenden Arbeit.

Dagegen findet sich zwischen dieser Arbeit und der von Penno et al. eine Übereinstimmung im Rahmen der Fehlergrenzen.

In den anderen Arbeiten sind keine kubischen Terme in die Analyse der Spektren zur Ermittlung der Rotationskonstanten einbezogen worden. Diese Vereinfachung führt jedoch, wenn höhere J-Zustände betrachtet werden, zu einer weniger guten Beschreibung des Spektrums. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit – die Spektren werden bei Raumtemperatur aufgenommen – sind beim HCl Zustände mit $J \leq 8$ und zum DCI mit $J \leq 14$ zu beobachten. Verwendet man nunmehr die bislang zugänglichen spektroskopischen Parameter zur Beschreibung unserer Spektren führt dies insbesondere im Bereich der Übergänge mit hohen J-Werten zu Abweichungen zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum von mehreren cm⁻¹. Dieser Effekt ist bei den DCI-Spektren weniger ausgeprägt als beim HCl, H_{HCl} ist um zwei Größenordnungen größer als H_{DCI} (10⁻⁵ vs. 10⁻⁷). Gleichwohl sollten sie bei beiden Systemen berücksichtigt werden.

4.2 Zweifarbexperimente

Aus den REMPI-Spektren ergibt sich, dass es möglich ist, HCl und DCI im $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand in definierten Drehimpuls- oder, genauer gesagt, Rotationszuständen zu präparieren. Das Experiment ist bis hierhin also rotationszustandsselektiv. Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen ist aber die Frage nach der Rotationszustandsverteilung im Ionengrundzustand.

Einen Zugang zu diesen Informationen kann die Photoelektronenspektroskopie (PES) liefern. Dabei erfolgt eine Analyse der Energieverteilung der Photoelektronen nach einem REMPI-Prozess. In einer derartigen Arbeit von C. A. de Lange und Mitarbeitern¹¹³ zeigt sich, dass die Ionisation über den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand mit einer „prospensity“ von $\Delta v = 0$ erfolgt. Beim Übergang bzw. beim Ionisationsschritt dominieren Prozesse, die schwingungszustandsselektiv ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl v erfolgen. Dass dies so ist, lässt sich anhand der Born-Oppenheimer Näherung verstehen. Die Kernbewegung ist verglichen mit der der Elektronen langsam.

Für die Fragestellung, die dieser Arbeit zugrunde liegt, sind Photoelektronenspektren aber ungünstig, da die dem Autor bekannten PES-Spektren erst bei höheren J-Werten Rotationsauflösung zeigen^{113,74} und eine Analyse der Besetzungsverteilung im Hinblick auf Rotationszustände somit für kleine J-Werte nicht möglich ist.

Daher wird hier ein anderer Weg beschritten, um die gewünschten Informationen zu erhalten. Die Besetzungsverteilung im Ionengrundzustand wird durch Anregung mit Photonen geeigneter Wellenlänge in einen höheren elektronischen Zustand projiziert. Man erhält wiederum Absorptionsspektren, deren Analyse die Ermittlung der gewünschten Daten ermöglicht. Die Vorgehensweise bei diesem Doppelresonanzexperiment sei anhand einer grafischen Auftragung der hier relevanten Potentialkurven verdeutlicht (Abbildung 4-10). Zunächst erfolgt der REMPI-Prozess. Ausgehend vom $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand des HCl mit der Elektronenkonfiguration $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (4\sigma)^2 (5\sigma)^2 (2\pi)^4$ erfolgt er mit der ersten Farbe (λ_1) über den resonanten $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand. Durch die Ionisation wird das HCl-Molekül dabei in den $X^2\Pi_{3/2}$ -Ionengrundzustand geführt, wobei ein Elektron aus dem 2π -Orbital, also ein „p-Elektron“, emittiert wird.

Nunmehr erfolgt mit der zweiten Farbe λ_2 eine Anregung aus dem $X^2\Pi_{3/2}$ -Ionengrundzustand in den $A^2\Sigma^+$ -Ionenzustand. Die Potentialkurve des $A^2\Sigma^+$ -Zustands wird dabei von den Kurven der drei nicht gebundenen Zustände $^4\Pi$, $^2\Sigma^-$ und $^4\Sigma^-$ gekreuzt, was zur Prädissociation des $A^2\Sigma^+$ -Ionenzustands führt. Durch die Prädissociation entstehen Cl^+ -Ionen, diese können massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die so erhaltenen Spektren können entsprechend als Prädissociationsspektren (PD-Spektren) bezeichnet werden. Die Prädissociationsschwelle liegt beim HCl dabei im Bereich des $A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs. Dieser Übergang ist in Abbildung 4-10 durch Pfeile angedeutet.

Auch für Übergänge unterhalb der Prädissociationsschwelle lassen sich mit dieser Methode PD-Spektren erhalten. Dabei erfolgen resonante Zweiphotonenübergänge mit Photonen der Energie λ_2 , mit dem ersten Photon erfolgt eine Anregung in einen resonanten Zustand unterhalb der Dissoziationsschwelle. Durch ein zweites Photon derselben Farbe erfolgt die Photofragmentation, die zur Bildung der Chlorionen führt und den massenspektroskopischen Nachweis ermöglicht.

Die Potentialkurven des HCl und des schwereren DCI entsprechen einander, die elektronische Wellenfunktion ist dieselbe. Dagegen unterscheiden sich die Schwingungs- und die Rotationswellenfunktion aufgrund der verschiedenen Masse von Wasserstoff und Deuterium voneinander. Die Lage der Schwingungs- und entsprechenden Rotationsniveaus ist somit bei DCI anders als beim HCl, die Prädissociationsschwelle liegt energetisch oberhalb des DCI $A^2\Sigma^+(v' = 9)$ -Zustands.

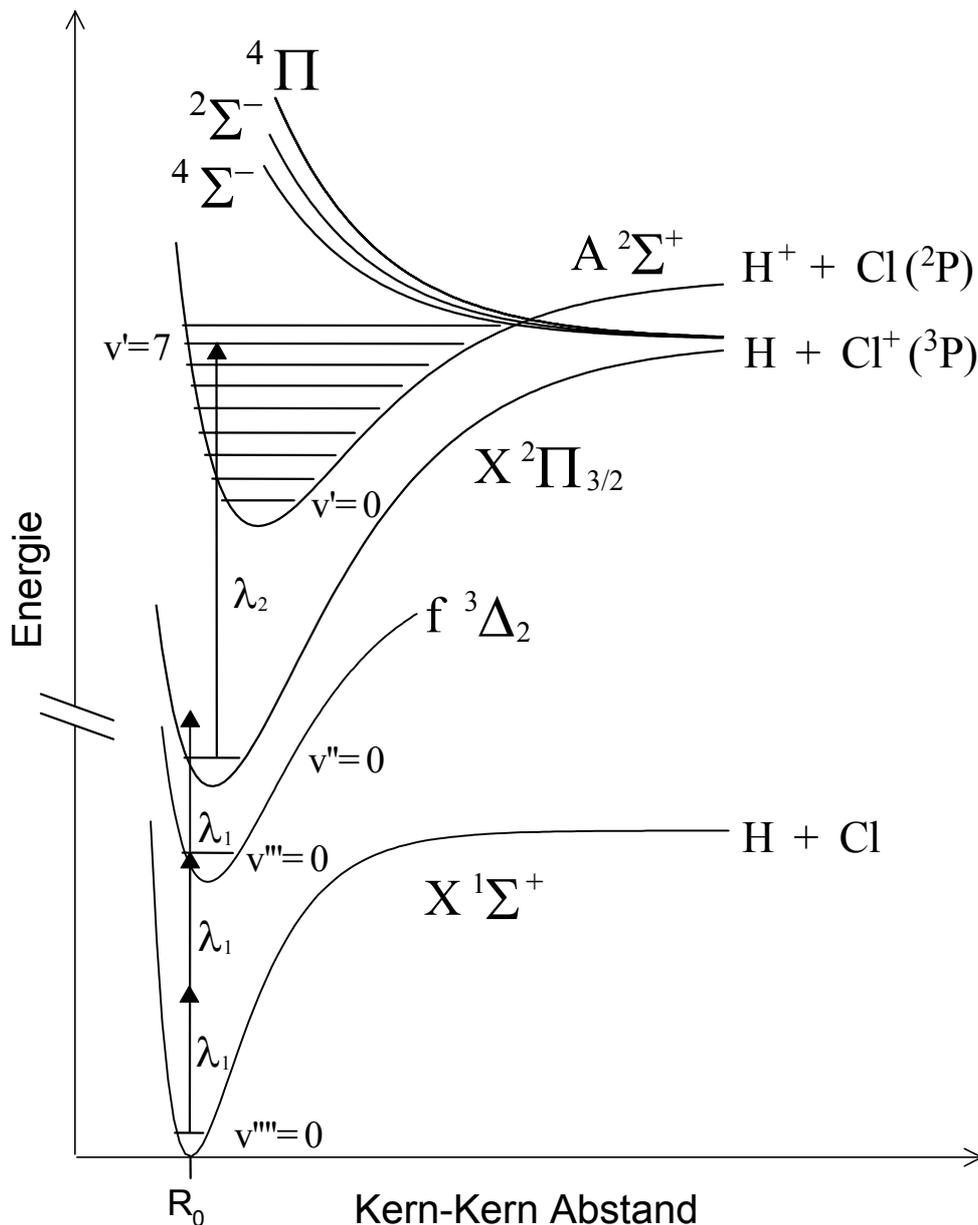


Abbildung 4-10: Für diese Arbeit relevante Potentialkurven des HCl.

Auch bei der Prädissoziationsspektroskopie erhält man zunächst Flugzeitmassenspektren. Beim ersten Laser wird die Wellenlänge des Laserlichts so gewählt, dass die Ionisation über einen bestimmten rovibronischen Zustand des resonanten Rydbergzustands erfolgt. Die Wellenlänge der ersten Farbe wird dann während der Messung nicht mehr verändert, das heißt, der Laser bleibt „fest“ auf dieser Wellenlänge stehen. In den unten (Abbildung 4-11 ff.) dargestellten Massenspektren erfolgt die Ionisation über die R(1)-Linie, der resonante Zustand, über den die Ionisation erfolgt, ist der $f^3\Delta_2$ ($N''' = 0$, $J''' = 0$)-Zustand. In den

Massenspektren bei der Prädissoziationsspektroskopie ist somit immer das HCl^+ - bzw. DCI^+ -Signal als Mutterionensignal zu sehen.

Der zweite Laser sorgt nunmehr für die Anregung vom Ionengrundzustand in den $A^2\Sigma^+$ -Zustand des HCl^+ bzw. DCI^+ . Ein Cl^+ -Fragmentationensignal tritt immer auf, wenn die Laserwellenlänge der Energiedifferenz zwischen den Rotationsniveaus im Ausgangszustand und im $A^2\Sigma^+$ -Zustand entspricht. Es erscheint ein zusätzliches Signal, das der Masse $m/z = 35$ ($^{35}\text{Cl}^+$) und $m/z = 37$ ($^{37}\text{Cl}^+$) entspricht. Die in Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 dargestellten Massenspektren werden durch $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - und $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge erhalten.

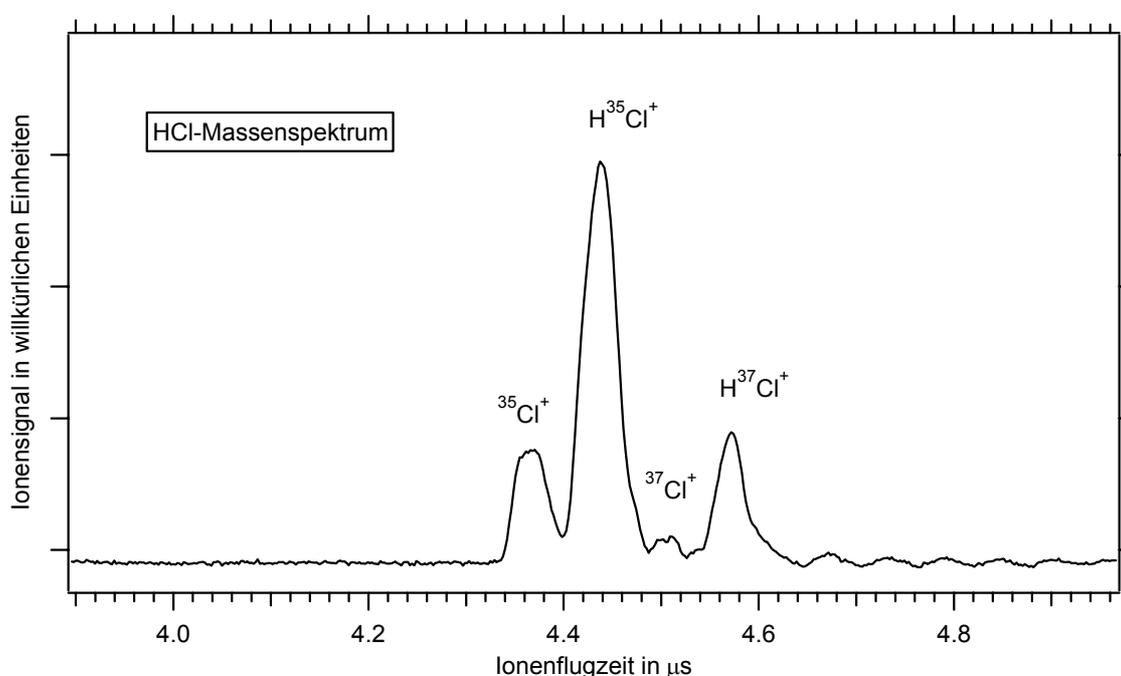


Abbildung 4-11: HCl-Massenspektrum aus dem Zweifarbeexperiment.

Dabei wurde die Wellenlänge der zweiten Farbe jeweils so gewählt, dass ein $Q_1(J'' = 1.5)$ -Übergang erfolgt. Die Laserenergie der zweiten Farbe beträgt dabei 37542.15 cm^{-1} beim HCl und 37955.54 cm^{-1} beim DCI.

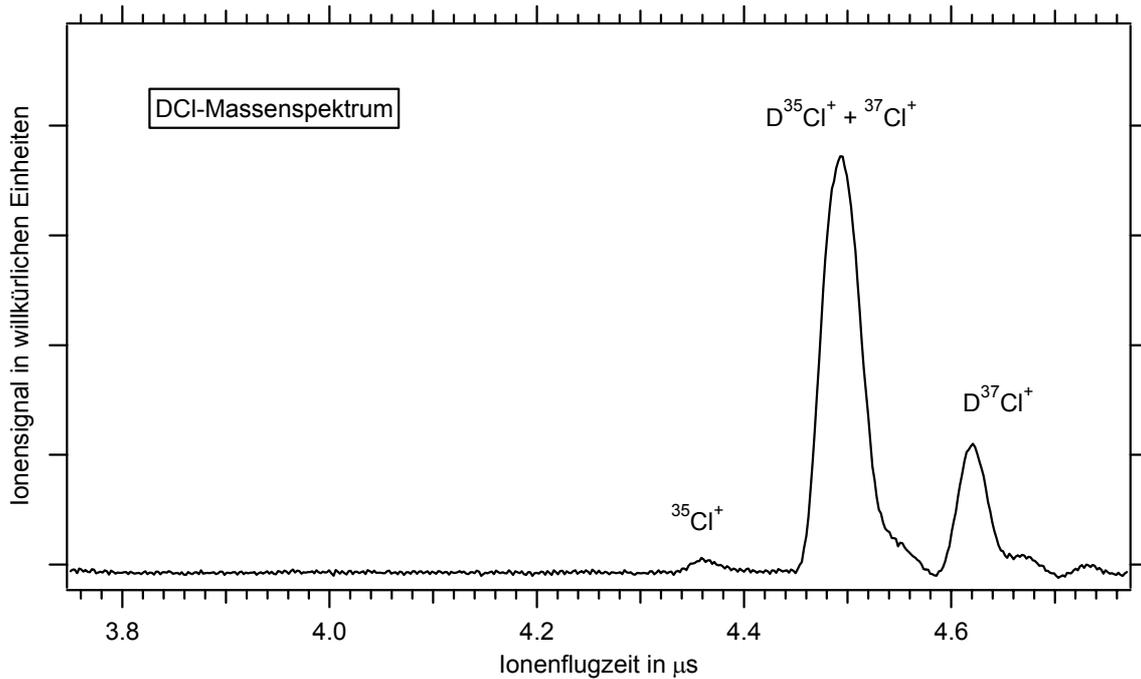


Abbildung 4-12: DCI-Massenspektrum aus dem Zweifarbexperiment.

Die Ionenflugzeiten betragen bezogen auf den Zeitpunkt der Ionisation durch den ersten Laser für $^{35}\text{Cl}^+$ $4.36\ \mu\text{s}$, für H^{35}Cl^+ $4.44\ \mu\text{s}$, für D^{35}Cl^+ und $^{37}\text{Cl}^+$ $4.50\ \mu\text{s}$, für H^{37}Cl^+ $4.57\ \mu\text{s}$ und für D^{37}Cl^+ $4.62\ \mu\text{s}$ mit den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Spektrometereinstellungen. Beim DCI ist somit die Auswertung des $^{37}\text{Cl}^+$ -Fragmentationensignals erschwert, da es vom Mutterionensignal überlagert wird.

Die Integration der Massensignale der Fragmentationen bei den entsprechenden Flugzeiten ergibt bei Auftragung gegen die Photonenenergie des zweiten Lasers nunmehr ein Prädissoziationsspektrum. Die Intensität des Fragmentationensignals kann dabei auf die der Mutterionensignale normiert werden, dadurch können Schwankungen in der Pulsenergie des Pumplasers ausgeglichen werden.

Mit dem hier vorgestellten Experiment sind HCl-Prädissoziationsspektren der Übergänge $A^2\Sigma^+(v' = 4) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ bis $A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ zugänglich. Beim DCI können Spektren der Übergänge $A^2\Sigma^+(v' = 6) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ bis $A^2\Sigma^+(v' = 12) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ erhalten werden. In Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 finden sich eine Übersicht über die aufgenommenen Spektren. Die dargestellten Intensitätsverhältnisse entsprechen dabei nicht unbedingt den realen Verhältnissen, da bei der Auftragung verschiedene Spektren dargestellt werden, welche nicht auf die Laserintensität normiert sind. Die Untersuchung erstreckt sich auf einen

Energiebereich von 33900 cm^{-1} bis 40500 cm^{-1} beim HCl^+ und 34950 cm^{-1} bis 39600 cm^{-1} beim DCI^+ .

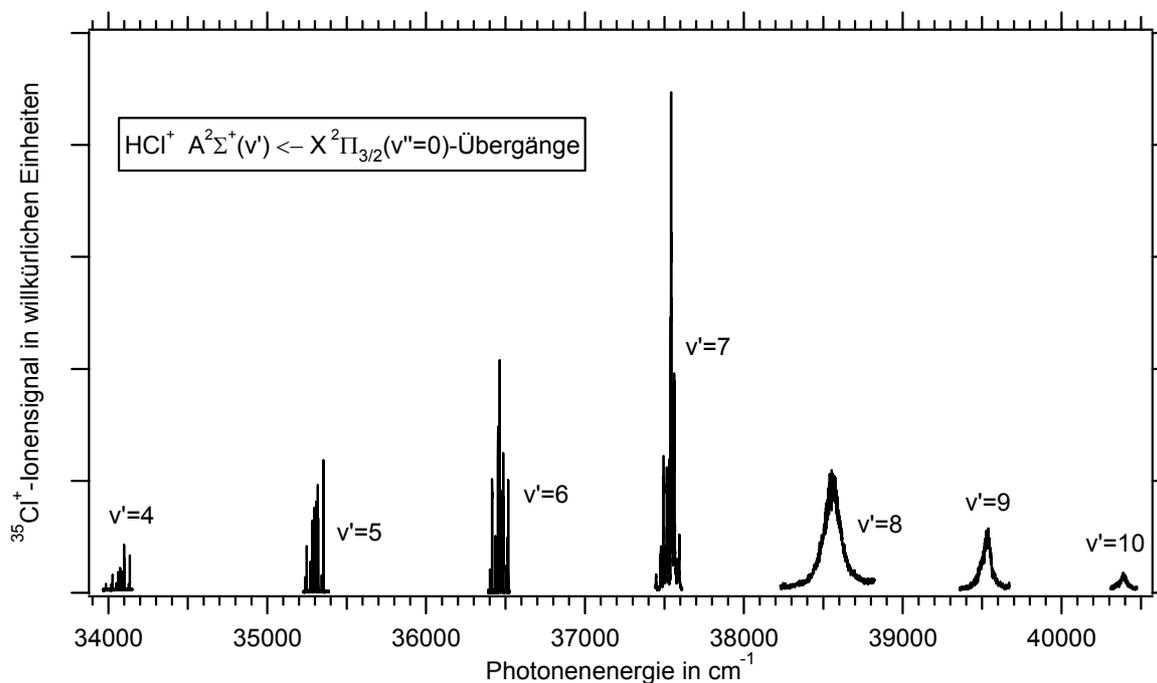


Abbildung 4-13: $\text{HCl}^+ \text{ A}^2\Sigma^+(v' = 4-10) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge.

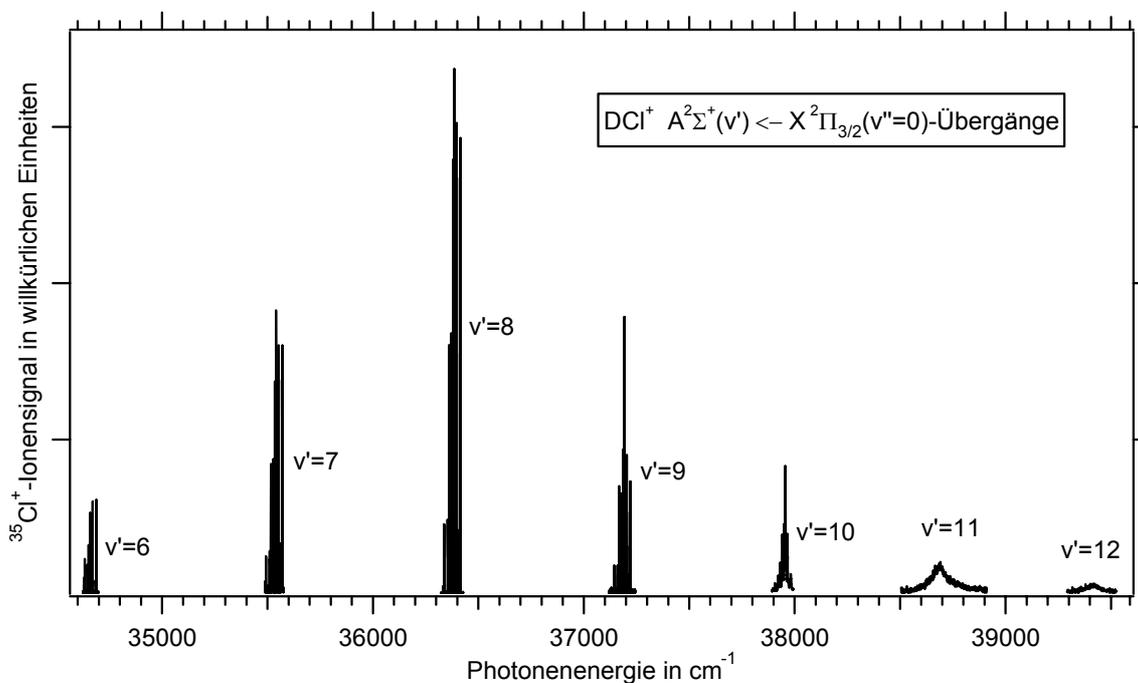


Abbildung 4-14: $\text{DCI}^+ \text{ A}^2\Sigma^+(v' = 6-12) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Übergänge, die über die Zustände unterhalb der Prädissociationsschwelle verlaufen, näher betrachtet. Anschließend wird auf die eingegangen werden, welche im Bereich der Prädissociationsschwelle erfolgen. Abschließend erfolgt eine Untersuchung derjenigen spektroskopischen Übergänge, die in Zustände oberhalb der Dissoziationsschwelle führen.

4.2.1 Die Übergänge unterhalb der Prädissociationsschwelle

Neben Informationen über die Prädissociationsschwelle und die Zustandsverteilung sowie Lebensdauer der Zustände, welche energetisch über der Prädissociationsschwelle liegen, sind durch die Prädissociationsspektroskopie auch spektroskopische Parameter der Zustände unterhalb der Schwelle zugänglich. Der Mechanismus der Photodissoziation ist dabei der, dass durch Anregung mit dem zweiten Laser zunächst resonante Zustände unterhalb der Prädissociationsschwelle populiert werden. Diese Zustände haben eine relativ lange Lebensdauer im Mikrosekundenbereich. Durch ein zweites Photon derselben Farbe erfolgt dann eine weitere Anregung in einen nicht gebundenen Zustand, welcher energetisch über der Prädissociationsschwelle liegt, gefolgt von Photofragmentation und Nachweis des Cl^+ -Fragmentions. Exemplarisch sei im Folgenden eine Beschreibung der Spektren, welche über die $A^2\Sigma^+(v' = 4-6) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge vom H^{35}Cl^+ bzw. $A^2\Sigma^+(v' = 6-9) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge vom D^{35}Cl^+ erhalten wurden, gegeben. Dabei wird der Übergang über die R(1)-Linie des resonanten $f^3\Delta_2(v = 0)$ -Rydbergzustands in den $^2\Pi_{3/2}$ -Ionengrundzustand geführt und es wird nur das Isotop H^{35}Cl sowie D^{35}Cl betrachtet. Der erste Laser ist im Zweifarbexperiment der Pumplaser bezogen auf das zu untersuchende System und wird auf eine Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41028.46 \text{ cm}^{-1}$ beim HCl^+ bzw. $\tilde{\nu} = 41046.58 \text{ cm}^{-1}$ beim DCl^+ eingestellt. Prinzipiell lassen sich mit dieser Methode auch $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}$ -Übergänge untersuchen, es können andere Pumplinien verwendet werden. Genauso ist eine Betrachtung von Hydrogen- und Deuteriochlorid mit dem schweren Chlorisotop möglich. Da diese Übergänge jedoch durch Emissionsspektroskopie zugänglich sind, sei die hier vorgestellte Betrachtung auf die oben genannten Übergänge beschränkt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt dabei 0.24 cm^{-1} bei den Spektren über die $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v'' = 4,5)$ -

Übergänge und 0.12 cm^{-1} bei den übrigen. Die Schrittweite entspricht dabei dem relativen Fehler der Photonenenergie beim Vergleich der einzelnen Linien zueinander, der Fehler der absoluten Energie beträgt $\Delta E = \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 sind typische Spektren dargestellt, welche über den $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 6) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - bzw. über den $\text{D}^{35}\text{Cl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang erhalten wurden. Aufgetragen ist jeweils das $^{35}\text{Cl}^+$ -Fragmentationensignal bezogen auf das Gesamtionensignal ($\text{H}^{35}\text{Cl}^- + ^{35}\text{Cl}^-$ bzw. $\text{D}^{35}\text{Cl}^- + ^{35}\text{Cl}^-$ -Signal) in Prozent bei der jeweiligen Photonenenergie des zweiten Lasers. Aufgrund der Lebensdauern der beteiligten Zustände und der gegebenen Auflösung des Experiments werden scharfe Signale mit gut aufgelöster Rotationsstruktur erhalten. Es ist jeweils die entsprechende Zuordnung der Signale zu den Zweigen P_1 , Q_1 , R_1 , P_{21} , Q_{21} oder R_{21} angedeutet, Q_1 und P_{21} bzw. Q_{21} und R_1 bilden jeweils Dubletts. Prinzipiell lassen sich bei diesen Spektren 18 Übergänge beobachten, was aufgrund der Auswahlregeln für den Ionisationsschritt zunächst etwas überrascht, denn die Hälfte der Linien entspricht Übergängen aus unerwarteten Paritätszuständen des Ionengrundzustands.

Das Spektrum des $\text{D}^{35}\text{Cl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs zeigt die größte Signalintensität bei den in dieser Arbeit untersuchten $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}$ -Übergängen. Bei diesem Übergang sollten somit die Franck-Condon Faktoren maximal sein, was durch theoretisch berechnete Daten bestätigt wird. Hier lassen sich 22 Linien beobachten, wobei die $\text{R}_{21}(4)$ -, $\text{R}_1(4)$ -, $\text{Q}_1(4)$ - und die $\text{P}_{21}(4)$ -Linie jeweils sehr schwach ist. Bei den HCl -Übergängen liegt die maximale Linienintensität im Bereich des $\text{A}^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs, welcher weiter unten diskutiert wird.

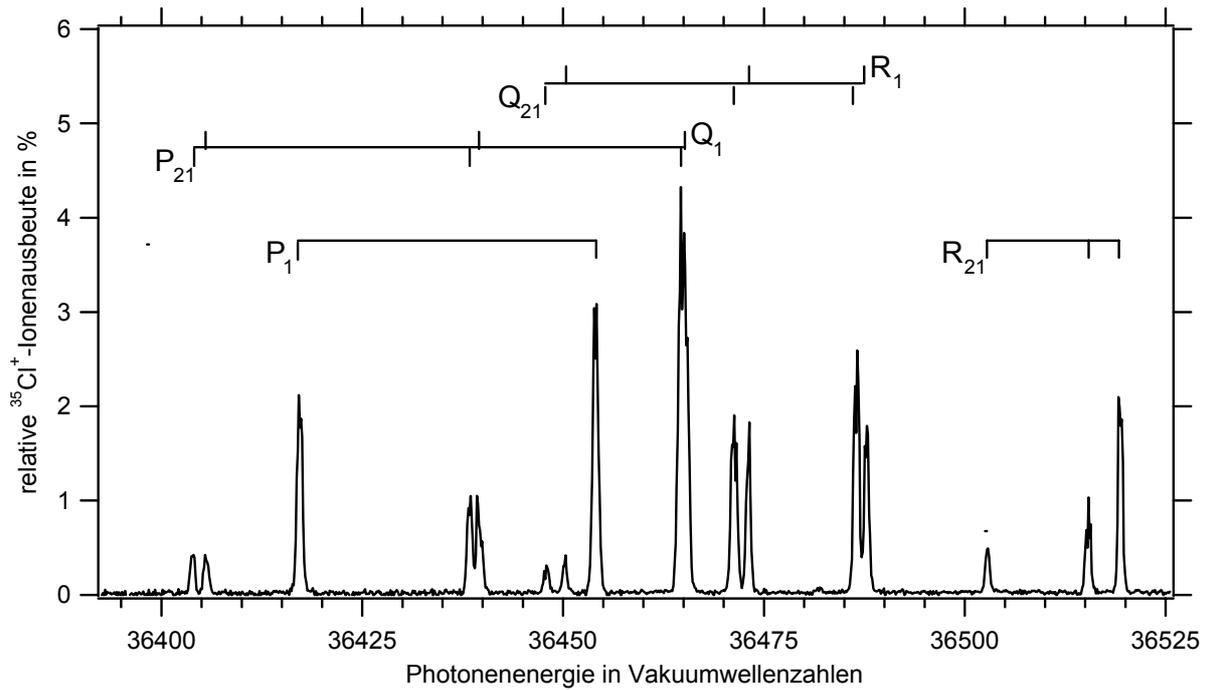


Abbildung 4-15: $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 6) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang.

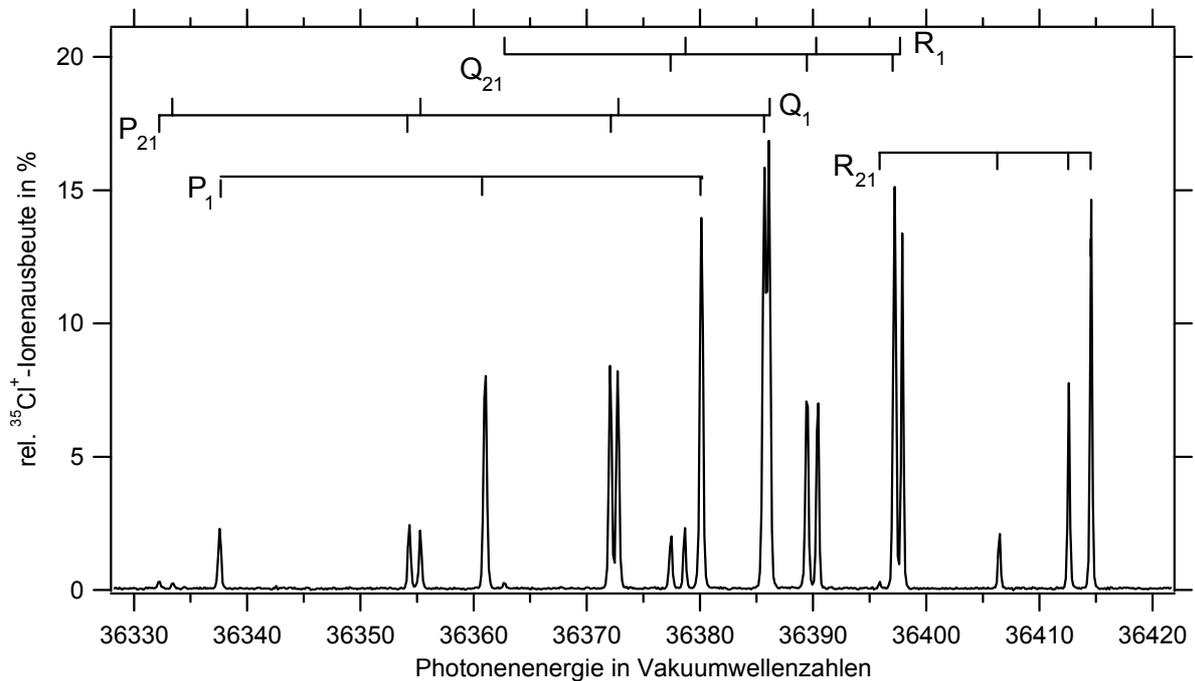


Abbildung 4-16: $\text{D}^{35}\text{Cl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 8) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang.

Aus den Linienbreiten leitet sich eine Untergrenze der Lebensdauer von etwa 20 ps für die $\text{A } ^2\Sigma^+$ -Zustände ab. Die tatsächliche Lebensdauer dieser Rotationszustände kann mit dem hier vorgestellten Experiment nicht aufgelöst werden. Eine

Bestimmung der Lebensdauer einzelner Rotationslinien bei diesen Übergängen ist bisher nach Kenntnis des Autors nicht erfolgt; Möhlmann et al.¹¹⁴ geben für den HCl^+ $A^2\Sigma^+(v'' = 6)$ -Schwingungszustand eine Lebensdauer von $\tau = 1.85 \mu\text{s}$ an. Für den HCl^+ $A^2\Sigma^+(v'' = 0)$ -Zustand sind auch Lebensdauern einzelner Rotationslinien bekannt, welche sich im Bereich um $\tau = 3.4 \mu\text{s}$ ¹¹⁵ bewegen.

Zur genauen Bestimmung der Linienpositionen werden die Signale jeweils an eine Lorentzfunktion angepasst. Die sich hieraus ergebenden Linienpositionen und entsprechenden Zuordnungen sind für die H^{35}Cl^+ $A^2\Sigma^+(v' = 4-6) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge in Tabelle 4-6 und für die D^{35}Cl^+ $A^2\Sigma^+(v' = 6-9) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Alle Energien sind in Vakuumwellenzahlen angegeben. Die Abbildungen sämtlicher Spektren der entsprechenden Übergänge finden sich im Anhang.

$A^2\Sigma^+(v' = 4)$		$A^2\Sigma^+(v' = 5)$		$A^2\Sigma^+(v' = 6)$	
Übergang	Linienposition	Übergang	Linienposition	Übergang	Linienposition
$P_1(J'' = 3.5)$	33983.59				
$P_{21}(J'' = 3.5)$	34018.62	$P_{21}(J'' = 3.5)$	35247.45	$P_{21}(J'' = 3.5)$	36403.88
$Q_1(J'' = 3.5)$	34020.59	$Q_1(J'' = 3.5)$	35249.35	$Q_1(J'' = 3.5)$	36405.57
$P_1(J'' = 2.5)$	34026.27	$P_1(J'' = 2.5)$	35257.92	$P_1(J'' = 2.5)$	36417.22
$P_{21}(J'' = 2.5)$	34049.67	$P_{21}(J'' = 2.5)$	35280.03	$P_{21}(J'' = 2.5)$	36438.39
$Q_1(J'' = 2.5)$	34051.07	$Q_1(J'' = 2.5)$	35281.39	$Q_1(J'' = 2.5)$	36439.56
$P_1(J'' = 1.5)$	34062.01	$Q_{21}(J'' = 3.5)$	35294.03	$Q_{21}(J'' = 3.5)$	36447.95
$Q_{21}(J'' = 3.5)$	34067.29	$P_1(J'' = 1.5)$	35294.15	$R_1(J'' = 3.5)$	36450.22
$R_1(J'' = 3.5)$	34069.75	$R_1(J'' = 3.5)$	35296.05	$P_1(J'' = 1.5)$	36454.04
$P_{21}(J'' = 1.5)$	34073.70	$P_{21}(J'' = 1.5)$	35305.23	$P_{21}(J'' = 1.5)$	36464.53
$Q_1(J'' = 1.5)$	34074.51	$Q_1(J'' = 1.5)$	35305.97	$Q_1(J'' = 1.5)$	36465.19
$Q_{21}(J'' = 2.5)$	34086.01	$Q_{21}(J'' = 2.5)$	35314.70	$Q_{21}(J'' = 2.5)$	36471.27
$R_1(J'' = 2.5)$	34087.99	$R_1(J'' = 2.5)$	35316.58	$R_1(J'' = 2.5)$	36473.08
$Q_{21}(J'' = 1.5)$	34097.87	$Q_{21}(J'' = 1.5)$	35328.26	$Q_{21}(J'' = 1.5)$	36486.53
$R_1(J'' = 1.5)$	34099.26	$R_1(J'' = 1.5)$	35329.63	$R_1(J'' = 1.5)$	36487.78
$R_{21}(J'' = 3.5)$	34127.90	$R_{21}(J'' = 3.5)$	35351.64	$R_{21}(J'' = 3.5)$	36502.82
$R_{21}(J'' = 2.5)$	34134.65	$R_{21}(J'' = 2.5)$	35361.18	$R_{21}(J'' = 2.5)$	36515.37
$R_{21}(J'' = 1.5)$	34134.45	$R_{21}(J'' = 1.5)$	35363.07	$R_{21}(J'' = 1.5)$	36519.36

Tabelle 4-6: Linienpositionen der $A^2\Sigma^+(v'' = 4-6) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge vom H^{35}Cl^+ .

$A^2\Sigma^+(v' = 6)$		$A^2\Sigma^+(v' = 7)$		$A^2\Sigma^+(v' = 8)$		$A^2\Sigma^+(v' = 9)$	
Übergang	Linienposition	Übergang	Linienposition	Übergang	Linienposition	Übergang	Linienposition
				$P_{21}(J'' = 4.5)$	36332.22		
				$Q_1(J'' = 4.5)$	36333.41		
		$P_1(J'' = 3.5)$	35492.92	$P_1(J'' = 3.5)$	36337.58	$P_1(J'' = 3.5)$	37143.74
$P_{21}(J'' = 3.5)$	34628.55	$P_{21}(J'' = 3.5)$	35510.13	$P_{21}(J'' = 3.5)$	36354.32	$P_{21}(J'' = 3.5)$	37159.93
$Q_1(J'' = 3.5)$	34629.55	$Q_1(J'' = 3.5)$	35511.09	$Q_1(J'' = 3.5)$	36355.31	$Q_1(J'' = 3.5)$	37160.84
$P_1(J'' = 2.5)$	34633.11	$P_1(J'' = 2.5)$	35515.73	$P_1(J'' = 2.5)$	36361.03	$P_1(J'' = 2.5)$	37167.72
				$R_1(J'' = 4.5)$	36362.73		
$P_{21}(J'' = 2.5)$	34644.97	$P_{21}(J'' = 2.5)$	35527.28	$P_{21}(J'' = 2.5)$	36372.09	$P_{21}(J'' = 2.5)$	37178.39
$Q_1(J'' = 2.5)$	34645.67	$Q_1(J'' = 2.5)$	35527.99	$Q_1(J'' = 2.5)$	36372.74	$Q_1(J'' = 2.5)$	37179.03
$P_1(J'' = 1.5)$	34651.75	$Q_{21}(J'' = 3.5)$	35534.16	$Q_{21}(J'' = 3.5)$	36377.44	$Q_{21}(J'' = 3.5)$	37182.25
$Q_{21}(J'' = 3.5)$	34653.27	$P_1(J'' = 1.5)$	35534.72	$R_1(J'' = 3.5)$	36378.64	$R_1(J'' = 3.5)$	37183.37
$R_1(J'' = 3.5)$	34654.57	$R_1(J'' = 3.5)$	35535.39	$P_1(J'' = 1.5)$	36380.14	$P_1(J'' = 1.5)$	37187.08
$P_{21}(J'' = 1.5)$	34657.76	$P_{21}(J'' = 1.5)$	35540.51	$P_{21}(J'' = 1.5)$	36385.71	$P_{21}(J'' = 1.5)$	37192.47
$Q_1(J'' = 1.5)$	34658.16	$Q_1(J'' = 1.5)$	35540.89	$Q_1(J'' = 1.5)$	36386.09	$Q_1(J'' = 1.5)$	37192.86
$Q_{21}(J'' = 2.5)$	34663.60	$Q_{21}(J'' = 2.5)$	35545.35	$Q_{21}(J'' = 2.5)$	36389.47	$Q_{21}(J'' = 2.5)$	37195.14
$R_1(J'' = 2.5)$	34664.63	$R_1(J'' = 2.5)$	35546.31	$R_1(J'' = 2.5)$	36390.41	$R_1(J'' = 2.5)$	37196.05
				$R_{21}(J'' = 4.5)$	36395.87		
$Q_{21}(J'' = 1.5)$	34670.16	$Q_{21}(J'' = 1.5)$	35552.49	$Q_{21}(J'' = 1.5)$	36397.21	$Q_{21}(J'' = 1.5)$	37203.65
$R_1(J'' = 1.5)$	34670.86	$R_1(J'' = 1.5)$	35553.18	$R_1(J'' = 1.5)$	36397.89	$R_1(J'' = 1.5)$	37204.28
$R_{21}(J'' = 3.5)$	34684.38	$R_{21}(J'' = 3.5)$	35564.10	$R_{21}(J'' = 3.5)$	36406.45	$R_{21}(J'' = 3.5)$	37210.23
$R_{21}(J'' = 2.5)$	34688.58	$R_{21}(J'' = 2.5)$	35569.26	$R_{21}(J'' = 2.5)$	36412.60	$R_{21}(J'' = 2.5)$	37217.43
$R_{21}(J'' = 1.5)$	34688.82	$R_{21}(J'' = 1.5)$	35570.37	$R_{21}(J'' = 1.5)$	36414.56	$R_{21}(J'' = 1.5)$	37220.23

Tabelle 4-7: Linienpositionen der $A^2\Sigma^+(v'' = 6-9) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge vom $D^{35}\text{Cl}^+$.

Die Zuordnung der Rotationslinien erfolgt durch Vergleich der experimentellen Daten mit einem simulierten Linienspektrum. Zur theoretischen Beschreibung der Rotationsenergieniveaus des $^2\Pi$ -Zustands wird dabei Gl. 2-50 herangezogen; die Energien der $^2\Sigma^+$ -Zustände werden nach Gl. 2-45 und Gl. 2-46 bestimmt. Es wird zunächst auf die von Saenger et al.¹¹⁶ ermittelten molekularen Parameter zurückgegriffen, welche auf spektroskopische Untersuchungen von Sheasley und Mathews zurückgehen¹¹⁷. Die Werte für die Übergangsenergie T_v werden variiert, bis die Wurzel aus der Fehlerquadratsumme minimal wird.

Bei den HCl^+ -Spektren ergeben sich unter Verwendung der spektroskopischen Parameter von Saenger et al. große Abweichungen der simulierten von den experimentellen Spektren. Die mittleren Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Werten betragen $\Delta E = 0.24 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 4$), $\Delta E = 0.26 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 5$) und $\Delta E = 0.43 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 6$). Beim $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 6)$ -Zustand ist die Abweichung einer Linie dabei $\Delta E = 0.9 \text{ cm}^{-1}$. Für die $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+$ -Übergänge werden daher neue molekulare Parameter bestimmt. Dafür werden sämtliche Parameter systematisch variiert, bis die Wurzel aus der Fehlerquadratsumme minimal wird. Die auf diese Weise ermittelten spektroskopischen Parameter ergeben mittlere Abweichungen von $\Delta E = 0.12 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 4$), $\Delta E = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 5$) und $\Delta E = 0.06 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 6$).

Dagegen kommt man für die DCI^+ -Übergänge mit den Parametern von Saenger et al. zu sehr guten Übereinstimmungen, die mittlere Abweichung der theoretischen von

den experimentellen Linienpositionen beträgt $\Delta E = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 6$), $\Delta E = 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 7$), $\Delta E = 0.09 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 8$) und $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ($v' = 9$).

Die Literaturdaten sowie die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die molekularen Konstanten des (HCl^+) sind in Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9 aufgeführt. Die Literaturwerte für das DCI^+ , die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tabelle 4-10 bzw. Tabelle 4-11 zusammengefasst.

	Sheasley et al.	Saenger et al.	diese Arbeit
B	9.787869(42)	9.793698(78)	9.77997(45)
$D(\times 10^4)$	5.4783(33)	5.4768(45)	6.820(34)
$H(\times 10^8)$	1.679(72)	1.524(78)	-2.12(80)
A	-643.4107(11)	-648.1290(31)	-648.4051(61)
$AD(\times 10^3)$	-6.864(11)	2.0881(160)	0.207(81)
$Q(\times 10^4)$	4.540(12)	-111.78(62)	-14.74(19)
$QD(\times 10^7)$	-2.415(39)	15.69(200)	81.82(118)

Tabelle 4-8: Molekulare Konstanten des $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustands in cm^{-1} .

	B	$D(\times 10^4)$	$H(\times 10^8)$	γ	$\gamma_D(\times 10^5)$	T_v
$v' = 4$						
Sheasley et al.	6.12478(27)	5.729(21)	1.13(45)	0.55801(63)	-4.95(48)	33759.7896(84)
Saenger et al.	6.124706(100)	5.7209(73)	0.986(150)	0.55890(54)	-5.49(36)	33757.4086(29)
diese Arbeit	6.11923(40)	5.98(13)	50.0(45)	0.5310(40)	22.0(14)	33756.91(50)
$v' = 5$						
Sheasley et al.	5.83579(15)	5.659(12)	0.44(24)	0.54092(33)	-7.40(27)	34991.8245(48)
Saenger et al.	5.835770(90)	5.6630(62)	0.632(120)	0.54091(38)	-7.551(200)	34989.4479(25)
diese Arbeit	5.83189(51)	2.82(42)	-131(23)	0.5119(21)	-25.1(71)	34989.01(50)
$v' = 6$						
Sheasley et al.	5.54414(33)	5.653(45)	-5.2(17)	0.51174(60)	-16.46(69)	36150.7167(63)
Saenger et al.	5.544452(150)	5.701(20)	-3.49(78)	0.51145(56)	-17.32(52)	36148.3377(27)
diese Arbeit	5.54065(51)	3.00(42)	-61(35)	0.4946(25)	22.0(26)	36148.92(50)

Tabelle 4-9: Molekulare Konstanten des $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Zustands (in cm^{-1}).

	Sheasley et al.	Saenger et al.
B	5.060092(25)	5.061609(52)
$D(\times 10^4)$	1.4604(14)	1.45911(210)
$H(\times 10^9)$	3.20(24)	2.883(220)
A	-643.30466(72)	-648.1693(48)
$A_D(\times 10^3)$	-1.5552(69)	0.9518(170)
$Q(\times 10^5)$	6.540(45)	-292.9(55)
$Q_D(\times 10^6)$	-1.72(17)	4.3(140)

Tabelle 4-10: Molekulare Konstanten des $\text{D}^{35}\text{Cl}^+ \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustands (in cm^{-1}).

	B	D(x10 ⁴)	H(x10 ⁹)	γ	$\gamma_D(x10^5)$	T _v
v' = 6						
Sheasly et al.	3.12564(16)	1.505(12)	1.7(20)	0.28474(75)	-0.43(69)	34340.565(11)
Saenger et al.	3.125778(92)	1.5127(54)	2.25(86)	0.28560(63)	-1.2(34)	34338.1223(37)
diese Arbeit	Konstanten (X ² Π _{3/2} und A ² Σ ⁺ -Zustand) von Saenger et al.					34337.72(50)
v' = 7						
Sheasly et al.	3.01959(14)	1.510(12)	2.5(26)	0.28021(33)	-2.19(84)	35223.5674(45)
Saenger et al.	3.019429(69)	1.5049(40)	2.31(69)	0.27997(37)	-2.167(200)	35221.1356(30)
diese Arbeit	Konstanten (X ² Π _{3/2} und A ² Σ ⁺ -Zustand) von Saenger et al.					35220.67(50)
v' = 8						
Sheasly et al.	2.91246(20)	1.486(11)	-	0.27005(93)	-2.12(90)	36069.0849(72)
Saenger et al.	2.912448(100)	1.4652(200)	-12.3(69)	0.27113(75)	-3.33(69)	36066.6438(39)
diese Arbeit	Konstanten (X ² Π _{3/2} und A ² Σ ⁺ -Zustand) von Saenger et al.					36066.09(50)
v' = 9						
Sheasly et al.	2.80341(25)	1.567(12)	-	0.2525(25)	-5.5(18)	36876.126(10)
Saenger et al.	2.803160(160)	1.5421(170)	-6.9(49)	0.25284(69)	-6.38(47)	36873.6898(42)
diese Arbeit	Konstanten (X ² Π _{3/2} und A ² Σ ⁺ -Zustand) von Saenger et al.					36873.05(50)

Tabelle 4-11: Molekulare Konstanten des D³⁵Cl⁺ A²Σ⁺-Zustands (in cm⁻¹).

Auf die Bedeutung der einzelnen Konstanten wurde bereits oben eingegangen und diese sei hier nur kurz wiederholt: B, D, und H sind die Rotationskonstanten mit den jeweils höheren Termen; A und A_D die Spin-Bahnkonstanten sowie Q und Q_D die Λ-Verdopplungskonstante des ²Π_{3/2}-Zustands; γ und γ_D sind die Spinrotationskonstanten der A²Σ⁺-Zustände mit jeweils einem Korrekturterm für die Zentrifugalaufweitung.

Die Ergebnisse lassen sich mit emissionsspektroskopischen Arbeiten am HCl⁺ bzw. DCl⁺ vergleichen, durch die die Zustände unterhalb der Dissoziationsschwelle zugänglich sind. Sheasly und Mathews haben die HCl⁺ A²Σ⁺(v' = 0-6) → X²Π_{3/2}(v'' = 0-2)- und DCl⁺ A²Σ⁺(v' = 0-9) → X²Π_{3/2}(v'' = 0-2)-Übergänge für jeweils beide Isotope untersucht und analysiert. Diese Arbeit ist nach Kenntnis des Autors die umfangreichste zu diesem System. Allerdings finden sich in der entsprechenden Arbeit lediglich Angaben zu den Bandenköpfen der einzelnen Schwingungszustände, auf einzelne Rotationsübergänge wird nicht eingegangen, so dass ein Vergleich nur anhand der molekularen Konstanten erfolgen kann. Ein Vorteil der Prädissoziationsspektroskopie gegenüber der Emissionsspektroskopie ist dabei sicherlich ihre Selektivität. Man erhält je nach gewählter Pumplinie im REMPI-Schritt etwa 20 Linien pro Schwingungszustand, welche gut zu analysieren sind. Die Methode ist schwingungszustandsselektiv. Bei den Ionenemissionsspektren hat man es dagegen mit Hunderten von Linien zu tun, welche den verschiedenen Schwingungs- und Rotationszuständen zugeordnet werden müssen. Dabei beschreibt Kulp, dass insbesondere an den Bandenköpfen die Dichte der Linien sehr

groß ist⁷, was eine Analyse komplex werden lässt. Möglicherweise kann hier die Ursache für die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und denen aus Ionenemissionsspektren des HCl^+ betreffend gesehen werden. Allerdings gehen in die Analyse der Messungen von Sheasley und Mathews sämtliche Übergänge unterhalb der Dissoziationsschwelle ein, was sich insbesondere positiv auf die Bestimmung der molekularen Konstanten des $^2\Pi$ -Zustands auswirken sollte.

Die in der Arbeit von Sheasley und Mathews¹¹⁷ ermittelten spektralen Übergänge wurden später einer Reanalyse von Saenger, Zare und Mathews¹¹⁶ unterworfen. Diese erfolgte mit einem neuen theoretischen Ansatz, um Diskrepanzen bei dem Isotopeneffekt des Korrekturterms der Spin-Bahnkonstante zu klären. Die dabei ermittelten spektroskopischen Parameter führen bei den DCI^+ -Übergängen zu guter Übereinstimmung von diesem Experiment und der Simulation. Dies trifft für die HCl^+ -Übergänge nicht zu. Wie in Tabelle 4-8 bis Tabelle 4-11 zu erkennen ist, weichen die hier ermittelten spektroskopischen Parameter beim HCl^+ teilweise deutlich von denen aus den anderen Arbeiten ab. Überraschend ist dabei insbesondere, dass in der vorliegenden Arbeit zur theoretischen Beschreibung der Spektren der gleiche Ansatz gewählt wird wie bei der Originalarbeit von Sheasley und Mathews. Man sollte also eigentlich eine Übereinstimmung zwischen den Daten aus der Arbeit von Sheasley und Mathews und dieser Arbeit erwarten. Warum dies nicht so ist, kann abschließend genauso wenig beurteilt werden wie die Frage, warum die Verwendung der spektroskopischen Parameter aus der Arbeit von Saenger, Zare und Mathews zu einer Übereinstimmung bei den DCI^+ -Daten und zu einer Diskrepanz bei den HCl^+ -Übergängen führt.

4.2.2 Der $\text{HCl}^+(v' = 7)$ - und $\text{DCI}^+(v' = 10)$ -Übergang

Der $\text{HCl}^+(v' = 7)$ - und der $\text{DCI}^+(v' = 10)$ -Übergang ist im Vergleich zu den $\text{HCl}^+(v' = 6)$ - bzw. $\text{DCI}^+(v' = 9)$ -Übergängen durch eine drastisch gestiegene Linienbreite charakterisiert. Die Linienbreite hängt aber gemäß Gl. 2-57 von der Lebensdauer der Endzustände des Übergangs ab, das heißt, die Lebensdauer des $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ - und des $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustands sinkt im Vergleich zu den oben beschriebenen Zuständen massiv ab. Die Ursache für diese drastische Abnahme der Lebensdauer liegt darin, dass zwischen den $\text{HCl}^+(v' = 7)$ - und $\text{HCl}^+(v' = 6)$ -Zuständen sowie den $\text{DCI}^+(v' = 10)$ - und $\text{DCI}^+(v' = 9)$ -Zuständen eine

molekulare Schwelle, nämlich die Prädissoziationsschwelle liegt. Die in Abschnitt 4.2.1 dargestellten Übergänge erfolgen über Zustände, die gebunden sind und damit eine vergleichsweise lange Lebensdauer haben. Dagegen führen die $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - und $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge vorwiegend in nicht gebundene Zustände oberhalb der Prädissoziationsschwelle. Hieraus resultiert, dass die Linienbreite deutlich größer wird. Die Linienbreite ist jetzt nicht mehr durch die experimentelle Auflösung limitiert wie bei den Spektren, die im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurden. Gleichwohl zeigen die Spektren eine sehr gute Rotationsauflösung, so dass sie gut zur Bestimmung der Besetzungsverteilung des Ionengrundzustands geeignet sind. Auf der Analyse dieser Spektren liegt daher der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Es erfolgt zunächst eine Betrachtung des $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs, dann eine der $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektren.

4.2.2.1 $\text{HCl}^+(v' = 7)$

Die Betrachtung des $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustands soll zunächst anhand eines Übergangs erfolgen, bei dem die R(1)-Pumplinie für den Ionisationsschritt gewählt wird. Der erste Laser wird auf eine Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41028.46 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Mit dem zweiten Laser wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 37440 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 37610 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$. Man erhält das in Abbildung 4-17 dargestellte Spektrum, wobei zunächst nur das leichtere Chlorisotop $^{35}\text{Cl}^+$ in die Auswertung eingeht.

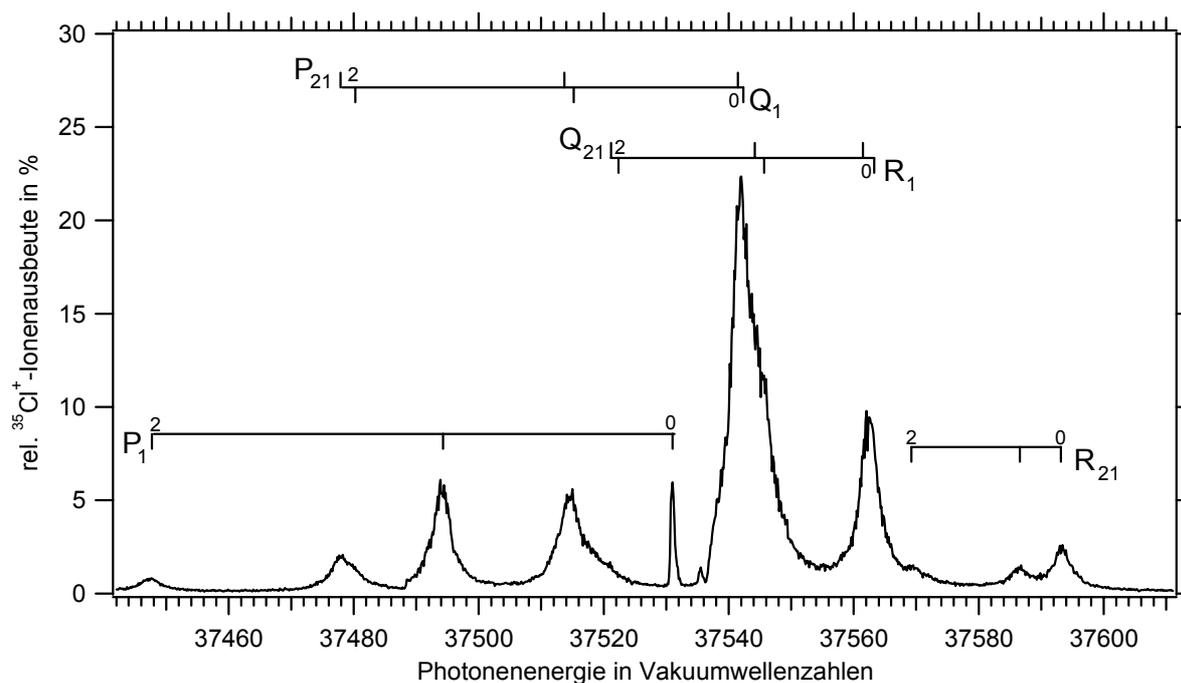


Abbildung 4-17: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektrum, R(1)-Pumplinie.

Es ist jeweils wie oben die Zuordnung der Signale zu den auftretenden Zweigen P_1 , Q_1 , R_1 , P_{21} , Q_{21} oder R_{21} gezeigt, die Ziffern 0-2 beziehen sich auf die Rotationsquantenzahl N'' des Ausgangszustands. Im Vergleich zum $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 6)$ -Spektrum in Abbildung 4-15 erkennt man sofort die größere Linienbreite in diesem Spektrum. Die Dubletts, welche die Q_1 - und P_{21} - bzw. Q_{21} - und R_1 -Zweige bilden, sind nicht mehr rotationsaufgelöst, sondern die Linien überlagern sich. Dagegen erscheinen die Linien des R_{21} - und des P_1 -Zweigs mit Ausnahme der $R_{21}(N'' = 2)$ -Linie jeweils als einzelne Rotationsübergänge die nicht durch andere Übergänge überlagert sind. Es lassen sich wiederum 18 Übergänge beobachten, die Hälfte der Linien entspricht dabei Übergängen aus unerwarteten Paritätszuständen des Ionengrundzustands.

Die im Vergleich zu den Spektren der Zustände unterhalb der Dissoziationsschwelle größere Linienbreite resultiert aus einer wesentlich kürzeren Lebensdauer der beteiligten Endzustände, dieser Aspekt wird am Ende des Abschnitts nochmals aufgegriffen werden.

Das experimentelle Spektrum kann nunmehr gemäß Abschnitt 2.7 simuliert werden. Die hierfür benötigten theoretisch berechneten Parameter sind dem Anhang beigefügt. Man erhält die Rotationszustandsbesetzungsverteilung des Ionengrundzustands, die sich aus dem $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang

unter Verwendung der R(1)-Pumplinie des resonanten Rydbergzustands ergibt. Das experimentelle Spektrum mit der entsprechenden Simulation ist in Abbildung 4-18 dargestellt.

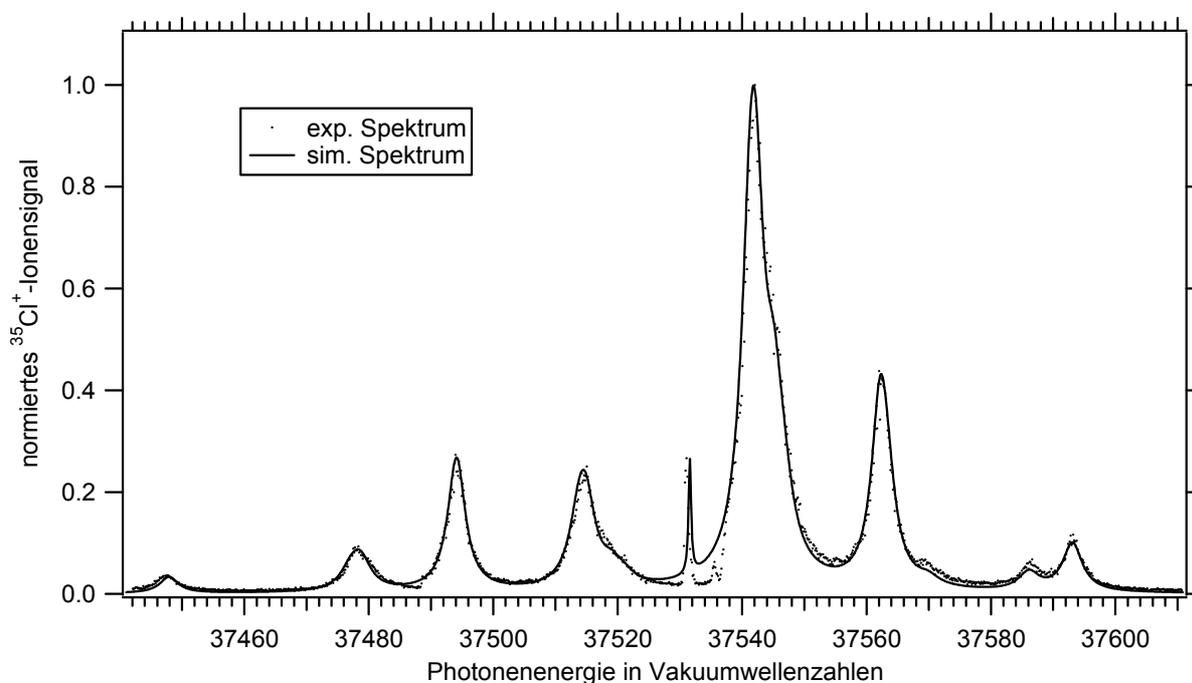


Abbildung 4-18: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang mit Simulation.

Man erhält durch die Simulation zunächst wiederum die Energie der Rotationsniveaus $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7)$ - sowie die spektroskopischen Parameter des $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustands. Diese sind aufgrund der gestiegenen Linienbreite dabei mit einem größeren Fehler behaftet als die bei den Daten, welche aus den $\text{A } ^2\Sigma^+(v' = 4-6) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektren ermittelt wurden. Die Linienpositionen des Übergangs sind in Tabelle 4-12 zusammengestellt. Die Peakposition wurde wie oben jeweils durch eine Faltung der Daten mit einer Lorentzfunktion ermittelt. Überlagern sich Linien zu einem Peak werden die Werte dem theoretisch berechneten Spektrum entnommen.

HCl A $^2\Sigma^+(v' = 7)$							
J''	N''	P ₁	P ₂₁	Q ₁	Q ₂₁	R ₁	R ₂₁
1.5	0	37531.01	37541.45*	37542.15*	37562.19*	37563.36*	37593.28
2.5	1	37494.10	37513.76*	37514.93*	37545.08*	37546.73*	37586.56
3.5	2	37447.44	37477.09*	37478.73*	37519.13*	37521.23*	37569.93*

Alle Angaben in Vakuumwellenzahlen. *Diese Werte stammen aus der Simulation.

Tabelle 4-12: Linienpositionen des A $^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs vom H³⁵Cl⁺.

HCl A $^2\Sigma^+(v' = 7)$		
B	γ	T _v
5.230(23)	0.47(28)	37226.60(50)

Tabelle 4-13: Molekulare Konstanten des H³⁵Cl⁺ A $^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustands (in cm⁻¹).

Während für spektroskopische Parameter des Ionengrundzustands wieder auf die Literaturwerte¹¹⁶ zurückgegriffen werden kann, gibt es bislang noch keine derartige Daten zum A $^2\Sigma^+(v'' = 7)$ -Zustand. Diese können nunmehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechnet werden und sind in Tabelle 4-13 zusammengefasst. Die Rotationskonstante ist dabei wie oben mit B bezeichnet; γ ist die Spinrotationskonstante des A $^2\Sigma^+$ -Zustands. T_v ist die Übergangsenergie des A $^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs.

In der folgenden Grafik (Abbildung 4-19) ist nunmehr die Besetzungsverteilung des Ionengrundzustands X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ für Ionisationsprozesse, die über die R(1)-Pumplinie des resonanten f³ Δ_2 -Rydbergzustands geführt werden, gezeigt. Die Besetzungsverteilung ist dabei in Prozent angegeben. Sie wurde auf die Besetzung des Drehimpuls-niveaus mit dem intensivsten Signal normiert. Unten ist die zugehörige Rotationsquantenzahl N'' angedeutet. Man erkennt, dass bei der Ionisation über die R(1)-Pumplinie drei Rotationsniveaus des X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Ionengrundzustands populierte werden. Es zeigt sich, dass 73% der HCl⁺-Ionen im X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 0)$ -Zustand, dem Rotationsgrundzustand gebildet werden. Der X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 1)$ -Zustand weist 23% der Population auf, der X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 2)$ -Zustand 4%. Der A $^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang über die R(1)-Pumplinie erfolgt somit hauptsächlich in den X $^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 0)$ -Zustand, die Zustandsverteilung ist sehr eng und auf drei Rotationszustände begrenzt. Die Rotationszustandsselektivität ist nach diesem Ergebnis auch für den Ionisationsschritt gegeben, auch wenn sie geringer ausgeprägt ist als z.B. beim Anregungsschritt in den Rydbergzustand.

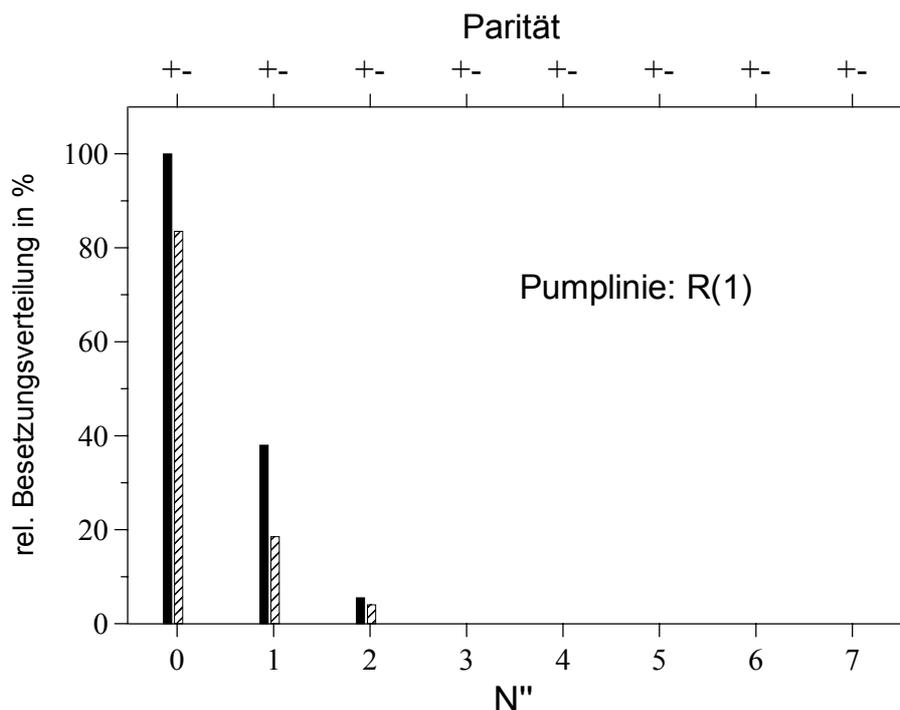


Abbildung 4-19: Besetzungsverteilung im $\text{HCl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand, Pumplinie R(1).

In Abbildung 4-19 ist oben der entsprechende Paritätszustand angedeutet, in welchen der Übergang erfolgt. Die Besetzung der Paritätszustände, die aus erwarteten Übergängen resultiert, ist ausgefüllt dargestellt, die der unerwarteten Paritätszustände schraffiert. Hier fällt auf, dass die spektroskopischen Übergänge unter Besetzung beider Paritätszustände der jeweiligen Rotationsniveaus des Ionengrundzustands erfolgen also auch unter Besetzung von Zuständen, die aufgrund der Auswahlregeln nicht erwartet wird. Die Population dieser unerwarteten Paritätszustände beträgt bei den $X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 0, 2)$ -Zuständen etwa 80% und beim $X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 1)$ -Zustand etwa 50% der Population der erwarteten Paritätszustände.

Es sei darauf hingewiesen, dass jeweils mehrere Übergänge aus einem der drei populierten Rotationsniveaus des Ionengrundzustands in verschiedene Zustände des energetisch höheren elektronischen Zustands erfolgen. Somit gehen in die Ermittlung der Zustandsverteilung des Ionengrundzustands verschiedene spektroskopische Übergänge des in Abbildung 4-18 gezeigten Spektrums ein. Man erhält dadurch mit dieser Methode äußerst zuverlässige und selbstkonsistente Informationen über die Populationsverteilung im Ionengrundzustand.

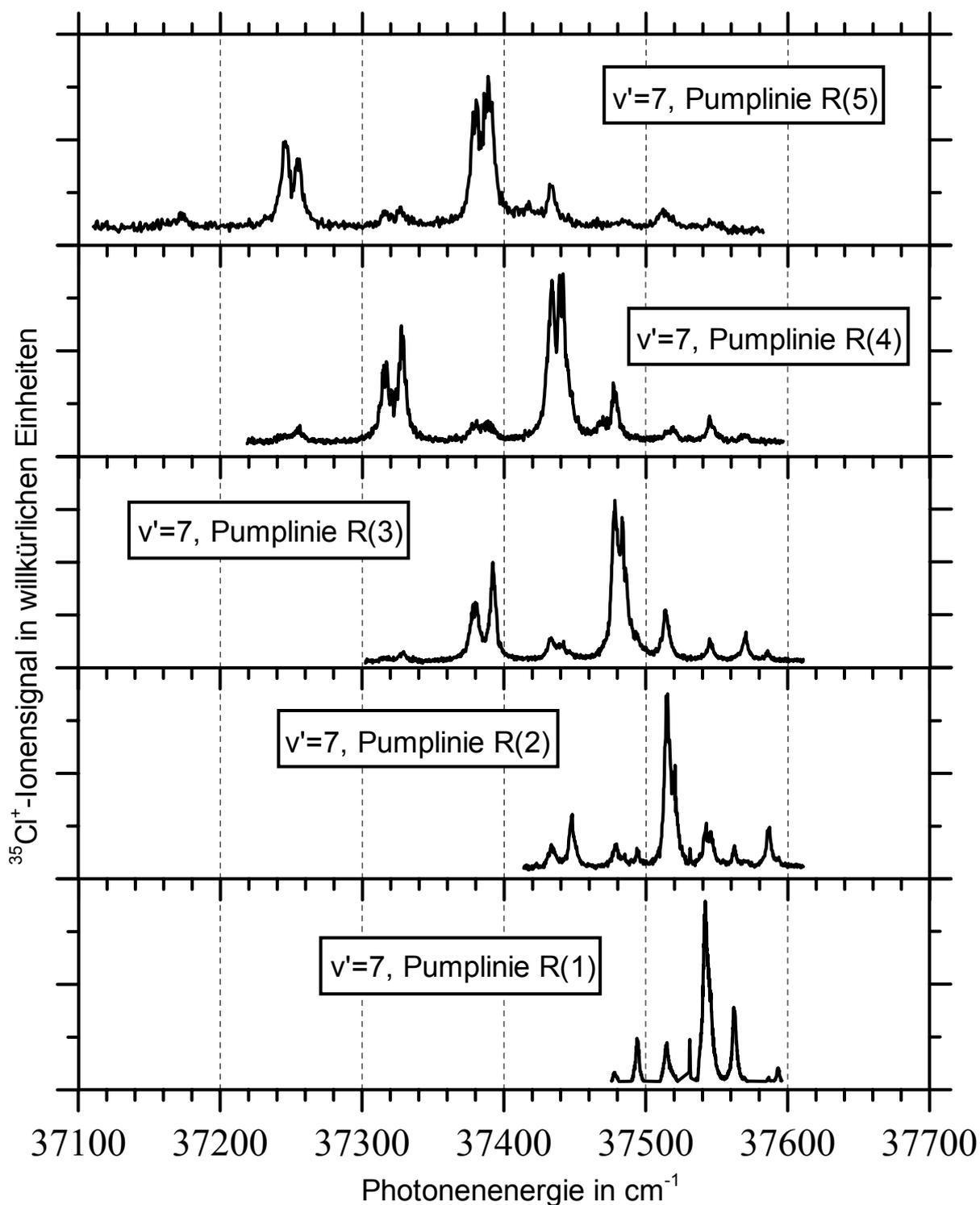


Abbildung 4-20: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ Spektrum, Pumplinie R(1)-R(5).

Im folgenden wird die Pumplinie, die in die resonante Zwischenstufe des REMPI-Prozesses führt, variiert. Es werden zusätzlich zu der oben gewählten die Pumplinien R(2)–R(5) verwendet. Der erste Laser wird dabei auf eine Photonenenergie von

$\tilde{\nu} = 41040.16 \text{ cm}^{-1}$ (R2), $\tilde{\nu} = 41052.08 \text{ cm}^{-1}$ (R3), $\tilde{\nu} = 41063.83 \text{ cm}^{-1}$ (R4) und $\tilde{\nu} = 41075.73 \text{ cm}^{-1}$ (R5) eingestellt. Mit dem zweiten Laser wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 37030 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 37610 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt je nach Wahl der entsprechenden Pumplinie $\Delta\tilde{\nu} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ bis $\Delta\tilde{\nu} = 0.7 \text{ cm}^{-1}$. Man erhält die in Abbildung 4-20 dargestellten Spektren. Es ist das $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionensignal in willkürlichen Einheiten gegen die Photonenenergie in Vakuumwellenzahlen dargestellt. Anhand der Photodissoziationsspektren ist deutlich zu sehen, wie durch Variation der Pumplinien HCl^+ -Ionen mit verschiedenen Rotationszustandsverteilungen präpariert werden können. Die Signalintensität verschiebt sich dabei mit steigender Rotationsquantenzahl N'' der Pumplinie auf der Energieachse ins Rote. Gleichzeitig nimmt erwartungsgemäß der Abstand der Linien zueinander mit steigendem Gesamtdrehimpuls J zu. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass in vergleichbaren REMPI-PES-Spektren eine Rotationsauflösung erst bei höheren J -Werten der Pumplinien zu beobachten ist^{74,113}.

Die genaue Analyse der Rotationszustandsverteilung im Ionengrundzustand bei Ionisation über die verschiedenen Pumplinien erfolgt wiederum durch eine Simulation der Spektren. Es ergibt sich die in Abbildung 4-21 dargestellte Besetzungsverteilung bei der jeweiligen Pumplinie. Es bestätigt sich der Eindruck, den man bereits aus der Betrachtung der Prädissoziationsspektren gewinnt. Für die höheren Pumplinien verschiebt sich die Besetzungsverteilung des Ionengrundzustands zu höheren Rotationszuständen. 70% der Besetzung ist auf lediglich zwei Rotationszustände verteilt, die Besetzungsverteilung ist dabei schmal, es werden nicht mehr als vier Rotationszustände nennenswert besetzt. In Tabelle 4-14 ist die prozentuale Besetzungsverteilung des $\text{HCl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustands für die Pumplinien R(1)-R(5) gegenübergestellt.

Die gefundene Selektivität bildet eine vielversprechende Basis für Ionen-Molekülreaktionsstudien. Es zeigt sich in dieser Arbeit eine gewisse „Tunebarkeit“ der Rotationszustandsverteilung durch die Variation der Pumplinie, mit der HCl^+ -Ionen präpariert werden, auf. Es lassen sich gezielt energieselektierte Reaktanden erzeugen und ermöglichen die Untersuchung des Einflusses der Rotationsenergie auf chemische Reaktionen.

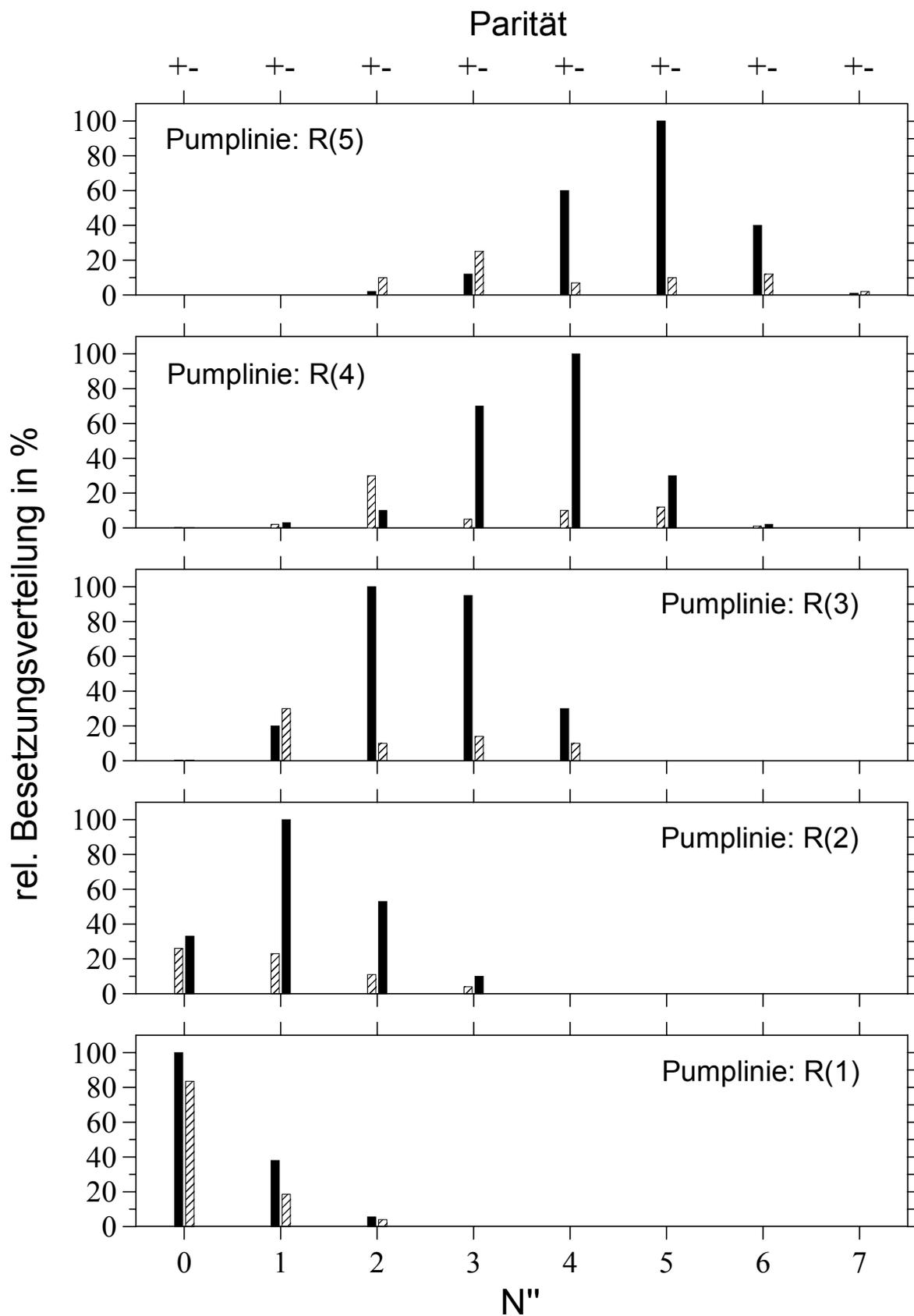


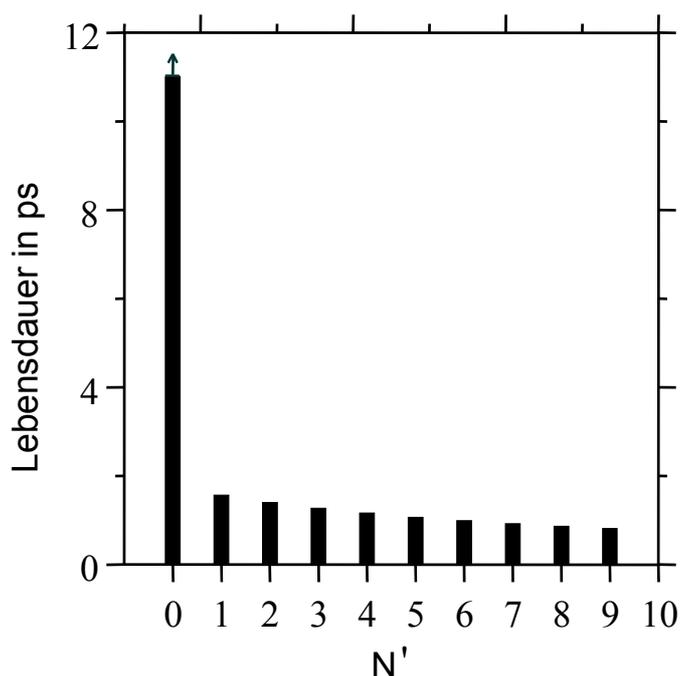
Abbildung 4-21: Besetzungsverteilung im $H^{35}Cl^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand, Pumplinie R(1)-R(5).

Rotationszustand	Pumplinie														
	R(1)			R(2)			R(3)			R(4)			R(5)		
	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.
$N'' = 0$	73	40	33	23	13	10									
$N'' = 1$	23	15	8	47	38	9	16	6	10	2	1	1			
$N'' = 2$	4	2	2	25	20	5	36	32	4	15	4	11	4	1	3
$N'' = 3$				5	4	1	35	31	4	27	25	2	13	4	9
$N'' = 4$							13	10	3	40	36	4	24	21	3
$N'' = 5$										15	11	4	39	36	3
$N'' = 6$										1	1		19	14	5
$N'' = 7$													1	1	

Besetzungsverteilung in Prozent

Tabelle 4-14: Besetzungsverteilung im $\text{HCl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand in %.

Betrachtet man nochmals das über die R(1)-Pumplinie erhaltene Spektrum in Abbildung 4-17, stellt sich die Frage, warum sich die Linienbreite einzelner Linien so stark unterscheidet. Aus den Linienbreiten der $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge leiten sich die in Abbildung 4-22 dargestellten Lebensdauern der $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Rotationszustände ab.

Abbildung 4-22: Abhängigkeit der Lebensdauer von N' im $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustand.

Der $P_1(J'' = 1.5)$ -Übergang ist in Abbildung 4-17 als scharfer Peak mit einer Halbwertsbreite von 0.6 cm^{-1} bei 37531.01 cm^{-1} zu erkennen und führt zur Bildung von Ionen im $(N' = 0)$ -Zustand. Die Lebensdauer dieses Zustands beträgt über 11 ps, die Linienbreite wird hierbei durch die Auflösung des Experiments begrenzt. Dagegen

ist die Lebensdauer der Ionen, welche in höheren Rotationszuständen gebildet werden, nahezu eine Größenordnung kürzer, was an einem drastischen Anstieg der Halbwertsbreite zu erkennen ist. Der Grund für die drastische Änderung der Lebensdauer liegt darin, dass zwischen dem ($N' = 0$)- und dem ($N' = 1$)-Zustand die Prädissociationsschwelle liegt. Das Signal bei 37531.01 cm^{-1} führt in einen gebundenen Zustand unterhalb der Dissoziationsschwelle, welche eine vergleichsweise lange Lebensdauer hat und ein zweites Photon führt das System in den nicht gebundenen Zustand. Alle anderen Rotationsniveaus dieses Zustands liegen energetisch überhalb der Prädissociationsschwelle, es sind nicht gebundene Rotationszustände mit einer Lebensdauer von weniger als $\tau = 2 \text{ ps}$. Die Lebensdauer nimmt zu den höheren Rotationszuständen weiter ab und beträgt beim $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 7, N' = 9)$ -Zustand nur noch $\tau = 1 \text{ ps}$. Ob dieser Befund ein erster experimenteller Hinweis auf in theoretischen Untersuchungen vorhergesagte „Rotationsinseln der Stabilität“⁴⁴ darstellt oder das Absinken der Lebensdauer der Rotationszustände zu größerer Rotationsenergie die Folge einer Störung, etwa durch die Fragmentation, ist, lässt sich an dieser Stelle nicht abschließend beurteilen. In der theoretischen Arbeit von Weitzel und Korolkov wird für niedrige Werte der Rotationsquantenzahl N ein Absinken der Lebensdauer von $\tau = 3 \text{ ps}$ ($N' = 3$) bis $\tau = 0.9 \text{ ps}$ ($N' = 9$) vorausgesagt. Vom Trend her deckt sich diese Vorhersage mit den experimentellen Ergebnissen, für eine abschließende Betrachtung müssen jedoch höhere Rotationsquantenzustände bis ($N' = 35$) experimentell zugänglich gemacht werden. Denn nach den theoretischen Überlegungen steigt die Lebensdauer der Rotationszustände hier wieder an.

Aus der Interpretation der Lebensdauern lässt sich dagegen die klare Aussage ableiten, dass die bisher in der Literatur vertretene Auffassung, die Prädissociationsschwelle des HCl^+ liege zwischen dem ($v' = 6$) und ($v' = 7$)-Zustand¹²⁸, die als Arbeitshypothese in den einführenden Sätzen des vorangegangenen Abschnitts zunächst übernommen wurde, nicht ganz korrekt ist. Die Prädissociationsschwelle liegt tatsächlich im ($v' = 7$)-Zustand. Der erste Übergang, der in das ($N' = 19$ -Rotationsniveau und damit über die Dissoziationsschwelle führt, ist der $P_{21}(1.5)$ -Übergang. Damit lässt sich die Prädissociationsschwelle auf 10 cm^{-1} genau bestimmen; der neue Wert beträgt $D_0 = 37536.5 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Aus einer genauere Analyse der Linienform lassen sich sogar noch präzisere Informationen über die Dissoziationsschwelle gewinnen. Darauf wird im Abschnitt 4.2.3 eingegangen. Im weiteren erfolgt zunächst Betrachtung der den gerade diskutierten Übergängen entsprechenden DCI^+ -Spektren.

4.2.2.2 $\text{DCI}^+(\nu' = 10)$

Auch beim $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(\nu' = 10)$ -Prädissoziationsspektrum soll zunächst ein Übergang betrachtet werden, bei dem die R(1)-Pumplinie für den Ionisationsschritt gewählt wird. Der erste Laser arbeitet hierfür bei einer Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41046.58 \text{ cm}^{-1}$. Mit dem zweiten Laser wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 37892 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 37993 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt 0.14 cm^{-1} . Das entsprechende Spektrum findet sich in Abbildung 4-23, es ist die relative $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionenausbeute gegen die Photonenenergie des zweiten Laser in Vakuumwellenzahlen aufgetragen.

Es ist wiederum eine Zuordnung der Signale zu den auftretenden Zweigen P_1 , Q_1 , R_1 , P_{21} , Q_{21} oder R_{21} angedeutet, die Ziffern 0-2 beziehen sich auf die Rotationsquantenzahl N'' des Ausgangszustands. Auch beim DCI steigt die Linienbreite drastisch, wenn man das Spektrum des $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(\nu' = 9)$ - und des $\text{A } ^2\Sigma^+(\nu' = 10)$ - Übergangs vergleicht. Die Ursache hierfür ist wiederum das Überschreiten der Prädissoziationsschwelle zwischen den beiden Übergängen. Bei dem in Abbildung 4-23 dargestellten Spektrum ist die γ -Aufspaltung infolge der gestiegenen Linienbreite nicht aufgelöst, die Dubletts aus Q_1 - und P_{21} - bzw. Q_{21} - und R_1 -Übergängen überlagern sich auch hier. Dagegen erscheinen die Linien des R_{21} - und des P_1 -Zweigs mit Ausnahme der $\text{R}_{21}(N'' = 2)$ -Linie jeweils als einzelne Rotationsübergänge die nicht durch andere Übergänge überlagert sind. Die Verhältnisse stellen sich hier also ähnlich dar, wie beim $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(\nu' = 7)$ -Übergang. Es lassen sich 20 Übergänge beobachten, wiederum erfolgen Übergänge aus unerwarteten Paritätszuständen des Ionengrundzustands.

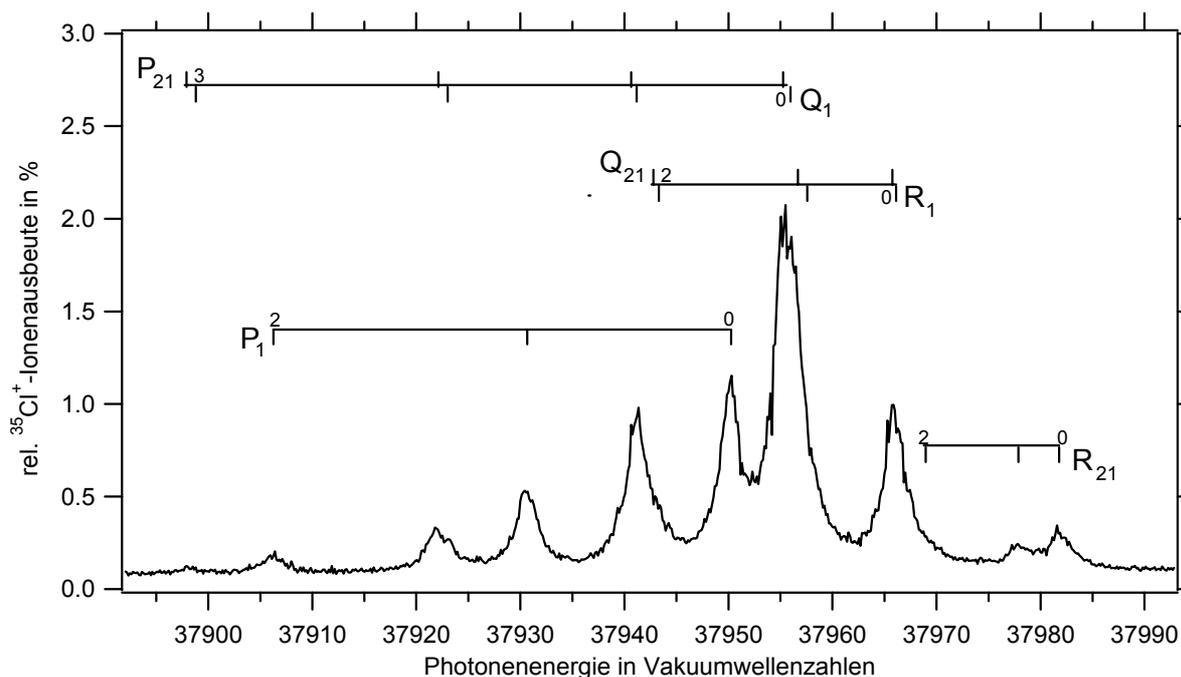


Abbildung 4-23: $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektrum, R(1)-Pumplinie.

Es fällt im Vergleich zum $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7)$ -PD-Spektrum allerdings die deutlich geringere Signalintensität auf. Die sich auf das Mutterionensignal beziehende rel. $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionenausbeute beträgt beim intensivsten Peak nur 2%, beim HCl über 20%. Das lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Schwingungswellenfunktion derjenigen DCI- bzw. HCl-Zustände verstehen, die energetisch über der Dissoziationsschwelle liegen. Die Schwingungswellenfunktionen für $(v' = 7)$ - und $(v' = 10)$ -Zustände unterscheiden sich natürlich, was eingedenk der Tatsache, dass die elektronische Wellenfunktion für DCI und HCl dieselbe ist, zu verschiedenen Übergangsintensitäten führen sollte.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich hinsichtlich der Linienbreite der Übergänge. Die Halbwertsbreite der $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Rotationsübergänge zeigt auch einen Rotationseffekt. Es gibt jedoch nicht so einen drastischen Sprung in der Lebensdauer der $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustände wie beim HCl^+ . Daraus folgt, dass die Prädissociationsschwelle beim DCI nicht im Bereich des $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Übergangs liegt. Die Prädissociationsschwelle liegt hier also tatsächlich zwischen zwei Schwingungszuständen, oberhalb vom $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 9, N' = 5)$ - und unterhalb vom $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10, N' = 0)$ -Zustand. Die Lebensdauer der N' -Zustände sinkt beim DCI^+ von $\tau = 2.4$ ps ($N' = 0$) auf $\tau = 1.9$ ps ($N' = 5$) ab.

Das experimentelle Spektrum wird nun wieder gemäß Abschnitt 2.7 theoretisch berechnet. Dabei werden die zur der Berechnung benötigten spektroskopischen Parameter des Ionengrundzustands einer Arbeit von Saenger et al. entnommen¹¹⁶. Für die spektroskopischen Parameter des $D^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustands gibt es keine Literaturwerte, die hier ermittelten Werte sind in Tabelle 4-15 wiedergegeben.

$D^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$		
B	γ	T_v
2.676(14)	0.235(65)	37636.00(50)

Tabelle 4-15: Molekulare Konstanten des $D^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustands in cm^{-1} .

Mit Hilfe des berechneten Spektrums lassen sich auch wieder die Linienpositionen der sich überlagernden Rotationslinien bestimmen. Die Linienpositionen des $A^2\Sigma^+(v'' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs vom $D^{35}\text{Cl}^+$ (via R(1)-Pumplinie) sind in Tabelle 4-16 zusammengefasst.

$D\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$							
J''	N''	P_1	P_{21}	Q_1	Q_{21}	R_1	R_{21}
1.5	0	37950.21	37955.18*	37955.54*	37965.79*	37966.38*	37981.76
2.5	1	37930.64	37940.63*	37941.22*	37956.65*	37957.47*	37978.07
3.5	2	37906.23	37921.37*	37922.20*	37924.42*	37943.91*	37969.30*

Alle Angaben in Vakuumwellenzahlen. * diese Werte sind der Simulation entnommen.

Tabelle 4-16: Linienpositionen des $A^2\Sigma^+(v'' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergangs vom $D^{35}\text{Cl}^+$.

Das experimentelle Spektrum mit der entsprechenden Simulation ist in Abbildung 4-24 dargestellt. Auch hier zeigt sich genauso wie beim entsprechenden HCl^+ -Übergang eine sehr gute Übereinstimmung des experimentellen mit dem berechneten Spektrum. Es erfolgen auch bei diesem Übergang mehrere Übergänge aus den Rotationsniveaus des Ionengrundzustands in verschiedene Zustände des energetisch höheren elektronischen Zustands.

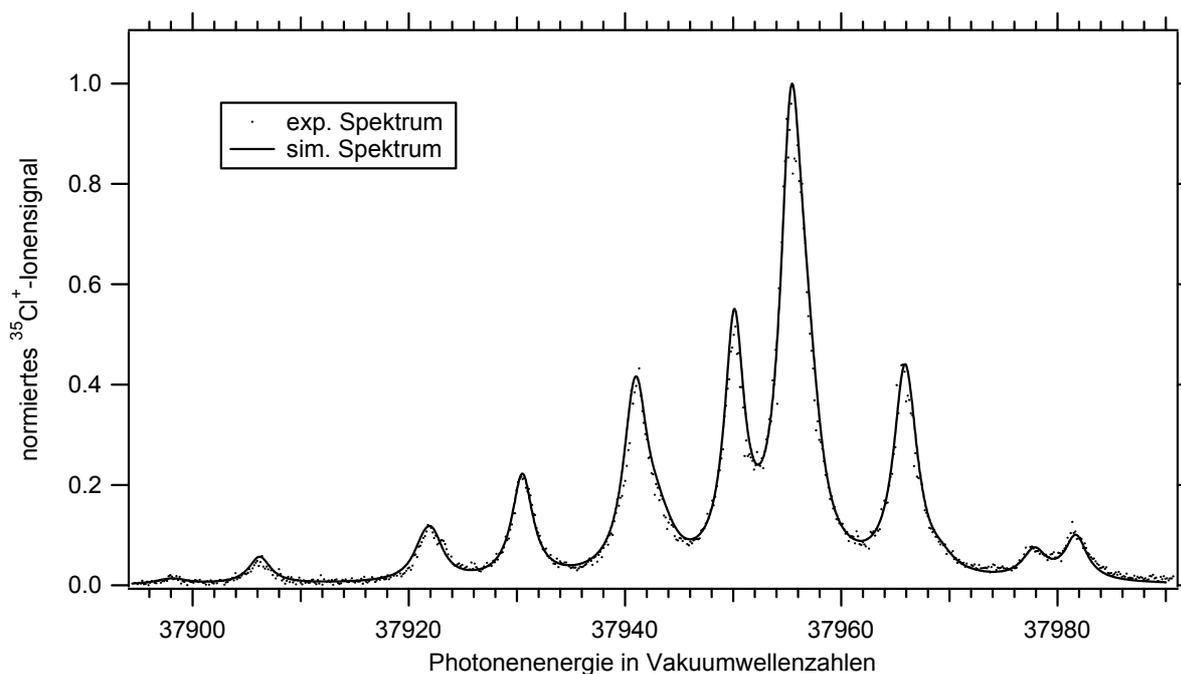


Abbildung 4-24: $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang mit Simulation.

In die Berechnung des theoretischen Spektrums geht wiederum die Rotationszustandsbesetzungsverteilung des Ionengrundzustands ein. Danach ergibt sich bei Verwendung der R(1)-Pumplinie die in Abbildung 4-25 dargestellte Zustandsverteilung für den $\text{DCI}^+ \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand. Die relative Besetzungsverteilung ist wie oben in Prozent angegeben. Es werden wie beim HCl^+ drei Rotationsniveaus des $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Ionengrundzustands populiert. 70% der DCI^+ -Ionen werden im $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 0)$ -Zustand, dem Rotationsgrundzustand, gebildet. Der $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 1)$ -Zustand weist 25% der Population auf, der $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 2)$ -Zustand 5%. Auch hier erfolgt der über die R(1)-Pumplinie geführte Prozess hauptsächlich in den $\text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 0)$ -Zustand, die Zustandsverteilung ist sehr eng und auf drei Rotationszustände begrenzt. Die Rotationszustandsselektivität ist auch hier für den Ionisationsschritt gegeben, es ergibt sich eine ähnliche Situation wie beim HCl.

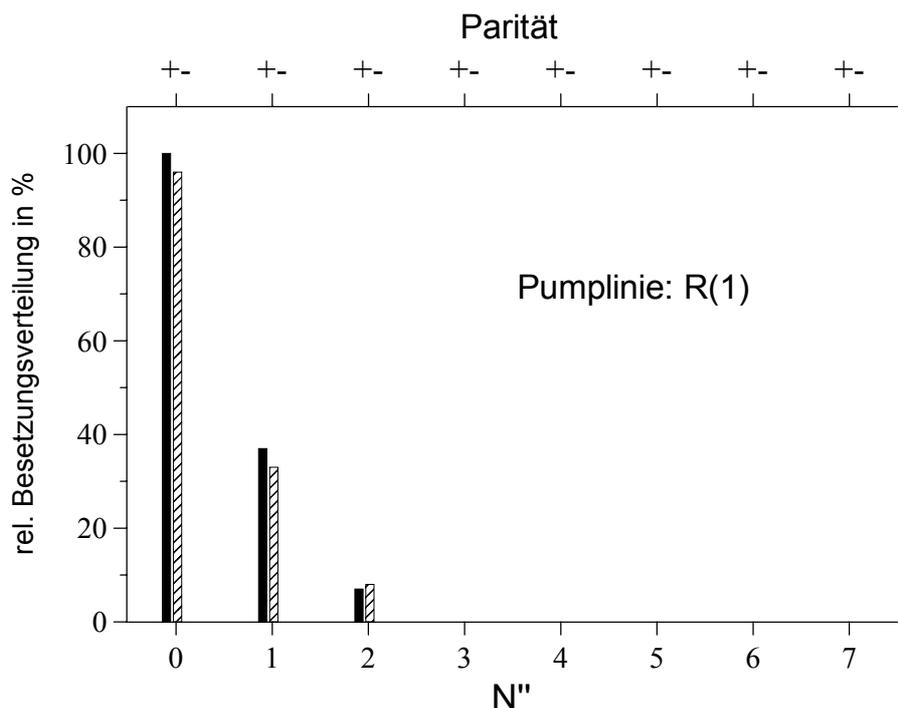


Abbildung 4-25: Besetzungsverteilung im $\text{DCI}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand, Pumplinie R(1).

Ein deutlicher Unterschied zeigt sich allerdings bei einer Betrachtung der Besetzung der Paritätszustände, in welche die Übergänge jeweils erfolgen. Die spektroskopischen Übergänge erfolgen nicht nur unter Besetzung beider Paritätszustände der jeweiligen Rotationsniveaus des Ionengrundzustands, sondern die Besetzung der Paritätszustände, die aus unerwarteten Übergängen resultiert, ist für alle Zustände nahezu genauso groß wie die der erwarteten. Beim $\text{DCI}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0, N'' = 2)$ -Zustand ist die Besetzung des unerwarteten sogar größer als die des erwarteten Paritätszustands. Auf die Besetzung der unerwarteten Paritätszustände wird am Ende dieses Abschnitts nochmals ausführlich eingegangen werden.

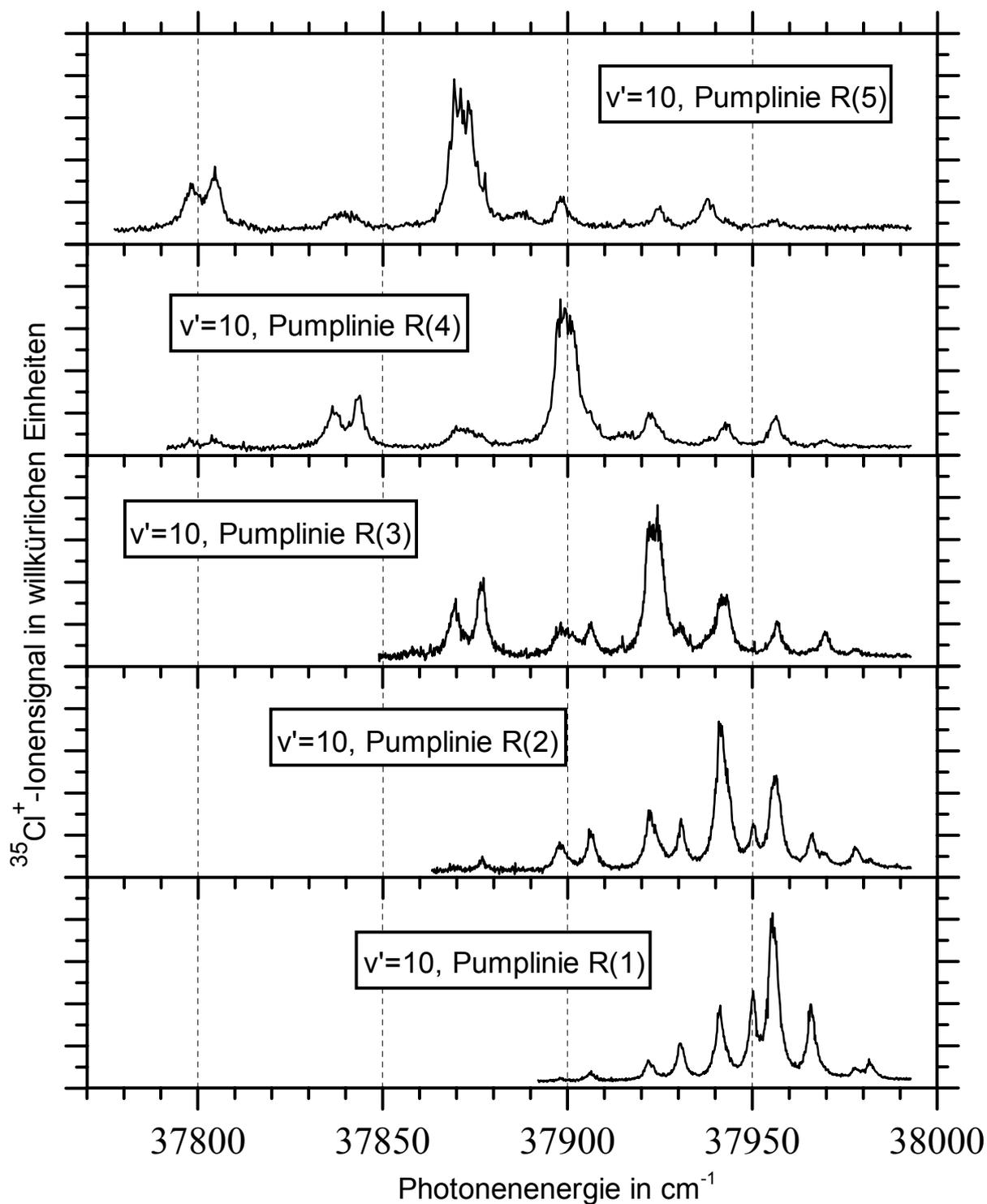


Abbildung 4-26: $\text{DCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektren, R(1)- R(5) Pumplinie.

Zunächst soll wie schon beim HCl die Frage geklärt werden, inwieweit durch geeignete Wahl der Pumplinie die Rotationszustandsverteilung des Ionengrundzustands kontrolliert werden kann. Auch beim DCl werden dafür die Pumplinien von R(1) bis R(5) variiert. Der Pumplaser wird dabei auf eine

Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41046.58 \text{ cm}^{-1}$ (R1), $\tilde{\nu} = 41051.79 \text{ cm}^{-1}$ (R2), $\tilde{\nu} = 41056.88 \text{ cm}^{-1}$ (R3), $\tilde{\nu} = 41061.91 \text{ cm}^{-1}$ (R4) und $\tilde{\nu} = 41066.85 \text{ cm}^{-1}$ (R5) eingestellt. Mit dem zweiten Laser wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 37777 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 37993 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt je nach Wahl der entsprechenden Pumplinie $\Delta\tilde{\nu} = 0.14 \text{ cm}^{-1}$ bis $\Delta\tilde{\nu} = 0.29 \text{ cm}^{-1}$. Die Spektren der $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge, die über die Pumplinien R(1)-R(5) aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Aufgetragen ist die Photonenergie in Vakuumwellenzahlen gegen das $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionensignal in willkürlichen Einheiten.

Auch bei den DCI^+ -Spektren verschiebt sich bei der Variation der Pumplinien die Signalintensität mit steigender Rotationsquantenzahl N'' der Pumplinie auf der Energieachse hin zu geringeren Übergangsenergien. Es deutet sich dabei an, dass auch beim DCI eine Kontrolle der Besetzungsverteilung im Ionengrundzustand möglich ist. Qualitativ ähneln die $\text{DCI}^+(v' = 10)$ -Spektren den in Abbildung 4-24 gezeigten $\text{HCl}^+(v' = 7)$ -Spektren.

Aus der Berechnung von theoretischen Spektren ergibt sich die in Abbildung 4-27 dargestellte Rotationszustandsverteilung im $\text{DCI}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand für die jeweilige Pumplinie. Es ist die relative prozentuale Besetzungsverteilung für die jeweiligen Paritätszustände angegeben. Die Besetzung der Zustände durch Übergänge, die aufgrund der Auswahlregeln nicht erwartet werden, sind schraffiert dargestellt. Hier wird der Eindruck bestätigt, der sich aus der qualitativen Betrachtung der Prädissoziationsspektren ergibt. Für die höheren Pumplinien verschiebt sich die Besetzungsverteilung des Ionengrundzustands zu höheren Rotationszuständen. Die Besetzungsverteilung ist auch im Falle des DCI schmal, die „Tunebarkeit“ der Rotationszustandsverteilung bleibt vom Wechsel des Isotops weitgehend unberührt. In Tabelle 4-14 ist die prozentuale Besetzungsverteilung des $\text{HCl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustands für die Pumplinien R(1)- R(5) gegenübergestellt.

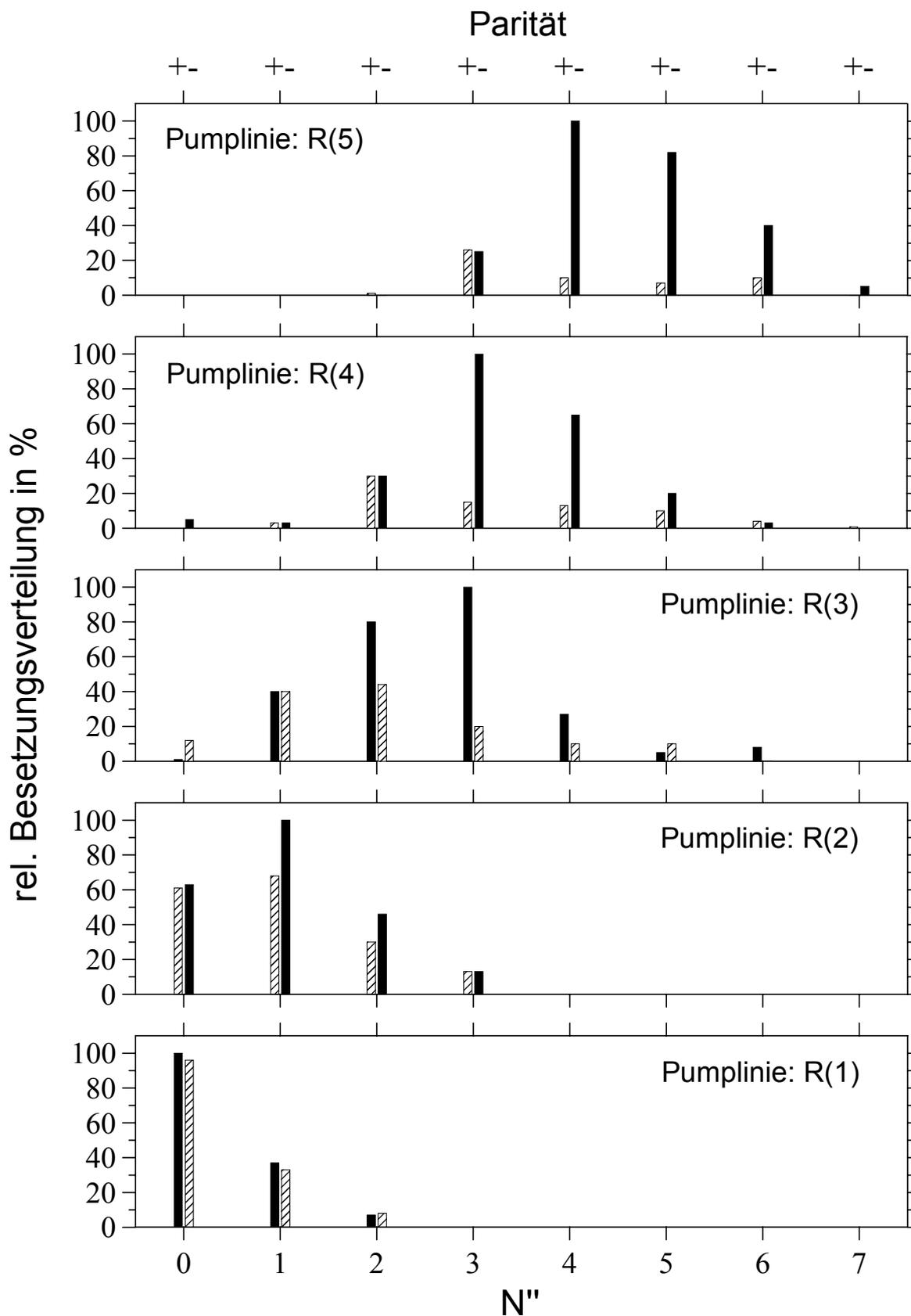


Abbildung 4-27: Besetzungsverteilung im $D^{35}Cl^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand, Pumplinie R(1)-R(5).

Rotationszustand	Pumplinie														
	R(1)			R(2)			R(3)			R(4)			R(5)		
	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.	ges.	erw.	unerw.
$N'' = 0$	70	36	34	32	16	16	3		3	2	2				
$N'' = 1$	25	13	12	43	26	17	20	10	10	2	1	1			
$N'' = 2$	5	2	3	19	12	7	31	20	11	20	10	10			
$N'' = 3$				6	3	3	30	25	5	38	33	5	17	8	9
$N'' = 4$							10	7	3	26	22	4	36	33	3
$N'' = 5$							4	1	3	10	7	3	29	27	2
$N'' = 6$							2	2		2	1	1	16	13	3
$N'' = 7$													2	2	
Besetzungsverteilung in Prozent															

Tabelle 4-17: Besetzungsverteilung im $D^{35}\text{Cl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand in %.

Vergleicht man die Ergebnisse der Populationsanalyse der HCl^+ - bzw. DCI^+ -Übergänge, kommt man zu dem Schluss, dass für beide Moleküle die Rotationszustandsverteilung im Ionengrundzustand sehr schmal ist. Ist im REMPI-Prozess der Anregungsschritt in den Rydbergzustand rotationszustandsselektiv, so ergibt sich bei der Ionisation, dass Übergänge mit $\Delta N = 0$ und $\Delta N = 1$ dominieren. Dabei ist $\Delta N = N'' - N'''$. Auch Übergänge, die mit einer Änderung der Rotationsquantenzahl N von $\Delta N = -1$ und $\Delta N = 2$ verbunden sind, führen noch zu einer wesentlichen Besetzung von Rotationsniveaus im Ionengrundzustand. Die Population ist dabei im Wesentlichen auf drei Rotationszustände bei den jeweiligen Pumplinien verteilt. Die Besetzungsverteilung kann in beiden Fällen durch geeignete Wahl der Pumplinie gezielt beeinflusst werden.

Vergleicht man nun die Besetzungsverteilung beider Systeme genauer, fällt beim DCI auf, dass mehr Rotationszustände als beim HCl geringfügig besetzt werden. Die Zustandsverteilung im Hinblick auf diese geringfügig besetzten Zustände (Besetzung < 5%) ist also beim DCI weniger eng als beim HCl. Dieser Umstand ist möglicherweise eine Konsequenz der größeren Rotationszustandsdichte beim DCI aufgrund der kleineren Rotationskonstante sowohl im Rydbergzustand als auch im $X^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Die Rotationskonstante ändert sich aufgrund der höheren Masse des DCI. Für den $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand ist die Rotationskonstante des DCI etwa halb so groß wie die des HCl. Das hat auch Konsequenzen für den energetischen Abstand der Pumplinien, beim DCI ist dieser etwa halb so groß wie beim HCl und beträgt $\Delta E \approx 6 \text{ cm}^{-1}$.

Ein weiterer Unterschied bei beiden Systemen ist die Besetzung der unerwarteten Paritätszustände. Es zeigt sich sowohl beim HCl als auch beim DCI eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Pumplinie, also von der Rotationsenergie des

Rydbergzustands. Bei HCl ist sie bei Führung der Ionisation über die R(1)-Pumplinie ausgeprägt und nimmt dann bei den höheren Pumplinien auf etwa 20% ab. Bei DCI erfolgen die Übergänge in unerwartete Paritätszustände über die R(1)-Pumplinie jedoch nahezu im gleichen Maße wie die Übergänge in erwartete Zustände. Auch bei der Ionisation über die R(2)-Pumplinie ist die Besetzung der unerwarteten Paritätszustände immer noch ausgeprägt, sie nimmt linear mit steigender Rotationsenergie ab. Die Gegebenheiten sind in Abbildung 4-28 dargestellt. Es ist die prozentuale Besetzung der unerwarteten Zustände bezogen auf die Gesamtbesetzung im $X^2\Pi_{3/2}$ -Zustand gegen die Rotationsquantenzahl N'' des resonanten Rydbergzustands aufgetragen. N'' ergibt sich aus der jeweils verwendeten Pumplinie.

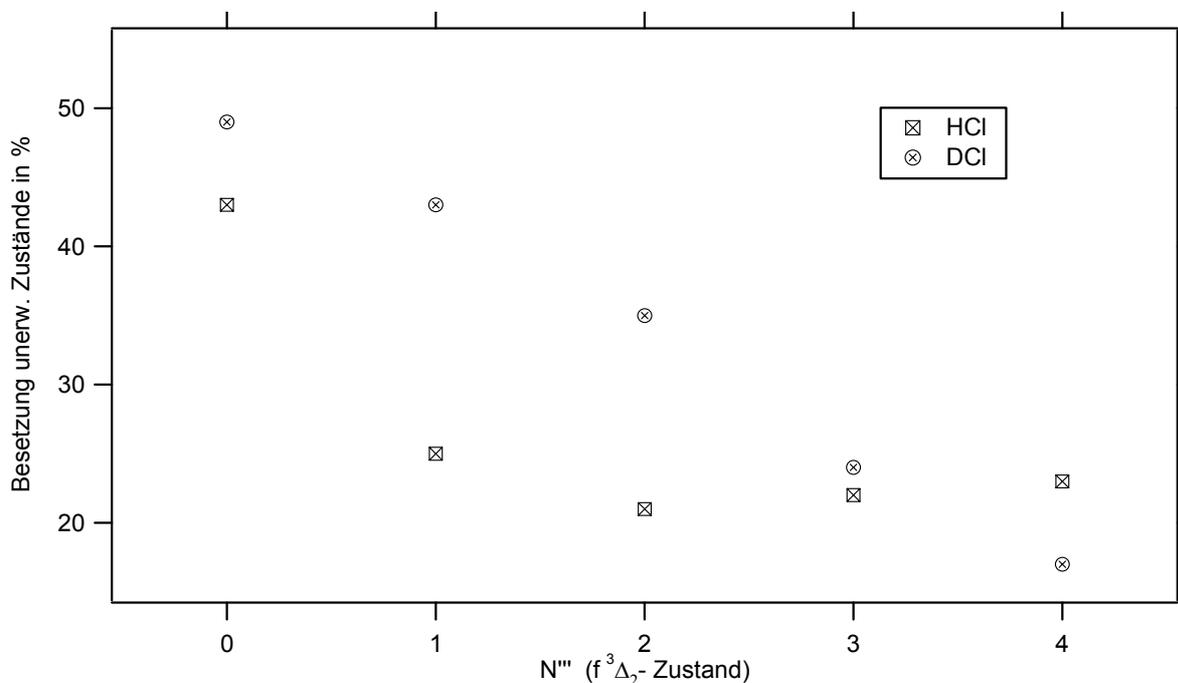


Abbildung 4-28: Anteil der Paritätsverletzungen von HCl und DCI.

Sowohl beim HCl als auch beim DCI erfolgen bei einer Ionisation über die R(1)-Pumplinie Übergänge in unerwartete Zustände nahezu mit derselben Intensität wie diejenigen Übergänge, die in erwartete Zustände führen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen der Spektren unterhalb der Prädissoziationsschwelle in Abschnitt 4.2.1, hier wurden sämtliche Übergänge über die R(1)-Pumplinie geführt. Bei einer qualitativen Betrachtung dieser Spektren kommt man zu dem Schluss, dass die

unerwarteten Übergänge praktisch mit der gleichen Intensität erfolgen, wie die erwarteten.

Für beide Systeme zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Rotationsenergie des Rydbergzustands. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen von Untersuchungen am HBr¹¹⁸. Hier wird das Auftreten von unerwarteten Übergängen auf eine Wechselwirkung zwischen dem Drehimpuls des Rydbergelektrons und dem nichtsymmetrischen elektrischen Feld des Moleküllumpfs zurückgeführt. Mit steigender Rotationsenergie tritt dann eine Entkopplung ein.

Dagegen zeigt sich in einer Arbeit von Wang und McKoy, in der als resonante Zwischenstufe der HCl F $^1\Delta_2$ -Zustand gewählt¹¹⁹ wurde, keine Rotationsabhängigkeit der Besetzung unerwarteter Paritätszustände. Allerdings gehen hierbei lediglich zwei Pumpllinien in die Untersuchung ein, die S(0)- und die S(10)-Linie. Für beide ergibt sich eine Besetzung der unerwarteten Paritätszustände von weniger als 20%. Dieses Resultat lässt im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit den Schluss zu, dass die Natur des beteiligten resonanten Zwischenzustands einen Einfluss auf die Besetzung der unerwarteten Zustände hat.

Prinzipiell können die Paritätsverletzungen auch durch den Partialwellencharakter des Photoelektrons erklärt werden. Hier sei als Beispiel wieder auf das HBr verwiesen. In einer Arbeit von Wales et al. wird die Beobachtung von verbotenen Übergängen mit Beiträgen höherer l-Komponenten an der Wellenfunktion des emittierten Rydbergelektrons in Zusammenhang gebracht⁷³. Obwohl das Rydbergelektron ein „p-Elektron“ mit predominantem p-Wellencharakter ist, hat daher das Photoelektron nicht nur s- und d-Wellencharakter, sondern auch einige p- und f-Anteile. Letztere haben ungerade l-Werte und führen gemäß Gl. 2-53 zu Einphotonenübergängen ohne Wechsel der Parität bei den beteiligten Zuständen, also zu den unerwarteten Paritätszuständen.

Dass das Auftreten der Paritätsverletzungen beim DCI ausgeprägter ist als beim HCl, kann wiederum an den unterschiedlichen Rotationskonstanten liegen. Um diesen Effekt genauer einschätzen zu können, sind in Abbildung 4-29 die prozentuale Besetzung der unerwarteten Zustände gegen $B'' N'' (N''+1)$ aufgetragen. Dadurch erfolgt eine Berücksichtigung der Rotationskonstante B'' des Ausgangszustands für den Ionisationsschritt, dem resonanten Rydbergzustand. Die Kurven rücken im Vergleich zu Abbildung 4-28 deutlich zusammen, liegen jedoch nicht völlig

aufeinander. Insbesondere lässt sich nicht anhand der verschiedenen Rotationskonstanten erklären, warum man beim DCI einen linearen Verlauf für die Abhängigkeit der Paritätsverletzungen von der Rotationsenergie findet, während die Paritätsverletzungen beim HCI sprunghaft geringer werden. Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, in einem zukünftigen Experiment noch höhere Pumplinien zu untersuchen, um zu klären, inwieweit sich dieser Trend für höhere Rotationslinien fortsetzt. Beim HCI scheint die Besetzung der unerwarteten Paritätszustände bei den höheren Pumplinien einen Schwellenwert von etwa 20% nicht zu unterschreiten. Es ergibt sich die Frage, ob sich ein entsprechender Schwellenwert bei höheren Pumplinien auch beim DCI beobachten ließe.

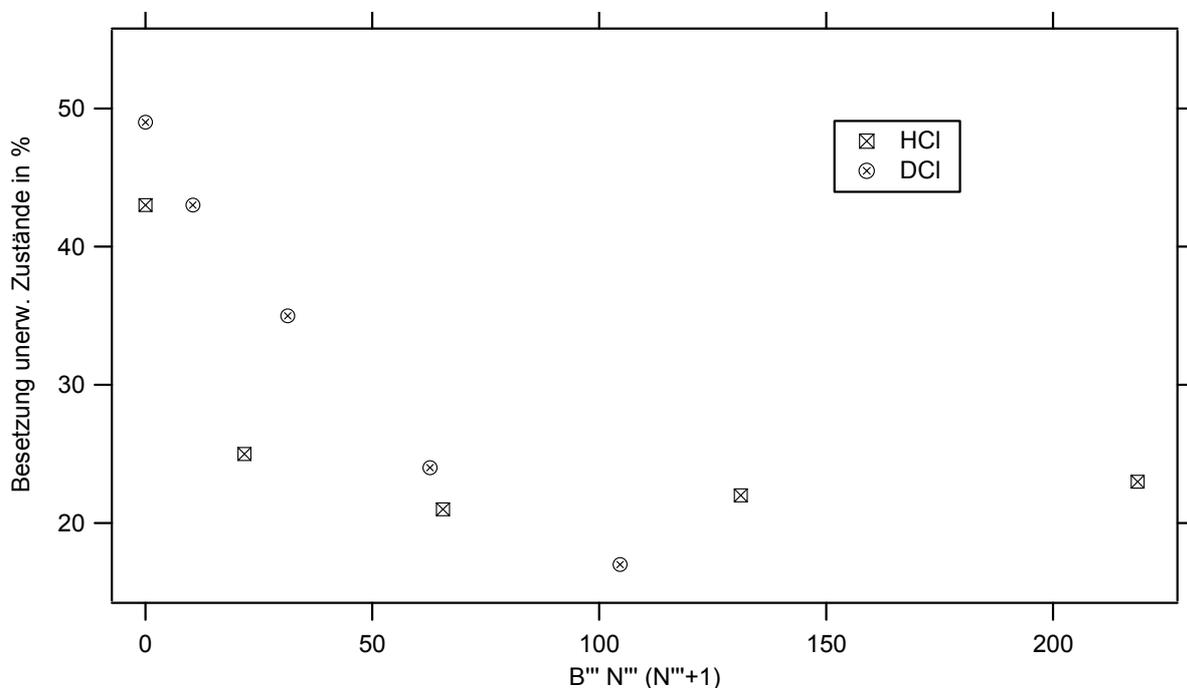


Abbildung 4-29: Paritätsverletzungen mit Berücksichtigung der Rotationskonstanten.

Abschließend soll das Augenmerk noch auf die Frage gerichtet werden, inwieweit die Änderung des Drehimpuls beim $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergang einen Einfluss auf die Besetzung der unerwarteten Paritätszustände hat. Bisher wurde ja nur die Summe der Paritätsverletzungen bei den verschiedenen Übergängen, die bei der Ionisation über die jeweilige Pumplinie erfolgen, betrachtet. Es erfolgen ja aber immer mehrere Übergänge aus einem Rotationsniveau des $f^3\Delta_2$ -Zustands in im Wesentlichen drei bis vier Rotationsniveaus des $X^1\Sigma^+$ -Zustands. Es hat bereits weiter oben Erwähnung gefunden, dass die Drehimpulsänderung dabei hauptsächlich $\Delta N = -1$ bis $\Delta N = 2$

beträgt. In den folgenden beiden Abbildungen, Abbildung 4-30 (HCl) und Abbildung 4-31 (DCI), sind deshalb die prozentuale Besetzung der unerwarteten Paritätszustände des jeweiligen Rotationsniveaus bei dem entsprechenden Rotationsdrehmoment des Rydbergzustands N'' aufgetragen. Die prozentuale Besetzung bezieht sich dabei auf ein Rotationsniveau des Ionengrundzustands mit seinen beiden Paritätszuständen. Es wird das Besetzungsverhältnis, welches sich aus $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergängen mit der entsprechenden Änderung des Drehimpuls von $\Delta N = N'' - N'''$ ergibt, dargestellt.

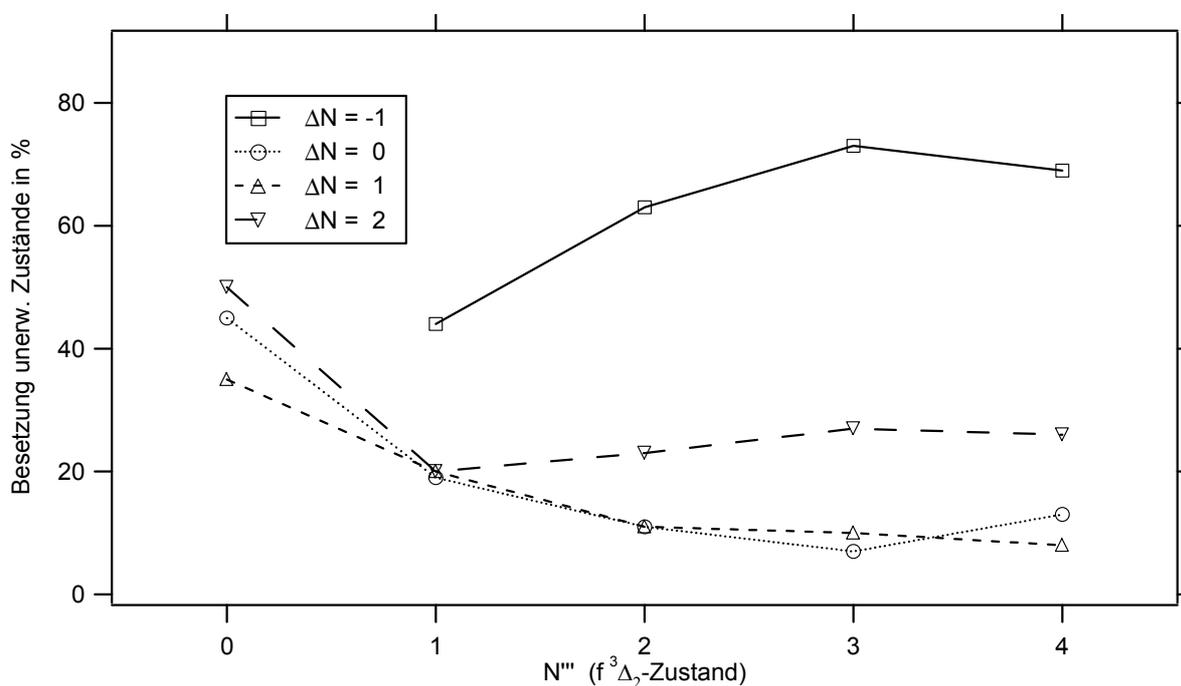


Abbildung 4-30: Paritätsverletzungen für einzelne Übergänge beim Ionisationsschritt des HCl.

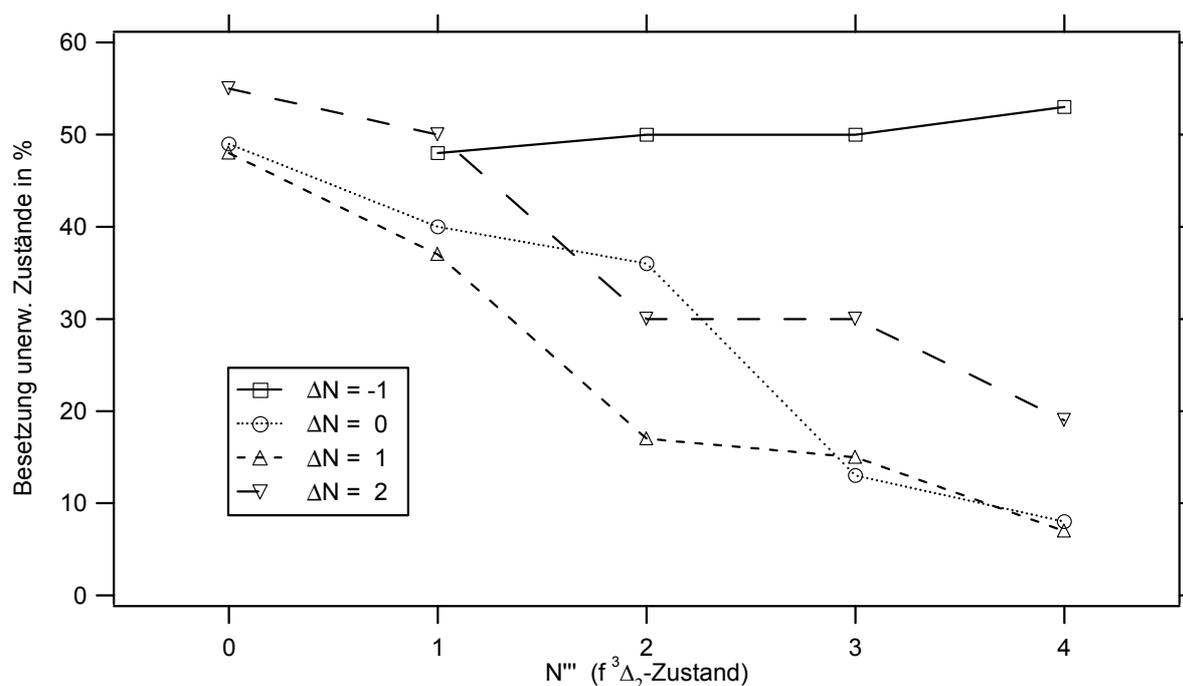


Abbildung 4-31: Paritätsverletzungen für einzelne Übergänge beim Ionisationsschritt des DCI.

Man erkennt sofort, dass sich das Besetzungsverhältnis der Übergänge, die mit einer Änderung des Drehimpuls von $\Delta N = -1$ erfolgen, deutlich von dem der Übergänge mit $\Delta N = 0 - \Delta N = 2$ abhebt. Bei den ersteren erfolgt sowohl beim HCl als auch beim DCI ein deutlicher Anstieg der Besetzung unerwarteter bei den höheren Pumplinien. Die Paritätsverletzungen für die Übergänge mit $\Delta N = 0 - \Delta N = 2$ entsprechen in grober Näherung einander und zeigen das Verhalten, das sich bereits in Abbildung 4-28 andeutet. Auch der Einfluss des Isotopeneffekts, der weiter oben diskutiert wurde, wird durch die Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31 in etwa wiedergegeben. Die Übergänge mit $\Delta N = 0 - \Delta N = 2$ zeigen beim DCI einen in etwa linearen Verlauf, während sie beim HCl bei $N''' = 2$ auf einen Schwellenwert sinken.

Auch bei den Übergängen, die mit einer Änderung des Drehimpuls von $\Delta N = -1$ erfolgen, ist die Änderung der Paritätsverletzungen mit steigendem N''' beim HCl stärker ausgeprägt, als beim DCI. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten, nämlich die verschiedenen Rotationskonstanten des Rydbergzustands, wurde weiter oben bereits diskutiert.

Auch im Hinblick auf die Ergebnisse unter Einbeziehung der Änderung des Drehimpuls wäre es wünschenswert, in einem zukünftigen Experiment Zugriff auf noch höhere Pumplinien zu erhalten. Mit dem hier vorgestellten Experiment sind

höhere Pumplini $> R(5)$ aufgrund des dann schlechter werdenden Signal-zu-Rausch Verhältnisses derzeit nicht zugänglich. Eine Verbesserung des Experiments etwa durch leistungsstärkere Laser wäre daher zu begrüßen, insbesondere, da nach Kenntnis des Autors bislang keine Arbeiten vorliegen, die den Isotopeneffekt bei derartigen Untersuchungen zum Gegenstand haben.

4.2.3 Prädissociationsschwelle des HCl^+ und Bindungsenergie vom neutralen HCl

Aus dem $A^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang kann direkt die Energie für die Dissoziationsschwelle und damit die Bindungsenergie des HCl^+ -Ions abgeleitet werden und zwar wesentlich genauer, als dies oben geschehen ist. Dieser Übergang ist der erste, welcher bis auf den $P_1(J'' = 1.5)$ -Übergang direkt mit einem Photon in den nicht gebundenen Zustand und damit zur Prädissociation führt.

Die Linien haben erwartungsgemäß einen einer Lorentzfunktion entsprechenden Verlauf. Bei den Linien der Übergänge, die zum $(N' = 1)$ -Rotationszustand führen, bricht das Signal jedoch zu niedrigen Energien hin ab. Dies ist bei den Übergängen $P_1(J'' = 2.5)$, $Q_1(J'' = 1.5)$ in Abbildung 4-33 und $P_{21}(J'' = 1.5)$ in Abbildung 4-32 der Fall. Es ist jeweils ein Ausschnitt des Spektrums vom $A^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang im Bereich der $P_{21}(0)$ -, $Q_1(0)$ -, $R_1(1)$ - und $Q_{21}(1)$ -Linien sowie der $P_1(N'' = 1, J'' = 2.5)$ -Linie dargestellt. Aufgetragen ist das normierte $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionensignal relativ zum $^{35}\text{Cl}^-$ - und H^{35}Cl^+ -Gesamtionensignal. Die Ursache für die Stufen im Absorptionsspektrum ist, dass das Fragmentationensignal erst auftreten kann, sobald die Dissoziationsschwelle überschritten ist. Für eine genauere Analyse bietet sich der $P_1(N'' = 1, J'' = 2.5)$ -Übergang an, denn die anderen beiden Übergänge in den $(N' = 1)$ -Zustand liegen im Spektrum energetisch eng beieinander, erscheinen zusammen mit den $R_1(1)$ - und $Q_{21}(1)$ -Linien im Spektrum und sind nicht rotationsaufgelöst.

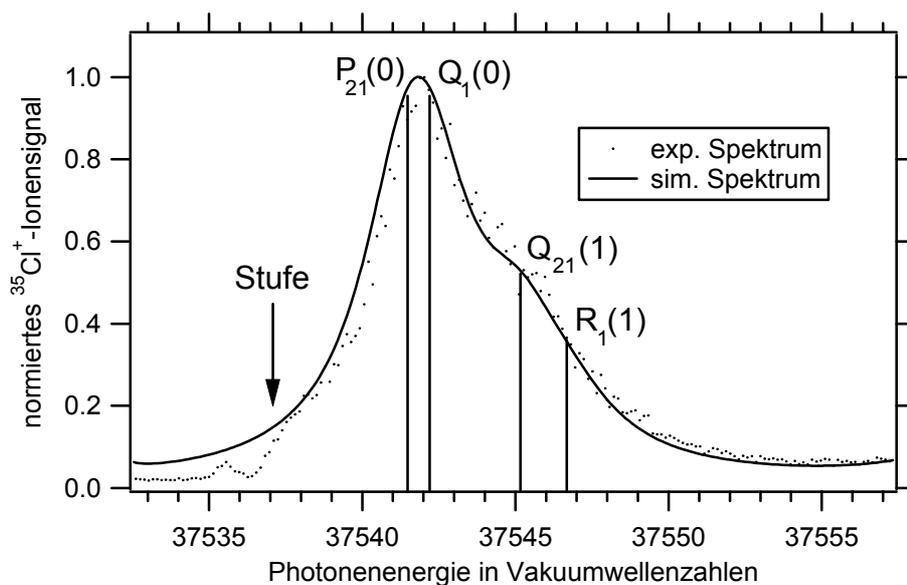


Abbildung 4-32: Stufe im Prädissoziationsspektrum, $P_{21}(0)$ - und $Q_1(0)$ -Linie.

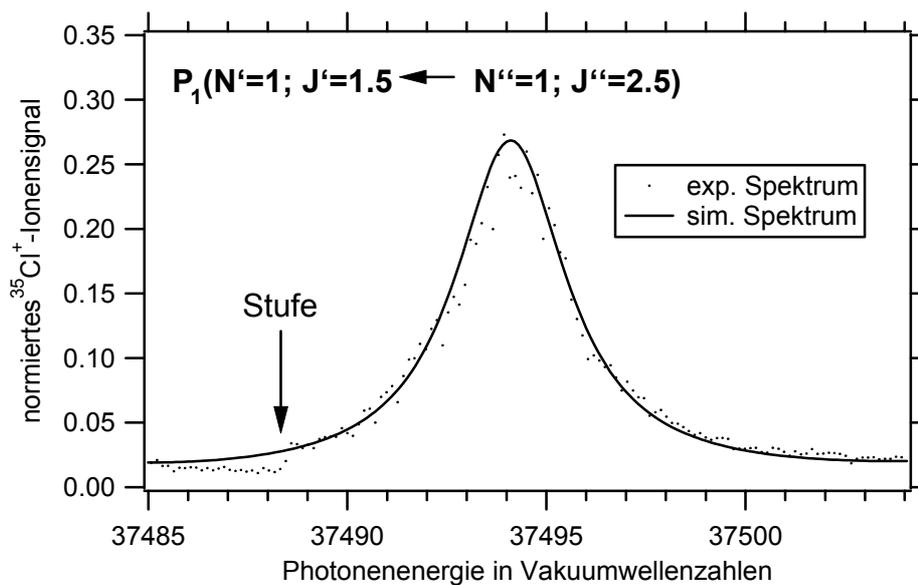


Abbildung 4-33: Stufe im Prädissoziationsspektrum, $P_1(1)$ -Linie.

Die Stufe im Spektrum, an der die Signalintensität abbricht (bei 37488.3 cm^{-1}), ist um 5.6 cm^{-1} vom Peakmaximum entfernt. Das heißt, die Dissoziationsschwelle liegt 5.6 cm^{-1} unter dem ($N' = 1$)-Niveau. Die Energie dieses Rotationsniveaus ist aber durch den $Q_1(N'' = 0; J'' = 1.5 \leftarrow N' = 0; J' = 1.5)$ -Übergang gegeben und durch das theoretisch berechnete Spektrum bekannt. Die Gegebenheiten sind in Abbildung 4-34 anhand eines Energieniveauschemas verdeutlicht. Die gezeigten

Energieniveaus stellen einen Ausschnitt aus den Potentialkurven einiger ionischer Zustände im angedeuteten Bereich dar, wobei sich die Energieachse auf den Ionengrundzustand ($v'' = 0$, $N'' = 0$, $J'' = 1.5$) bezieht. Das Fragmentationssignal in diesem Bereich ist horizontal eingezeichnet, man erkennt deutlich den Abfall des Signals an der Dissoziationsschwelle.

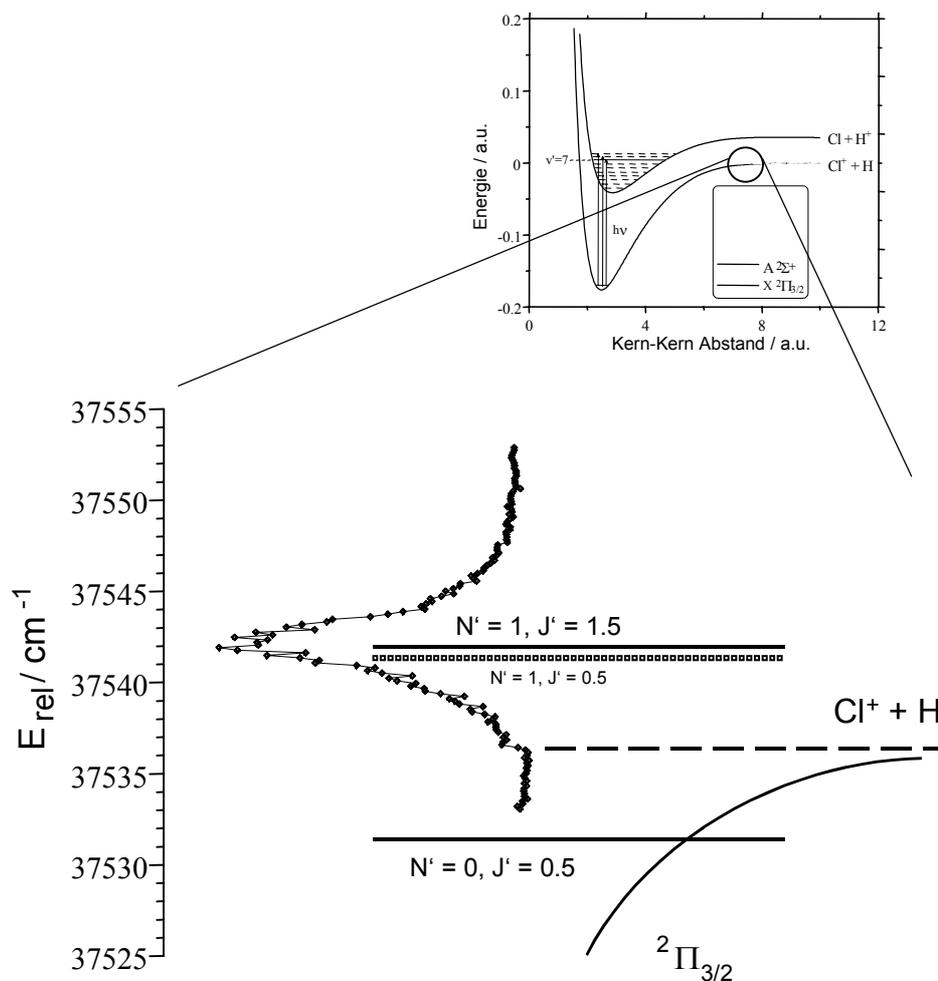


Abbildung 4-34: Energieniveaus im Bereich der Dissoziationsschwelle.

Es ergibt sich eine Bindungsenergie des HCl^+ -Ions von

$$D_0(\text{HCl}^+) = 37536.7 \text{ cm}^{-1} \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Ein vergleichbarer Wert, insbesondere mit einem Fehlerintervall $\leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$, ist dem Autor nicht bekannt.

Aus dem NIST Chemistry WebBook¹²⁰ lässt sich für $D_0(\text{HCl}^+)$ ein Wert von $D_0(\text{HCl}^+) = 37069 \text{ cm}^{-1} \pm 154 \text{ cm}^{-1}$ ableiten*. Dabei wird ein vom NIST evaluierter Wert für die Ionisierungsenergie (IE) vom HCl von $IE(\text{HCl}) = 102787.3 \pm 73 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen sowie der Wert für die Auftrittsenergie (AE) von Cl^+ aus einer Arbeit von Krauss et al.¹²¹, $AE(\text{Cl}^+) = 139856 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$. Die Differenz dieser beiden Werte entspricht der im Rahmen dieser Arbeit direkt gemessenen Bindungsenergie des HCl^+ -Ions. Der mittels Prädissoziationsspektroskopie ermittelte Wert liegt somit um 468 cm^{-1} höher als der aus dem NIST abgeleitete.

Krauss et al. geben in ihrer oben zitierten Arbeit einen Wert von $D_0(\text{HCl}^+) = 37424 \text{ cm}^{-1} \pm 81 \text{ cm}^{-1}$ an, ein Wert der um 112 cm^{-1} niedriger liegt, als der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte. Hierbei wurde durch die Autoren die Differenz aus Ionisierungsenergie des HCl $IE(\text{HCl}) = 102432.4 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$ und Auftrittsenergie vom Cl^+ (s.o.) herangezogen.

Zwar finden sich in der Literatur zahlreiche weitere Angaben für das Ionisierungspotential vom HCl^{122,123,150,124,145,147,125,126}, welche teilweise erheblich von dem vom NIST evaluierten Wert oder von dem aus der Arbeit von Krauss et al. abweichen. Für die AE vom Cl^+ sind jedoch nach Kenntnis des Autors in der Literatur kaum Daten vorhanden; insbesondere solche nicht, die ein besseres Fehlerintervall aufweisen als die von Krauss et al..

Daviel et al.¹²⁷ gibt einen Wert von $AE(\text{Cl}^+) = 137114 \pm 8066 \text{ cm}^{-1}$ an. Dieser Wert soll aufgrund seines immensen Fehlers hier keine weitere Berücksichtigung finden.

In einer Arbeit von Yench et al.¹²⁸ wird ein TPE-Peak bei der Energie von $140357 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$ der Dissoziationsschwelle des hier diskutierten Reaktionskanals zugeordnet. Das in dieser Arbeit ermittelte $IE(\text{HCl}) = 102836 \pm 81 \text{ cm}^{-1}$ lässt somit auf eine Bindungsenergie von $D_0 = 37521 \pm 162 \text{ cm}^{-1}$ schließen. Trotz des großen Fehlers, mit dem diese Werte behaftet sind, erhält man durch Kombination beider Daten die beste Übereinstimmung mit der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Bindungsenergie des HCl^+ -Ions.

Hotop et al.¹⁴⁷ bestimmen das Auftrittspotential des Cl^+ mit einen aus eigenen Messungen abgeleiteten Wert für das $IE(\text{HCl})$ sowie durch Literaturdaten für das $IE(\text{Cl})$ ^{129,130} wie das $D_0(\text{HCl})$ ¹³¹. Sie geben die Bindungsenergie von $D_0(\text{HCl}^+) = 37488 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ an.

* Die von den Autoren i.d.R. in eV angegebenen Werte wurden in Wellenzahlen umgerechnet.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Dissoziationsenergie besteht in der Auswertung spektroskopischer Daten. So erhält P. Natalis und Mitarbeiter¹³² durch eine Analyse ihrer spektroskopischen Daten mittels Birge-Sponer-Extrapolation eine Dissoziationsenergie von $D_e(\text{HCl}^+) = 36300 \text{ cm}^{-1}$, dies entspricht einer Energie von $D_0(\text{HCl}^+) = 34978 \text{ cm}^{-1}$.

Messungen, die die direkte Ermittlung der Bindungsenergie vom HCl^+ ermöglichen, sind dem Autor nicht zur Kenntnis gelangt, so dass die im Rahmen dieser Arbeit zur Verwendung gekommene Prädissoziationsspektroskopie die beste derzeit verfügbare Methode zur Bestimmung der Bindungsenergie des HCl^+ -Ions zu sein scheint. Die indirekten Methoden führen zu sowohl stark voneinander wie auch stark vom hier vorgestellten Wert abweichenden Ergebnissen. Allen Arbeiten ist dabei gemein, dass sie im Vergleich zum Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zu einer geringeren Dissoziationsenergie kommen. Tabelle 4-18 zeigt eine Übersicht über alle beschriebenen Daten und die Abweichung zum neuen Wert.

Quelle	$D_0(\text{HCl}^+)$ in cm^{-1}	ΔE in cm^{-1}
NIST	37069 (154)	-468
Krauss et al.	37424 (81)	-113
Daviell et al.	36916	-621
Yencha et al.	37521 (162)	-16
Hotop et al.	37488 (40)	-49
Natalis et al.	34978	-2558
diese Arbeit	37536.7	0

Tabelle 4-18: Indirekt ermittelte Bindungsenergie des HCl^+ im Vergleich mit dem neuen Wert.

Durch Kombination mit anderen spektroskopischen Daten kann nunmehr indirekt die Bindungsenergie des neutralen HCl ermittelt werden:

$$\text{Gl. 4-1} \quad D_0(\text{HCl}) = D_0(\text{HCl}^+) + \text{IE}(\text{HCl}) - \text{IE}(\text{Cl}).$$

Hierbei werden die von Drescher et al.¹²⁶ ermittelte $\text{IE}(\text{HCl}) = 102801.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sowie die von Radziemski und Kaufman spektroskopisch bestimmte¹²⁹ $\text{IE}(\text{Cl}) = 104591.0 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert für die Bindungsenergie des neutralen HCl beträgt somit

$$D_0(\text{HCl}) = 35747.2 \text{ cm}^{-1} \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Bindungsenergie des neutralen HCl ist auf spektroskopischen Wege aufgrund des kleinen Franck-Condon Faktors für die direkte Dissoziation kaum zugänglich. Im Standardwerk von G. Herzberg¹³³ wird ein Wert von 35742.6 cm^{-1} angegeben. Dabei wurde die Bindungsenergie des HCl indirekt aus der Bindungsenergie von H_2 , Cl_2 sowie der Bildungswärme des HCl $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K})$ bestimmt:

$$\text{Gl. 4-2} \quad D_0(\text{HCl}) = \frac{1}{2} D_0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} D_0(\text{Cl}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K}).$$

Die Werte für $D_0(\text{H}_2)$ und $D_0(\text{Cl}_2)$ stammen dabei auch aus dem Werk von G. Herzberg, die Bildungswärme vom HCl aus einer von Rossini und Mitarbeitern¹³⁴ durchgeführten Untersuchung.

In dem neueren Werk von Huber und Herzberg¹³⁵ wird ein Wert von $D_0(\text{HCl}) = 35759 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Dabei wurde zur Bestimmung der Bindungsenergie vom HCl wieder auf Gl. 4-2 zurückgegriffen, jedoch Werte für $D_0(\text{H}_2)$ bzw. $D_0(\text{Cl}_2)$ verwendet, welche aus spektroskopischen Arbeiten^{136,137} abgeleitet wurden.

Martin und Hepburn¹³⁸ bestimmen die Bindungsenergie vom neutralen HCl in einer 1998 publizierten spektroskopischen Arbeit zu $D_0(\text{HCl}) = 35748.2 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$. Auch in dieser Arbeit wird die Bindungsenergie indirekt durch einen Kreisprozess bestimmt, wobei neben der in dieser Arbeit ermittelten Energie für die Ionenpaarbildung des HCl von $E_{\text{H}^+, {}^{35}\text{Cl}^-} = 116288.7 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ die Ionisierungsenergie vom Wasserstoff [$\text{IE}(\text{H}) = 109678.8 \text{ cm}^{-1}$]¹³⁹ sowie die Elektronenaffinität des Chlors [$\text{EA}(\text{Cl}) = 29138.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$]¹⁴⁰ herangezogen werden:

$$\text{Gl. 4-3} \quad D_0(\text{HCl}) = E_{\text{H}^+, \text{Cl}^-} - \text{IE}(\text{H}) + \text{EA}(\text{Cl}).$$

Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein. Es ist nunmehr möglich, die direkt nur schwer messbare Bindungsenergie vom HCl durch zwei unabhängige Kreisprozesse zu erschließen (s. Abbildung 4-35), welche ausschließlich auf spektroskopischen Methoden mit einer Genauigkeit von $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ beruhen. Dabei kann der Fehler zur Bestimmung der Bindungsenergie noch

minimiert werden. Bei dem von Martin und Hepburn beschrifteten Weg zur Bestimmung der Bindungsenergie des HCl gemäß Gl. 4-3 zeigt sich, dass der Wert der Ionisierungsenergie vom H, $IE(H)$, sehr genau bekannt ist⁸³. Für die Elektronenaffinität des Chlors findet man in der Literatur bereits einen Wert mit einem geringeren Fehlerintervall [$EA(Cl) = 29138.59 \pm 0.22 \text{ cm}^{-1}$]¹⁴¹.

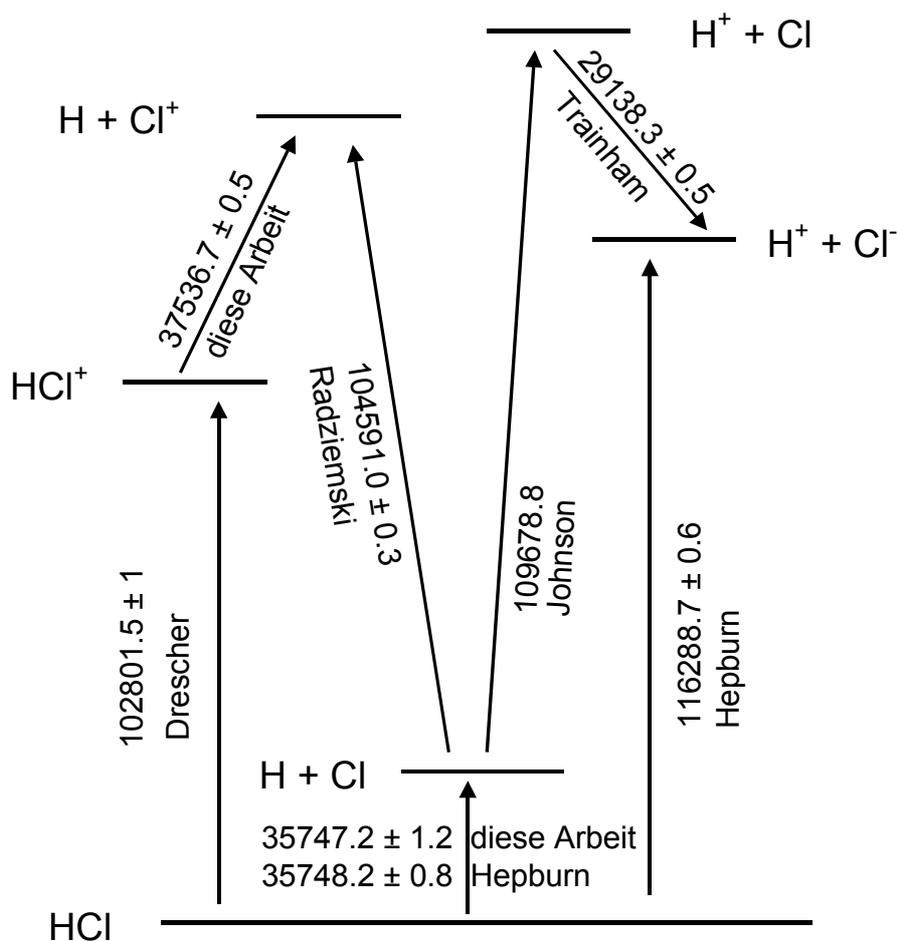


Abbildung 4-35: Kreisprozesse zur Bestimmung der Bindungsenergie.

Bei dem hier beschrifteten Weg zur Bestimmung der Bindungsenergie vom HCl nach Gl. 4-1 ist der Fehler für $D_0(\text{HCl}^+)$ weitgehend durch die Laserauflösung limitiert und kann im Prinzip um eine Größenordnung verbessert werden.

Der neue Wert für die Bindungsenergie des neutralen HCl ist 5 cm^{-1} größer als der von Herzberg angegebene Wert und über 10 cm^{-1} kleiner als der von Huber und Herzberg (Tabelle 4-19). Interessanterweise liegt also der ältere Wert dichter bei der neuen, spektroskopisch ermittelten Bindungsenergie. Die Größe, die dabei am wenigsten genau bekannt ist, scheint die Bildungswärme des HCl $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K})$ zu

sein. Dabei ist die eigentliche Messung der Bildungswärme weniger problematisch. In der Originalarbeit wird ein Fehler von umgerechnet etwa 4 cm^{-1} für die Bildungswärme bei 298K angegeben. Das größere Problem scheint die Extrapolation der Messdaten auf die benötigte Bildungswärme bei 0K zu sein.

Quelle	$D_0(\text{HCl})$ in cm^{-1}	ΔE in cm^{-1}
Herzberg	35742.6	-4.6
Huber und Herzberg	35759	11.8
Martin und Hepburn	35748.2 ± 0.8	1
diese Arbeit	35747.2 ± 1.2	--

Tabelle 4-19: Vergleich der Literaturwerte zur Bindungsenergie des HCl.

Ausgehend von dem in dieser Arbeit ermittelten Wert für $D_0(\text{HCl})$ kann nunmehr ein neuer Wert für die Bildungsenergie von HCl bei 0K ermittelt werden:

$$\text{Gl. 4-4} \quad \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K}) = \frac{1}{2} D_0(\text{H}_2) + \frac{1}{2} D_0(\text{Cl}_2) - D_0(\text{HCl}).$$

Verwendet man den Wert von $D_0(\text{Cl}_2) = 19997.14 \pm 0.14 \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁷ und $D_0(\text{H}_2) = 36118.3 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ¹³⁵ ergibt sich

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K}) = -91.99 \pm 0.02 \text{ kJ/mol.}$$

Dieses Ergebnis ist um 0.14 kJ/mol niedriger als der aktuelle Wert aus den JANAF tables¹⁴² von $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K}) = -92.13 \pm 0.14 \text{ kJ/mol}$. Die Genauigkeit des neuen Werts ist dabei um etwa eine Größenordnung besser als die aus den JANAF tables. Die neue, genauere Bildungswärme vom neutralen HCl sollte sich dabei insbesondere positiv auf die Berechnungen der Reaktionskinetik von chemischen Reaktionen, welche unter Beteiligung von HCl ablaufen, auswirken.

Abschließend soll noch der Einfluss des Isotopeneffektes untersucht werden, denn der hier ermittelte Wert von $D_0(\text{HCl}^+)$ bezieht sich auf Untersuchungen der $\text{H}^{35}\text{Cl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge. Vergleicht man die H^{35}Cl^+ - und H^{37}Cl^+ -Spektren miteinander (Abbildung 4-36), so fällt zunächst auf, dass die

Signalintensität beim H^{37}Cl^+ deutlich geringer ist. Dies ist aufgrund der natürlichen Isotopenverteilung (s. Abschnitt 4.1) auch so zu erwarten.

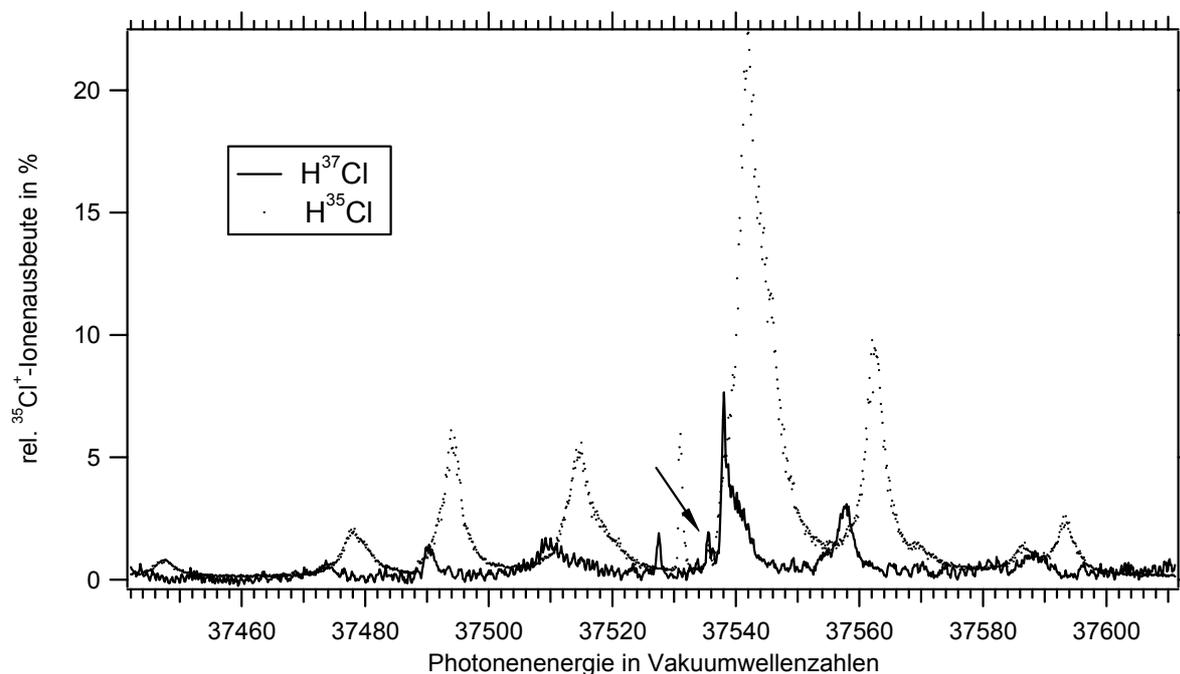


Abbildung 4-36: H^{35}Cl^+ - vs. H^{37}Cl^+ $\text{A}^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang.

Die Peaks der H^{37}Cl^+ $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge sind im Vergleich zu denen des H^{35}Cl^+ um etwa 4 cm^{-1} ins Rote verschoben. Auch die Stufen im Spektrum bei der $\text{P}_1(1)$ -Linie und den $\text{P}_{21}(0)$ - und $\text{Q}_1(0)$ -Übergängen sind verschoben, sie rücken an das Peakmaximum bis auf 0.76 cm^{-1} heran. Dadurch sehen diese Peaks beim H^{37}Cl^+ -Spektrum aus wie halbierte Lorentzkurven. Die Dissoziationsenergie vom H^{37}Cl^+ kann nun auf die gleiche Weise erfolgen wie beim H^{35}Cl^+ und man erhält

$$D_0(\text{H}^{37}\text{Cl}^+) = 37537.4 \text{ cm}^{-1} \pm 1 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert ist um 0.7 cm^{-1} größer als beim H^{35}Cl^+ . Da man in guter Näherung davon ausgehen kann, dass sich die Potentialkurve für beide Isotope entspricht, repräsentiert dieser Wert hauptsächlich das Energiespacing der Schwingungsgrundniveaus ($v' = 0$, H^{37}Cl^+) und ($v' = 0$, H^{35}Cl^+) im $\text{A}^2\Sigma^+$ -Zustand. Das heißt der Schwingungsgrundzustand des schwereren H^{37}Cl^+ liegt energetisch etwa 0.7 cm^{-1} unter dem des H^{35}Cl^+ . Für den ($v' = 7$, H^{37}Cl^+)-Zustand folgt, dass er etwa 3.3 cm^{-1} unter dem ($v' = 7$, H^{35}Cl^+)-Zustand liegt.

Bei 37535.53 cm^{-1} findet sich bei beiden Spektren eine Linie (Pfeil in Abbildung 4-36), bei der die Position in beiden Spektren konstant bleibt. Dieses Signal stammt nicht vom $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergang. Es rührt möglicherweise von einer Wechselwirkung mit einem Bereich der Potentialkurve bei einem großen Kern-Kern-Abstand, jenseits des Kreuzungspunktes der Potentialkurve des $A^2\Sigma^+$ -Zustands mit den $4\Sigma^-$, $2\Sigma^-$ und 4Π -Zuständen, her. Attraktive Wechselwirkungen bei großen Kern-Kern-Abständen sind vom neutralen HCl her bekannt ($V^1\Sigma^+$ -Ionen-Paar-Zustand²¹), bei den Ionenzuständen wurden sie aber nach Kenntnis des Autors bislang noch nicht beobachtet.

4.2.4 Vergleich der Spin-Bahn-Komponenten

Spektroskopische Übergänge von Molekülen, welche bei der Ionisation in einen $^2\Pi$ -Zustand führen, zeigen üblicherweise zwei Subbandensysteme ($^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$), welche die beiden Spin-Bahn-Komponenten $\Omega_{3/2}(F_1)$ und $\Omega_{1/2}(F_2)$ repräsentieren. Theoretisch erfolgen, sofern der Ausgangszustand der Grundzustand $X^1\Sigma^+$ ist, die Übergänge in beide Teile mit der selben Intensität. Im Experiment wurde dies in zahlreichen photoelektronenspektroskopischen (PES) Arbeiten für das HCl gezeigt^{143,144,145,146,147,148,149,150}, bei denen eine direkte Ionisation erfolgte.

Bei einer Mehrphotonenionisation wie dem REMPI-Prozess ist die Situation allerdings anders. Hier erfolgt, wie in diversen Arbeiten^{113,74,73,119} gezeigt wurde, die Ionisation bevorzugt in eine der beiden Spin-Bahn-Komponenten. Die Ungleichverteilung bei der Besetzung beider Komponenten kann sogar so groß werden, dass der Ionisationsschritt selektiv in eine der beiden Spin-Bahn-Komponenten führt. Dies ist z.B. beim HBr $F^1\Delta_2$ -Zustand der Fall⁶⁴. Dieser Zustand lässt sich mit dem Hundschen Kopplungsschema (c) beschreiben und für diesen Kopplungsfall findet sich häufig diese Selektivität¹⁵¹. Ausschlaggebend dafür, in welche Spin-Bahn-Komponente der Übergang dominant erfolgt, ist also die Natur des Rydbergzustands. Es kann dabei eine Abhängigkeit des Besetzungsverhältnisses von der Schwingungsquantenzahl v des entsprechenden Ionengrundzustands beobachtet werden¹²².

Das Verhältnis der Spin-Bahn-Komponenten $X^2\Pi_{3/2} : X^2\Pi_{1/2}$ für den in dieser Arbeit als resonante Zwischenstufe herangezogenen $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand beträgt nach de Lange et al. 6:1⁷³. Allerdings geht aus dieser Arbeit nicht hervor, über welche

Pumplinie der REMPI-Prozess geführt wurde. Dies deutet daraufhin, dass der Einfluss der Rotationsenergie bislang noch nicht untersucht worden ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Bestimmung des Besetzungsverhältnisses der ${}^2\Pi_{3/2}$ - zur ${}^2\Pi_{1/2}$ -Komponente für die Pumpllinien R(1) bis R(3) möglich. Es werden dabei die $A\ {}^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X\ {}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - bzw. $A\ {}^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X\ {}^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ -Übergänge herangezogen. Prinzipiell können mit dem hier vorgestellten Experiment auch höhere Pumpllinien untersucht werden, mit dem derzeitigen Aufbau ergibt sich bei den Pumpllinien $R > 3$ jedoch ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis bei den Übergängen in die ${}^2\Pi_{1/2}$ -Komponente. In Abbildung 4-37 sind jeweils auf der rechten Seite die Übergänge in die ${}^2\Pi_{3/2}$ - und auf der linken Seite die in die ${}^2\Pi_{1/2}$ -Komponente bei der entsprechenden Pumplinie dargestellt. Es ist die relative ${}^{35}\text{Cl}^+$ -Ionenausbeute in willkürlichen Einheiten gegen die Photonenenergie aufgetragen. Die Besetzung der beiden Spin-Bahn-Zustände wird durch Integration des jeweiligen Gesamtsignals ermittelt. Es ergibt sich ein stark von der Rotationsenergie abhängiges Verhältnis der Besetzung von $X\ {}^1\Sigma^+ \ {}^2\Pi_{3/2} : X\ {}^1\Sigma^+ \ {}^2\Pi_{1/2}$ -Zuständen:

Über die R(1)-Pumplinie	4:1,
über die R(2)-Pumplinie	10:1
und über die R(3)-Pumplinie	14:1.

Es zeigt sich also der Trend, dass bei Verwendung höherer Pumpllinien der ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand immer stärker besetzt wird.

Die erhebliche Besetzung des ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustands bei Prozessen, die über die R(1)-Pumplinie geführt werden, ist im Hinblick auf Ionen-Molekülreaktionen ungünstig. Aus den Spektren in Abbildung 4-37 ergibt sich, dass je nach Pumplinie der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand energetisch etwa $650 - 700\text{ cm}^{-1}$ über dem ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand liegt. Damit haben

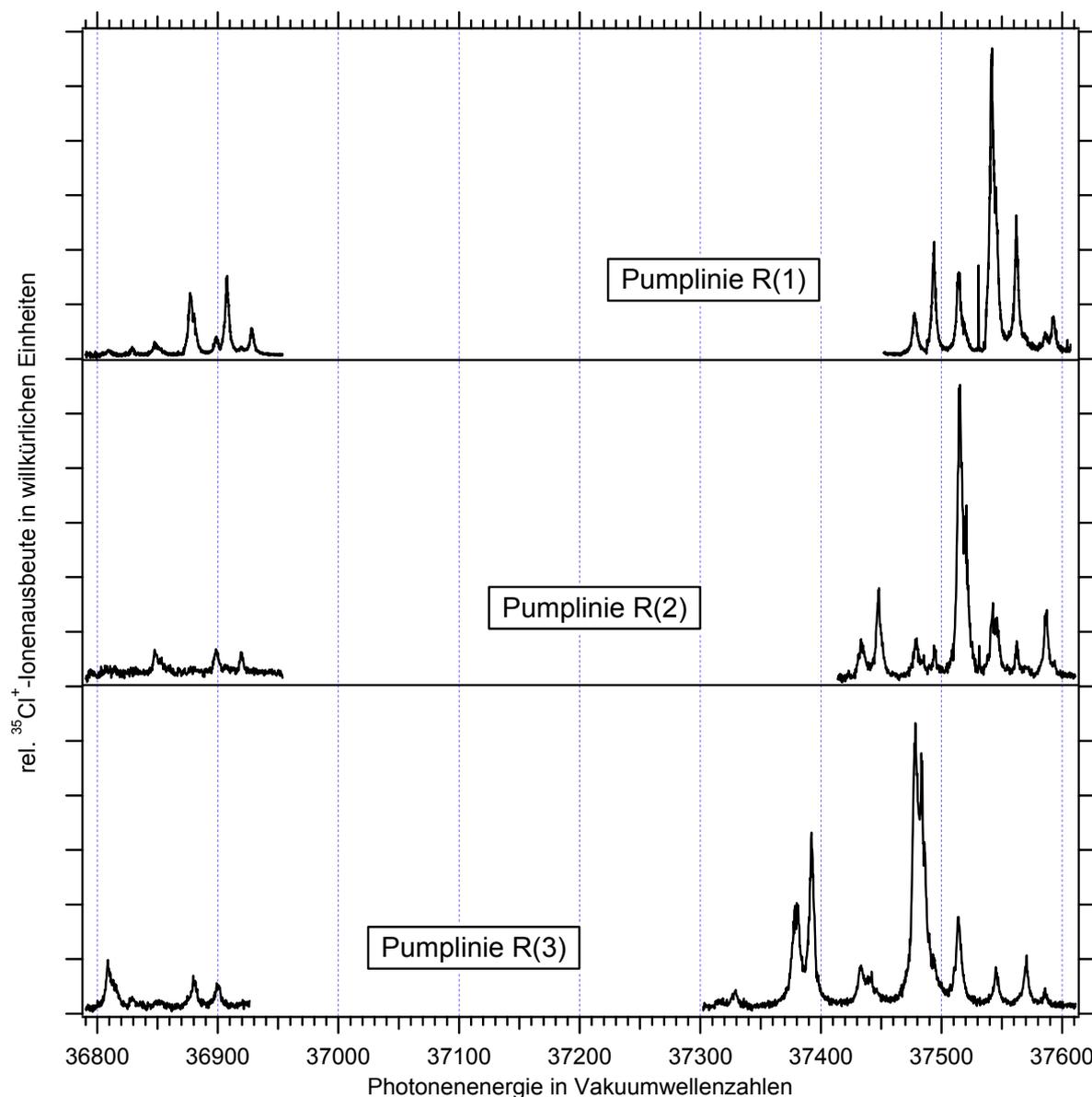


Abbildung 4-37: $A^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ - links bzw. $A^2\Sigma^+(v'' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -
 Übergang rechts, Pumplinie R(1), R(2) und R(3).

die Ionen im $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand bereits eine deutlich höhere Energie als die im $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Durch Untersuchungen mit Ionen-Molekülreaktionen soll u.a. der Einfluss von Rotationseffekten geklärt werden; eine interessante Frage hierbei ist, ob sich Reaktionskanäle gezielt durch „Zugabe“ von Rotationsquanten öffnen lassen. Dabei unterscheiden sich die Rotationsenergien der energieselektierten Ionen teilweise lediglich um einige Wellenzahlen. Der zu untersuchende Effekt ist also klein und wird durch die Existenz von Ionen im $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, die u. U. schon a priori die über die benötigte Reaktionsenergie verfügen, gestört. Das heißt für die geplanten Ionen-Molekülreaktionen, dass bei den Experimenten über die R(1)-Pumplinie die

Besetzung des anderen Spin-Bahn-Zustands Berücksichtigung bei der Datenanalyse finden muss. Bei den höheren Pumpliniern ist die Besetzung der $^2\Pi_{1/2}$ -Komponente nach den hier erhaltenen Ergebnissen wenig ausgeprägt und das HCl damit ein brauchbarer Kandidat für Ionen-Molekülreaktionen mit rotationszustandsselektierten Ionen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Besetzungsverhältnis der beiden Spin-Bahn-Komponenten im $^2\Pi$ -Zustand nach resonanter Mehrphotonenionisation nicht nur von der Natur des resonanten Rydbergzustands im Hinblick auf das Kopplungsschema, sondern auch zu einem erheblichen Maße von der Rotationsenergie des resonanten Zustands abhängt. Dies ist nach Kenntnis des Autors bislang so nicht in der Literatur diskutiert worden, was etwas überrascht. Denn die REMPI-PES-Experimente scheinen für diese Fragestellung geeigneter als das hier vorgestellte UV-UV-Doppelresonanzexperiment. Sie liefern eine Auflösung der Spin-Bahn-Aufspaltung ohne die Rotationslinien der beiden Komponenten aufzulösen. Da über das Gesamtionensignal der jeweiligen Komponente integriert wird ist aber eine Rotationsauflösung gar nicht erforderlich und die REMPI-PES-Technik bietet den Vorteil, dass beide Signale auf der Energieskala des Experiments eng beieinander liegen. Damit können diese bequem mit einer Messung erfasst werden.

Für die Zukunft wäre daher der Zugriff auf umfangreichere REMPI-PES-Daten, die die Rotationseffekte widerspiegeln, wünschenswert.

4.2.5 Die höheren Schwingungszustände

In diesem Abschnitt soll nunmehr eine Betrachtung der höheren Schwingungszustände sowohl von HCl^+ - als auch von $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+$ -Zuständen erfolgen. Im Rahmen des Experiments sind dabei die Prädissoziationsspektren der $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 8-10) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ - sowie der $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 11,12) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ -Übergänge zugänglich. Sie liegen deutlich oberhalb der Prädissoziationsschwelle und sind durch einen weiteren Anstieg der Halbwertsbreite im Vergleich zu den $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7)$ - und $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zuständen charakterisiert. Die damit einhergehende gesunkene Lebensdauer der nicht gebundenen Zustände führt zu einem Verlust der Rotationsstruktur in den Spektren. Größen wie die Spinrotationskonstante γ oder die Rotationskonstante B verlieren

dabei an Bedeutung. Die Spin-Rotations-Kopplung kann überhaupt nicht mehr aufgelöst werden, die Rotationskonstante B ist dem Betrag nach viel kleiner als die Linienbreite der Rotationsübergänge, so dass sich dieser Parameter nur grob bestimmen lässt. Das Augenmerk wird bei den höheren Schwingungszuständen daher auf die Prädissoziationsdynamik gerichtet und es erfolgt eine Analyse von Lebensdauerereffekten bei den entsprechenden Schwingungszuständen. Die Ergebnisse finden dann einen Vergleich mit experimentellen und theoretischen Arbeiten. Die Signalintensität der Fragmentationsspektren sinkt beim DCI^+ mit steigender Schwingungsquantenzahl des Endzustands weiter ab. Daher beschränken sich die Untersuchungen hierbei auf Übergänge, die über die R(1)-Pumplinie geführt werden. Auch beim HCl^+ sinkt bei den höheren Schwingungszuständen die Signalintensität wieder, nachdem sie beim ($v' = 7$)-Zustand ein Maximum durchlief. Hier ist es aber möglich, Untersuchungen unter Variation der Pumplinien durchzuführen.

4.2.5.1 Die $\text{HCl}^+(v' = 8-v' = 10)$ -Zustände

Zunächst sei wiederum auf die HCl^+ -Übergänge eingegangen, wobei der Fokus zunächst auf den Übergängen liegt, bei denen die Ionisation über die R(1)-Pumplinie geführt wird. Mit dem hier vorgestellten Experiment sind dabei die PD-Spektren der $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 8-10) \leftarrow \text{HCl}^+ X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge zugänglich. Der erste Laser, der für den REMPI-Prozess verwendet wird, arbeitet mit einer Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41028.46 \text{ cm}^{-1}$. Mit dem zweiten Laser, mit dem die Fotofragmentation erfolgt, wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 38230 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 38823 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 39358 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 39670 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 40310 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 40474 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt $\Delta\tilde{\nu} = 0.7 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\Delta\tilde{\nu} = 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Man erhält die in Abbildung 4-38 bis Abbildung 4-40 dargestellten Spektren.

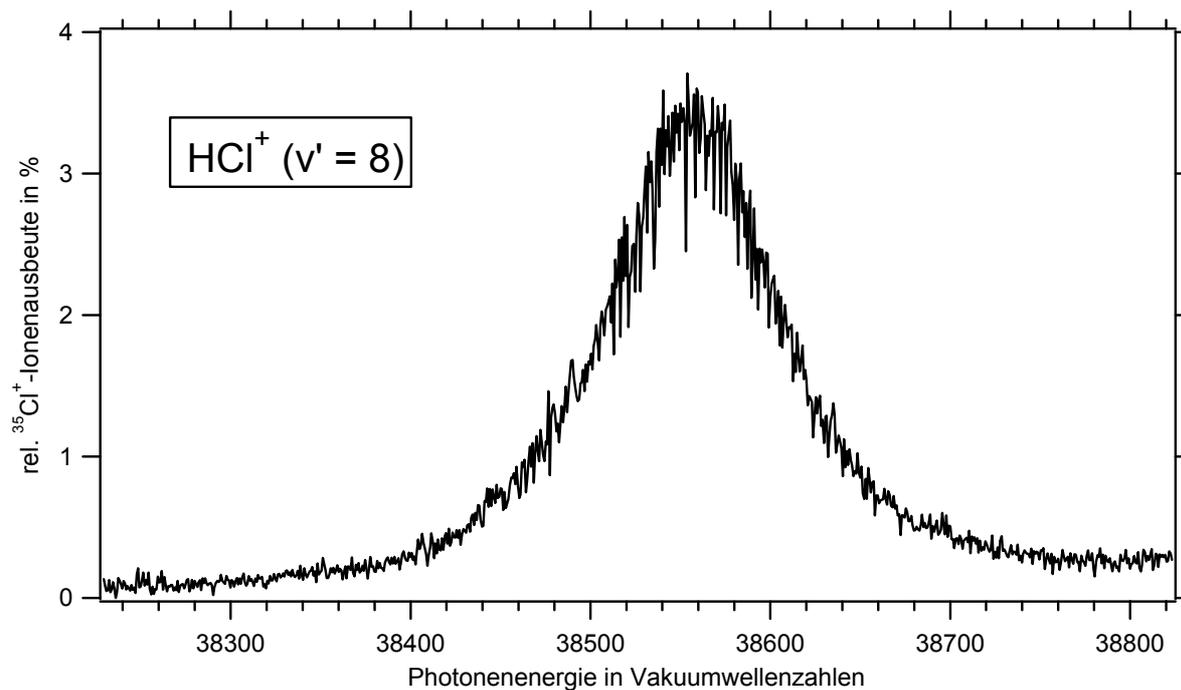


Abbildung 4-38: $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang, Pumplinie (R1).

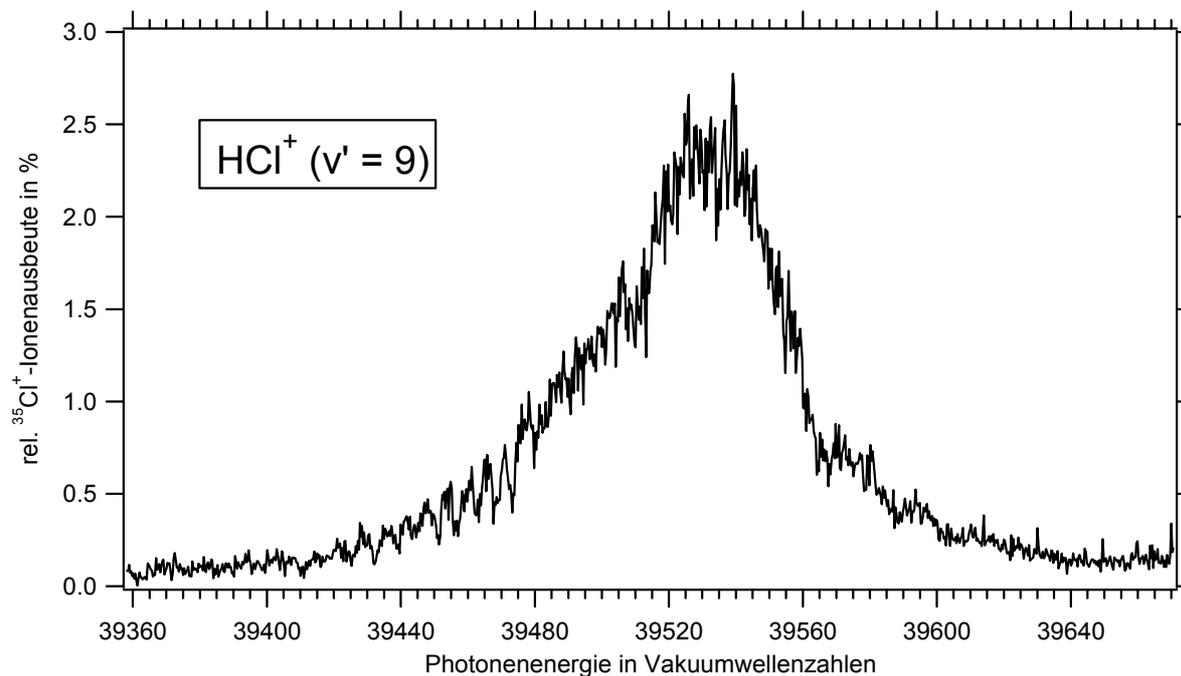


Abbildung 4-39: $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 9) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang, Pumplinie (R1).

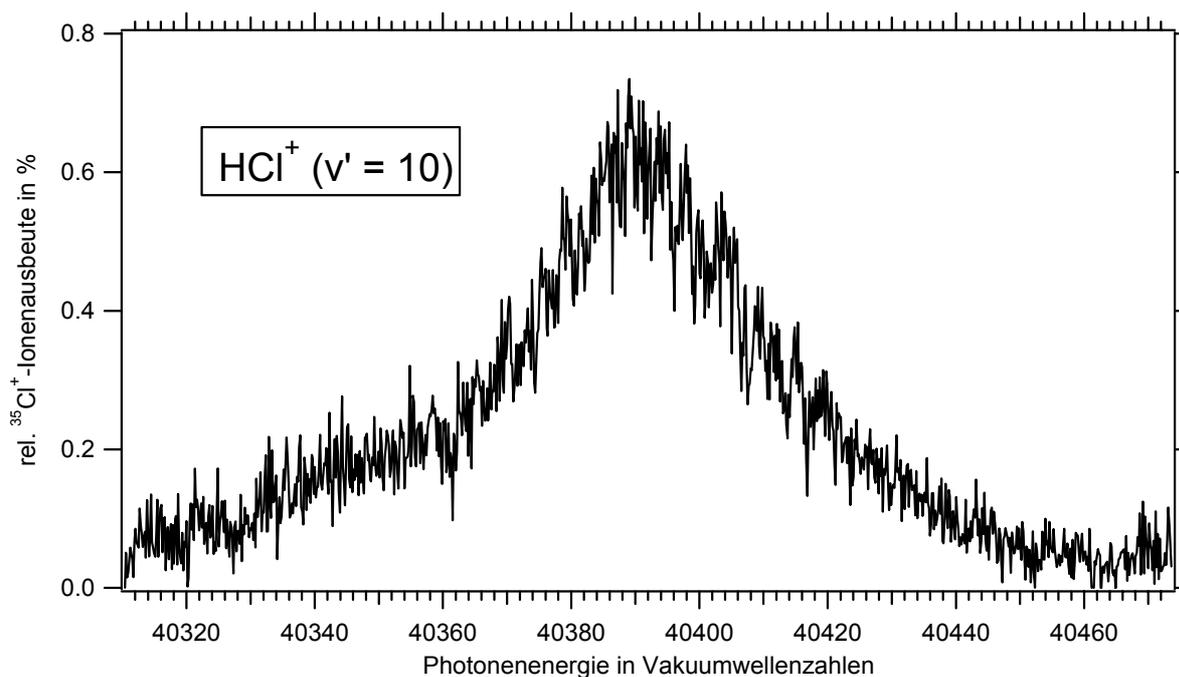


Abbildung 4-40: HCl⁺ A²Σ⁺(v' = 10) ← X²Π_{3/2}(v'' = 0)-Übergang, Pumplinie (R1).

Es ist die relative ³⁵Cl⁺-Ionenausbeute in Prozent bezogen auf das HCl⁺-Mutterionensignal gegen die Photonenergie des zweiten Lasers in Vakuumwellenzahlen aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Signalintensität, die beim HCl⁺ A²Σ⁺(v' = 7)-Zustand ein Maximum durchlief bei den HCl⁺ A²Σ⁺(v' = 8-10)-Zuständen auf 3.5%, 2.5% bzw. 0.65% absinkt. Gleichzeitig wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis größer.

Die Spektren zeigen keine Rotationsauflösung mehr, gleichwohl sie eine unterschiedliche Struktur zeigen. Das (v' = 8)-Spektrum ist im Vergleich zum (v' = 9)-Spektrum durch eine größere Halbwertbreite gekennzeichnet. Beim (v' = 9)-Spektrum lassen sich wieder Ansätze einer Rotationsstruktur erkennen, dieser Trend setzt sich beim (v' = 10)-Spektrum fort. Die Linienbreite scheint weiter zu sinken und die Rotationsstruktur ist ausgeprägter, ohne dass einzelne Rotationslinien erkennbar werden. Um diese qualitativen Eindrücke zu quantifizieren, erfolgt wiederum ein Vergleich der experimentellen mit theoretischen Spektren. Die Vorgehensweise entspricht der aus dem Abschnitt 4.2.2.1. Die molekularen Parameter des HCl⁺ X²Π_{3/2}(v'' = 0)-Zustands sind bekannt¹¹⁶, die Population des Ausgangszustands wurde bereits in dieser Arbeit bestimmt. Die benötigten Übergangsintensitäten wurden in einer anderen Arbeit mit quantenmechanischen Rechnungen⁸¹ ermittelt, die dabei zur Berechnung der theoretischen Spektren herangezogenen Werte für die

$\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8-10)$ -Zustände finden sich im Anhang. Es verbleiben als Fitparameter lediglich die Übergangsenergie T_v , die Rotationskonstanten B und die Lebensdauer τ bei den jeweiligen Schwingungszuständen. Es werden im Folgenden dabei weiterhin Lebensdauern von einzelnen Rotationszuständen des jeweiligen $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Endzustands diskutiert. Denn obwohl das Spektrum der jeweiligen Schwingungszustände nicht rotationsaufgelöst ist, handelt es sich gleichwohl um einzelne Rotationslinien dieser Schwingungszustände, welche sich zu den jeweiligen Schwingungsbanden überlagern. Es liegt dabei in der Natur der Sache, namentlich in der kurzen Lebensdauer dieser Zustände, dass die Analyse der Spektren einen Lebensdauerereffekt innerhalb eines Schwingungszustands, wie beim $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustand, nicht hergibt. Es wird daher für die Rotationszustände eines Schwingungszustands eine einheitliche Lebensdauer angenommen.

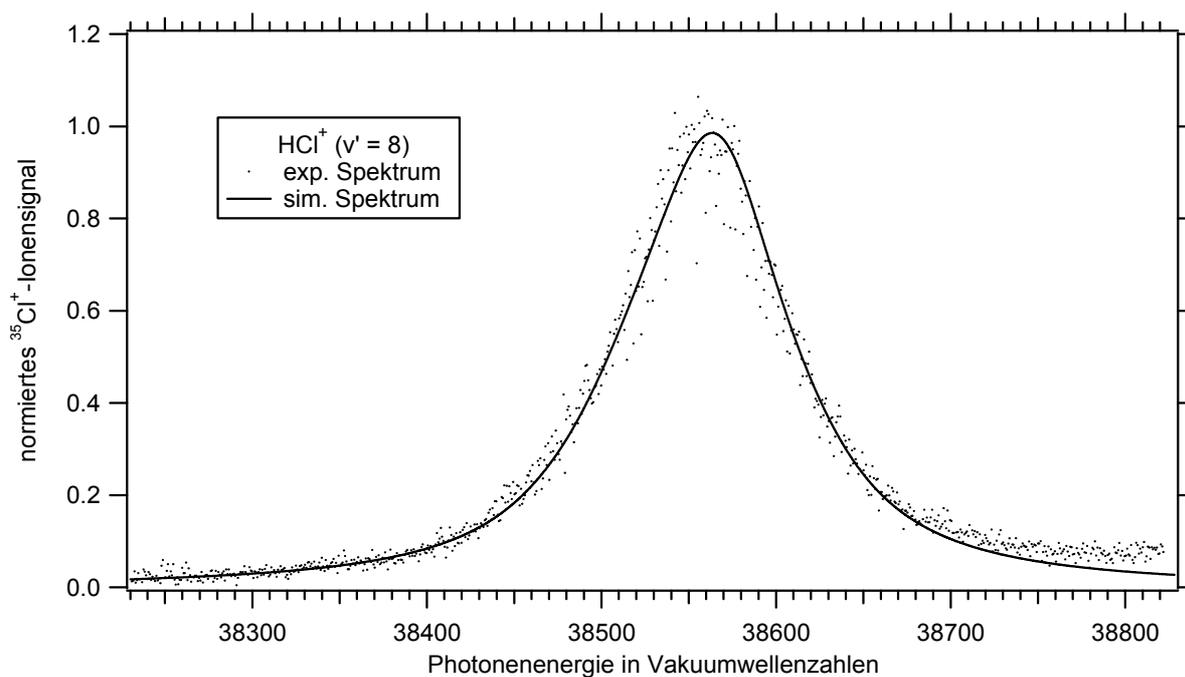


Abbildung 4-41: $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang mit Simulation, Pumplinie (R1).

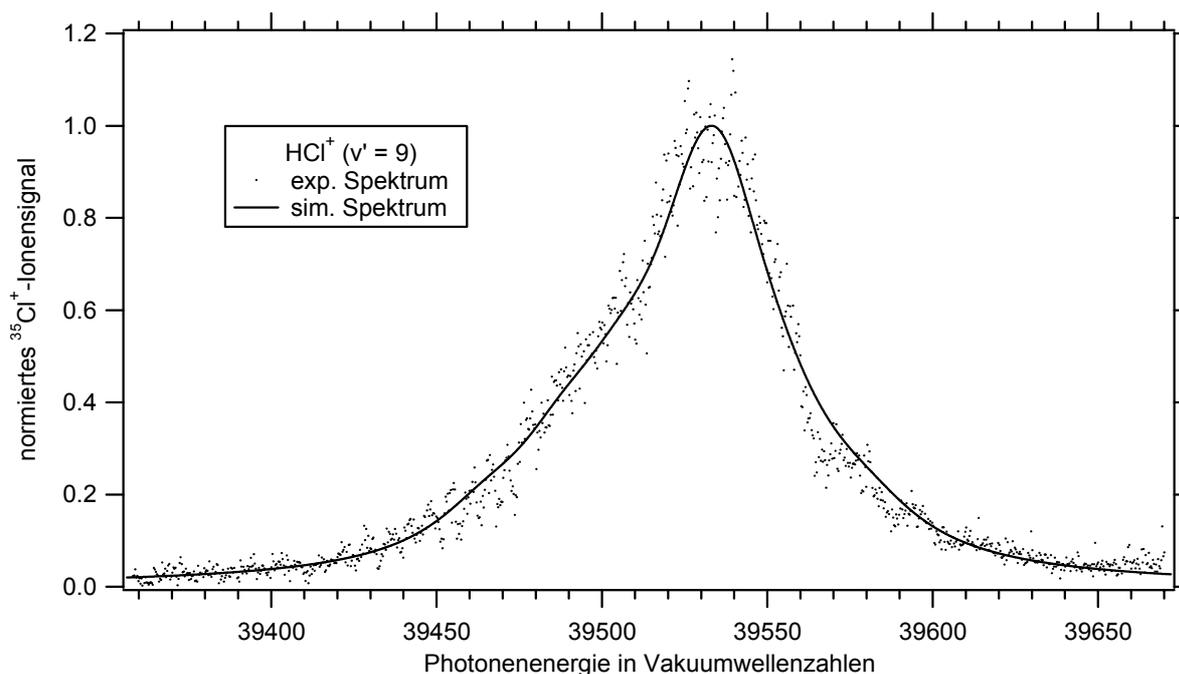


Abbildung 4-42: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 9) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang mit Simulation, Pumplinie (R1).

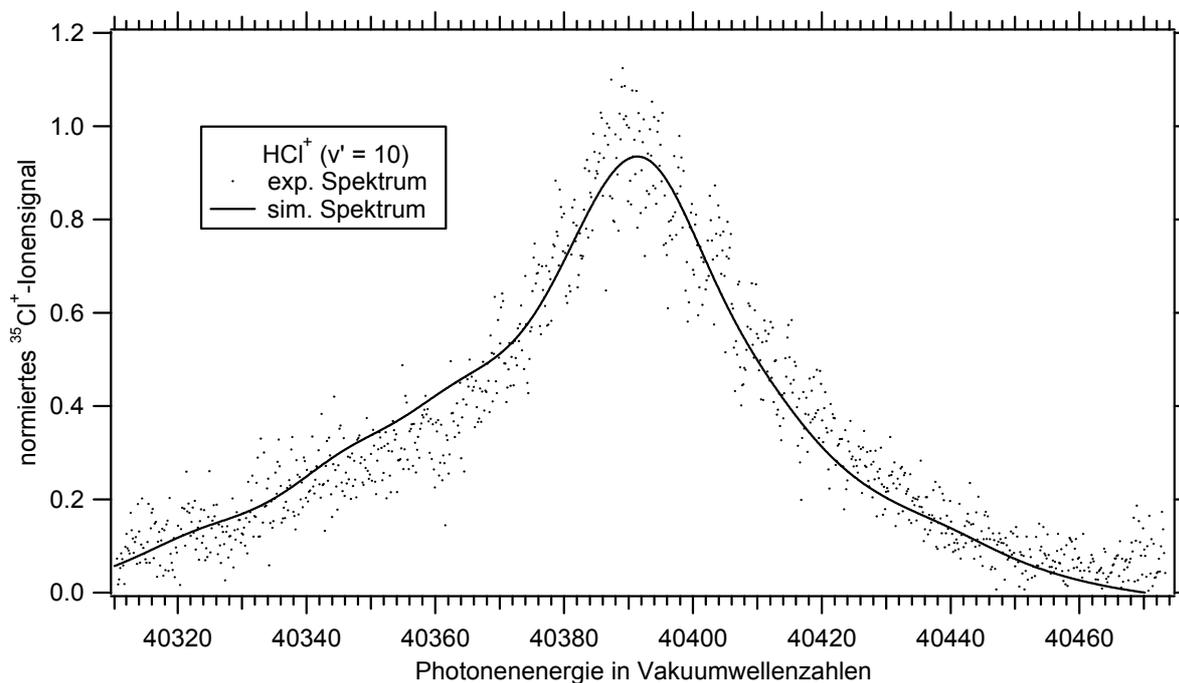


Abbildung 4-43: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang mit Simulation, Pumplinie (R1).

In Abbildung 4-41 bis Abbildung 4-43 sind die so theoretisch erhaltenen Spektren im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen abgebildet. Es ist dabei das normierte $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionen-signal gegen die Photonenergie des Fragmentationslasers

aufgetragen. Es ergeben sich die in Tabelle 4-20 dargestellten Werte für die Übergangsenergie T_v , die Rotationskonstante B , die Halbwertsbreite FWHM und daraus abgeleitet die Lebensdauer τ .

	T_v	B	FWHM	τ
$\text{HCl}^+ (v' = 8)$	38254(3) cm^{-1}	4.9(2.0) cm^{-1}	84(15) cm^{-1}	0.063(12) ps
$\text{HCl}^+ (v' = 9)$	39222(2) cm^{-1}	4.5(0.5) cm^{-1}	38(07) cm^{-1}	0.139(21) ps
$\text{HCl}^+ (v' = 10)$	40080(3) cm^{-1}	4.5(1.0) cm^{-1}	31(05) cm^{-1}	0.171(23) ps

Tabelle 4-20: Molekulare Konstanten und Lebensdauern des $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8-10)$ -Zustands.

Die Analyse der Spektren mit Hilfe der Simulation erhärtet den oben gewonnenen Eindruck, dass die Lebensdauer der Rotationszustände beim $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8)$ -Zustand ein Minimum von 63 fs durchläuft und mit steigender Schwingungsquantenzahl v' wieder merklich auf 0.139 ps bzw. 0.171 ps ansteigt. Dies geht mit einer entsprechenden Änderung der Halbwertsbreite einher. Die Rotationskonstanten sind für eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Spektren immer noch wichtige Größen, obwohl sie um etwa eine Größenordnung kleiner sind als die Halbwertsbreite. Dies führt insbesondere beim ($v' = 8$)-Zustand zu einem recht großen Fehler für B . Die Rotationskonstante ist aufgrund der kurzen Lebensdauer der $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8)$ -Zustände nicht mehr so genau zu ermitteln wie bei den Zuständen mit einer größeren Lebensdauer.

Nunmehr sind die Lebensdauern sämtlicher $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Rotationsschwingungszustände, die mit dem hier vorgestellten Experiment zugänglich sind, bekannt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4-21 zusammengefasst.

Zustand	Diese Arbeit	Edvardson et al. ¹⁵⁰	Yencha et al. ¹²⁸	Penno et al. ²³	Korolkov et al. ⁴³
$(v' = 4)$	>23*	-	-	-	-
$(v' = 5)$	>17*	-	-	-	-
$(v' = 6)$	>18*	-	-	>19	20
$(v' = 7)$	1.56(5)**	>0.1	0.039(9)	0.26(5)	0.262
$(v' = 8)$	0.063(12)	0.057	0.031(6)	0.046(7)	0.160
$(v' = 9)$	0.139(21)	0.1	0.055(18)	-	0.266
$(v' = 10)$	0.171(23)	0.13	0.219(219)	-	0.649
$(v' = 11)$	-	-	-	-	0.672

Alle Angaben in ps.

*Dieser Wert stellt experimentell bedingt lediglich eine Untergrenze der Lebensdauer dar.

**Lebensdauer für den ($N' = 1$)-Zustand.

Tabelle 4-21: Lebensdauern der $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 4-11)$ -Zustände.

Hier finden sich auch vergleichbare Daten, die der Literatur entnommen sind. Die Daten von Edvardson et al., Yenchu et al. und Penno et al. sind dabei aus experimentellen Arbeiten entnommen. Beim Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den bisher experimentell zugänglichen Daten zeigt sich, dass alle beim ($v' = 8$)-Zustand ein Minimum der Lebensdauer ergeben. Die Lebensdauer dieses Zustands ist nach den Ergebnissen von Edvardson et al. allerdings um eine Größenordnung kürzer als bei den anderen Arbeiten. Bei den ($v' = 9, 10$)-Zuständen zeigen die vorliegende Arbeit und die von Edvardson et al. den gleichen Trend. Beim ($v' = 9$)-Zustand zeigt sich nach den Ergebnissen von Yenchu et al. eine deutlich kürzere Lebensdauer als bei der vorliegenden Arbeit, der Wert für den ($v' = 10$)-Zustand hat dort jedoch einen sehr großen Fehler und ist somit kaum aussagekräftig. Die Werte von Korolkov et al. stammen aus einer theoretischen Arbeit. Auch dieser Autor findet ein Minimum der Lebensdauer beim ($v' = 8$)-Zustand, allerdings ist dabei die Lebensdauer um etwa eine Größenordnung länger als bei den experimentellen Ergebnissen. Der Anstieg der Lebensdauer zu den höheren Schwingungszuständen hin ist nach den theoretischen Ergebnissen stärker ausgeprägt, als dies die experimentellen Daten vermuten lassen.

Auch bei den höheren $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Schwingungszuständen soll nun abschließend die Frage aufgeworfen werden, inwieweit sich die Lebensdauer der Rotationszustände mit der Rotationsquantenzahl N ändert. Die Lebensdauer eines einzelnen Rotationszustands lässt sich dabei bei den höheren Schwingungszuständen nicht mehr bestimmen, wie dies beim $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustand möglich war (s. Abschnitt 4.2.2.1). Es wird, dies ist weiter oben bereits ausgeführt worden, ja für alle Rotationsniveaus, in die ein Übergang bei der jeweiligen Pumplinie erfolgt, eine einheitliche Lebensdauer angenommen. Das Experiment ist aufgrund der Unschärferelation bei den höheren Schwingungszuständen also weniger sensitiv für eine Änderung der Lebensdauer. Durch eine Variation der Pumplinie besteht aber die Möglichkeit, höhere Endzustände zu besetzen. Es stellt sich also die Frage, ob sich die Lebensdauern bei den Endzuständen mit größeren N -Werten, die über andere Pumplinien erreicht werden können, so stark ändern, dass dies mit dem hier vorgestellten Experiment messbar ist. Es werden hierfür Spektren der $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 8-10) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge über die R(3)- und R(4)-Pumplinie aufgenommen.

In Abbildung 4-44 sind exemplarisch die $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 9) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ Spektren, die über die R(1)-, R(3)- und R(4)-Pumplinie aufgenommen wurden dargestellt. Die entsprechenden Spektren der anderen Schwingungszustände finden sich im Anhang. Der erste Laser wird auf eine Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41052.08 \text{ cm}^{-1}$ (R(3)-Pumplinie) und $\tilde{\nu} = 41075.73 \text{ cm}^{-1}$ (R(4)-Pumplinie) eingestellt. Mit dem zweiten Laser wird bei den ($v' = 9$)-Übergängen über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 39050 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 39671 \text{ cm}^{-1}$ gescannt. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt je nach Wahl der entsprechenden Pumplinie $\Delta\tilde{\nu} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ bis $\Delta\tilde{\nu} = 0.7 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 4-44 ist das $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionensignal in willkürlichen Einheiten gegen die Photonenenergie in Vakuumwellenzahlen dargestellt. Wie bereits bei den $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Spektren verschiebt sich die Signalintensität dabei mit steigender Rotationsquantenzahl N'' der Pumplinie auf der Energieachse ins Rote. Gleichzeitig zeigen die Spektren mit steigendem Gesamtdrehmoment J wieder eine zunehmende Rotationsstruktur, ohne dass einzelne Linien im Spektrum erscheinen.

Durch Vergleich der experimentellen mit theoretischen Spektren ergeben sich wieder die Halbwertsbreiten der Übergänge bei den jeweiligen Pumplinien und daraus abgeleitet die Lebensdauern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-22 zusammengefasst. Es zeigt sich für alle betrachteten Übergänge der Trend, dass mit zunehmendem N'' , zu den höheren Pumplinien hin, die Lebensdauer abnimmt. Da bei Führung des Ionisationsschritts über höhere Pumplinien aber auch höhere Rotationszustände N'' des Ionengrundzustands erfolgen, führt auch der Prädissoziationsschritt in höhere Rotationszustände N' des $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+$ -Endzustands. Es gilt also auch für die $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 8-10)$ -Zustände, dass mit steigender Rotationsquantenzahl N' die Lebensdauer der Zustände sinkt. Aufgrund der Unschärfebeziehung lässt sich dabei nicht wie beim ($v' = 7$)-Zustand die Lebensdauer einzelner Zustände bestimmen. Gleichwohl lässt sich aber ein Trend der Entwicklung der Prädissoziationslebensdauer ableiten, der dem des ($v' = 7$)-Zustands entspricht.

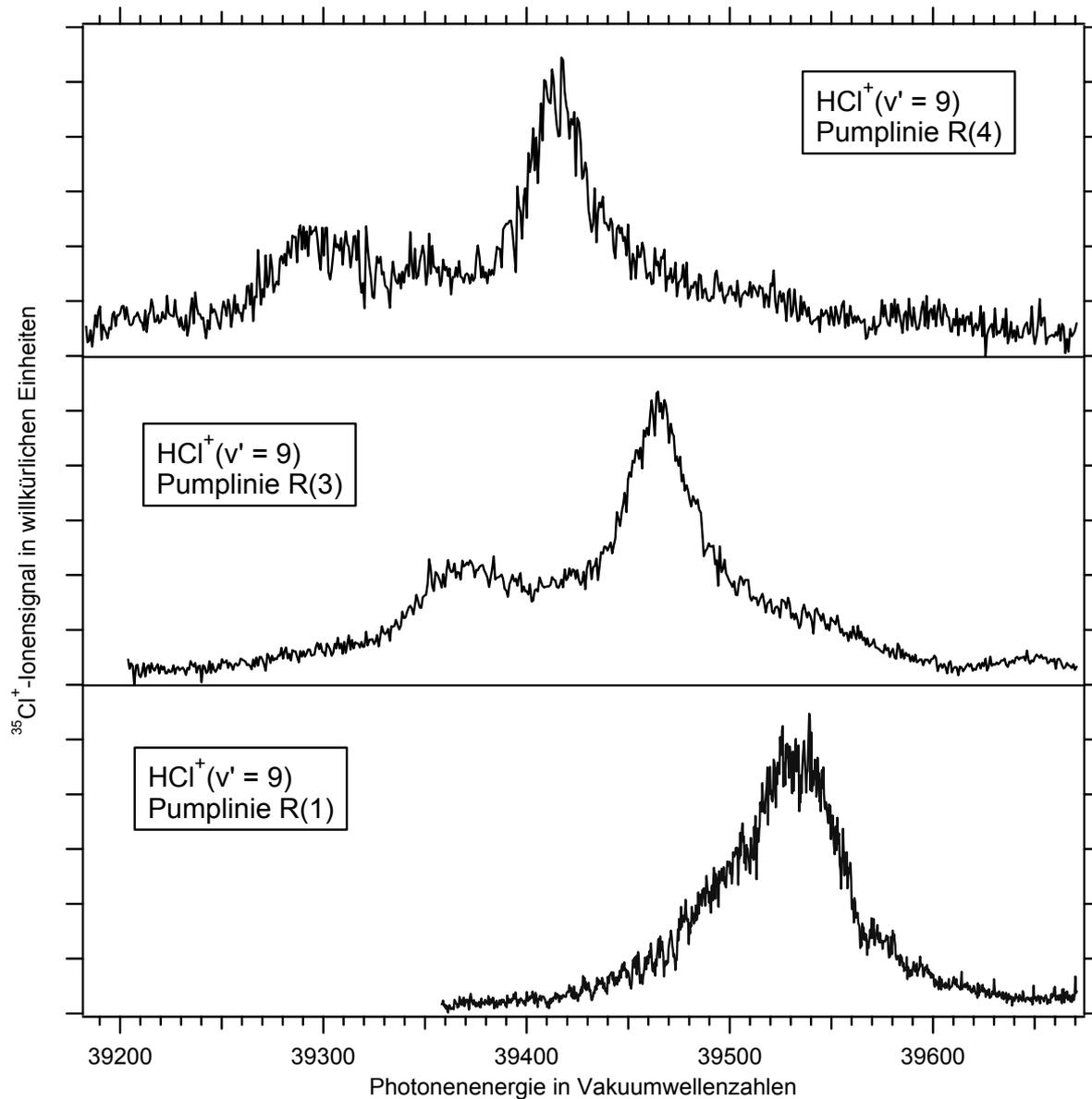


Abbildung 4-44: $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 9) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Spektrum, R(1)-, R(3)- und R(4)-Pumplinie.

Pumplinie	R(1)	R(3)	R(4)
$\text{HCl}^+(v' = 8)$	0.063(12)	0.0531(70)	0.0443(89)
$\text{HCl}^+(v' = 9)$	0.139(21)	0.126(22)	0.118(21)
$\text{HCl}^+(v' = 10)$	0.171(23)	0.133(45)	0.151(19)
Alle Angaben in ps.			

Tabelle 4-22: Lebensdauern bei verschiedenen Pumplinien.

Dieses Ergebnis ist angesichts des im Vergleich zum beobachteten Effekt recht großen Fehlers mit gewisser Vorsicht zu betrachten. Es wäre daher wünschenswert, in einem zukünftigen Experiment leistungsstärkere Laser zur Verfügung zu haben,

die zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses beitragen würden. Weiterhin wäre der Zugang zu theoretischen Daten zu diesen Übergängen wünschenswert. Andere Experimentelle Arbeiten, die die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Rotationsenergie in den höheren Schwingungszuständen des $\text{HCl}^+ \text{A}^2\Sigma^+$ -Zustands untersuchen, liegen nach Kenntnis des Autors bislang nicht vor.

4.2.5.2 Die $\text{DCI}^+(v' = 11, v' = 12)$ -Zustände

Abschließend soll noch eine kurze Betrachtung der $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 11, 12) \leftarrow \text{DCI}^+ \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge anhand der entsprechenden PD-Spektren erfolgen. Es fand weiter oben bereits Erwähnung, dass die Signalintensität bei diesen Übergängen weiter absinkt. Gleichzeitig wird das Signal-zu-Rausch Verhältnis kleiner. Das normierte $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionensignal sinkt auf 0.45% bzw. 0.25% ab. Es sind daher mit den z.Z. zu erzielenden Pulsenergien der Laser nur die Übergänge, die über die R(1)-Pumplinie geführt werden, zugänglich. Der Pumplaser arbeitet hierfür wieder bei einer Photonenenergie von $\tilde{\nu} = 41046.58 \text{ cm}^{-1}$. Der zweite Laser wird über einen Energiebereich von $\tilde{\nu} = 38505 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 38910 \text{ cm}^{-1}$ beim $\text{DCI}^+(v' = 11)$ - bzw. von $\tilde{\nu} = 39292 \text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 39525 \text{ cm}^{-1}$ beim $\text{DCI}^+(v' = 12)$ -Zustand verfahren. Die Schrittweite beim Verfahren der Frequenz des zweiten Lasers beträgt jeweils 0.7 cm^{-1} . Die beiden Übergänge sind in Abbildung 4-45 und Abbildung 4-46 dargestellt, es ist die relative $^{35}\text{Cl}^+$ -Ionenausbeute gegen die Photonenenergie des zweiten Laser in Vakuumwellenzahlen aufgetragen.

Die Spektren sind im Vergleich zum $\text{DCI}^+ \text{A}^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang durch einen weiteren starken Abfall der Lebensdauer charakterisiert. Die Rotationsstruktur geht in diesen Spektren völlig verloren. Dennoch lässt sich auch hier die Lebensdauer eines einzelnen Rotationszustands mit Hilfe einer entsprechenden Simulation genauer ermitteln. Die Vorgehensweise ist dieselbe wie bei den gerade behandelten HCl^+ -Übergängen. Es wird wiederum auf die bekannten spektroskopischen Parameter für den $\text{DCI}^+ \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand von Saenger et al.¹¹⁶ zurückgegriffen, die Besetzungsverteilung des Ionengrundzustands wurde in Abschnitt 4.2.2.2 ermittelt. Man erhält die Übergangsenergien T_v , die Rotationskonstanten B und die Halbwertsbreiten FWHM der Rotationslinien, die sich

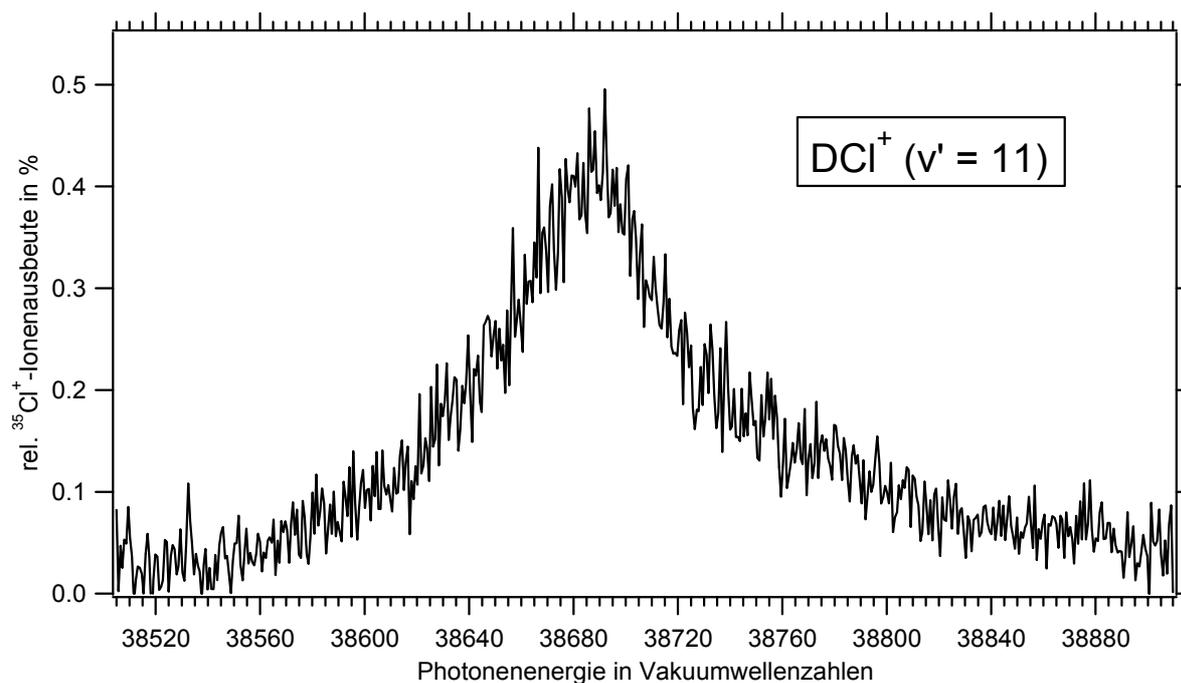


Abbildung 4-45: $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 11) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang, Pumplinie (R1).

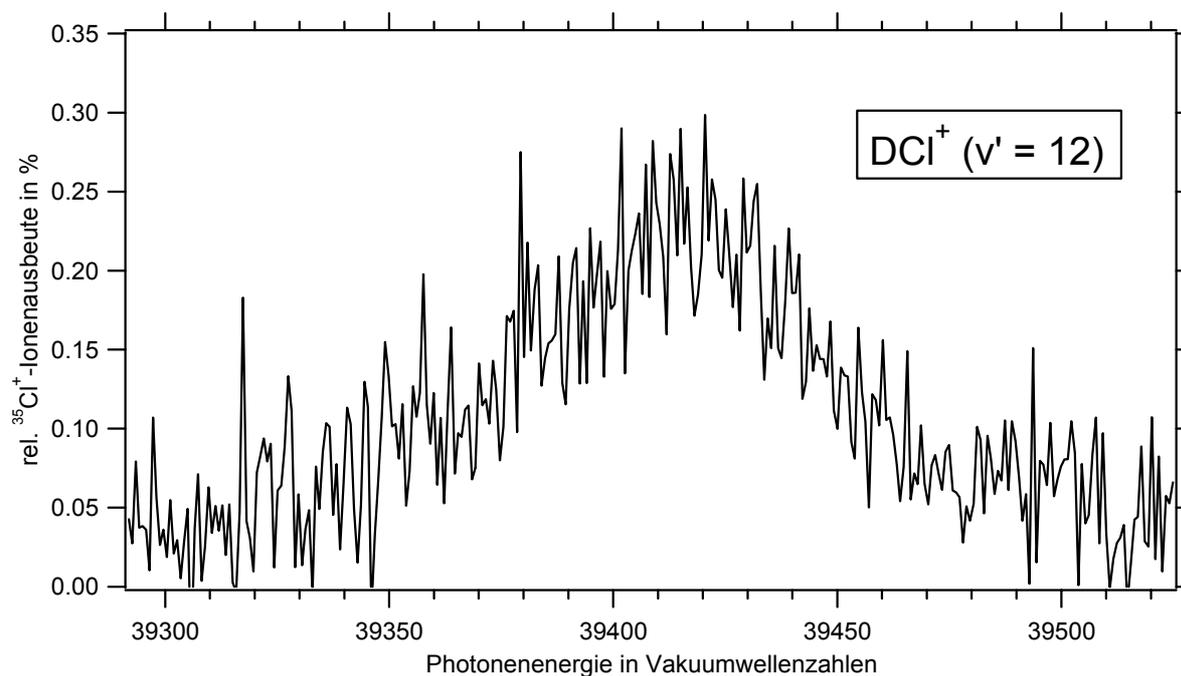


Abbildung 4-46: $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 12) \leftarrow \text{X } ^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergang, Pumplinie (R1).

in den Spektren in Abbildung 4-45 und Abbildung 4-46 zum Gesamtsignal überlagern. Die ermittelten Werte finden sich in Tabelle 4-23.

	T_v	B	$FWHM$	τ
$DCI^+ (v' = 11)$	38375(10) cm^{-1}	2.6(2.6) cm^{-1}	60(15) cm^{-1}	0.089(18) ps
$DCI^+ (v' = 12)$	39099(10) cm^{-1}	2.4(2.4) cm^{-1}	70(20) cm^{-1}	0.076(17) ps

Tabelle 4-23: Molekulare Konstanten und Lebensdauern des $DCI^+ A^2\Sigma^+(v' = 11,12)$ -Zustands.

Die Rotationskonstante B verliert dabei im Vergleich zu den $HCl^+(v' = 8-11)$ -Zuständen weiter an Bedeutung. Die Rotationskonstanten sind beim DCI^+ prinzipiell etwa um den Faktor 2 kleiner als beim HCl^+ , sie sind daher viel kleiner als die Halbwertsbreite der spektralen Linien. Die Bandenform wird daher von der Lebensdauer τ des jeweiligen Endzustands und der Besetzung des entsprechenden Ausgangszustands geprägt, die Variation der Rotationskonstante B beim theoretischen Spektrum führt bei beiden Zuständen zu keiner signifikanten Änderung der Bandenform. Lediglich die Übergangsenergie T_v wird bei einer Variation von B auf der Energieachse verschoben, woraus sich ein recht großer Fehler der ermittelten Übergangsenergie ableitet. Die in Tabelle 4-23 aufgeführten Werte für B_{11} und B_{12} wurden daher durch eine Extrapolation der bekannten Rotationskonstanten der $DCI^+ A^2\Sigma^+(v' = 6-10)$ -Zustände ermittelt. Die Tatsache, dass die Rotationskonstante dabei in im Rahmen der experimentellen Auflösung keinen Einfluss auf die Linienform zu haben scheint, spiegelt sich dabei in dem großen Fehler von B wieder. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob das Molekül überhaupt noch eine Rotationsperiode vollzieht, bevor es zerfällt.

Auch beim DCI^+ sei die Entwicklung der Lebensdauer der in dieser Arbeit untersuchten $A^2\Sigma^+$ -Schwingungszustände zusammengefasst; die Ergebnisse sind in Tabelle 4-24 aufgeführt und den Ergebnissen vom HCl^+ gegenübergestellt. Die Lebensdauer der stabilen $DCI^+(v' = 7-9)$ -Zustände ist aufgrund der experimentellen Auflösung nicht genau zu ermitteln, die in Tabelle 4-24 gegebenen Werte stellen eine Untergrenze der jeweiligen Lebensdauer dar. Die Situation entspricht der bei den entsprechenden HCl^+ -Zuständen. Wird die Prädissoziationsschwelle überschritten sinkt die Lebensdauer im $(v' = 10)$ -Zustand auf 2.12 ps. Bei den

DCI ⁺		HCI ⁺	
v'	τ	v'	τ
7	>18*	4	>23*
8	>17*	5	>17*
9	>19*	6	>18*
10	2.26(6)**	7	1.56(5)**
11	0.089(18)	8	0.063(12)
12	0.076(17)	9	0.139(21)
-	-	10	0.171(23)

Alle Angaben in ps.

*Dieser Wert stellt experimentell bedingt lediglich eine Untergrenze der Lebensdauer dar.

** Angabe für den (N' = 1)-Zustand.

Tabelle 4-24: Lebensdauern der untersuchten DCI⁺/HCI⁺-Zustände.

(v' = 11)- und (v' = 12)-Zuständen sinkt die Lebensdauer weiter drastisch um 2 Größenordnungen in den Bereich von etwa 80 fs ab. Auch hier ähnelt die Entwicklung der Lebensdauer beim DCI⁺ die der beim HCI⁺. Ein Unterschied zwischen beiden Systemen zeigt sich darin, dass beim DCI⁺ beim (v' = 10)-Zustand scheinbar kein Minimum der Lebensdauer durchlaufen wird, sondern die Lebensdauer des (v' = 11)-Zustands größenordnungsmäßig genauso klein ist, wie die des vorangegangenen. Es wurde aber bereits an anderer Stelle darauf hingewiesen, dass die Zustandsdichte – auch die Schwingungszustandsdichte – beim DCI⁺ wesentlich größer ist, als beim HCI⁺. Intuitiv liegt daher die Vermutung nahe, dass, in Entsprechung der Gegebenheiten beim HCI⁺, mit dem DCI⁺ A²Σ⁺(v' = 12)-Schwingungszustand die Lebensdauer wieder um eine Größenordnung ansteigt. In diesem Zusammenhang wäre es äußerst interessant, mittels einer experimentellen oder theoretischen Arbeit Zugang zu Daten dieses Zustands zu erhalten.

Leider liegen zurzeit nach Kenntnis des Autors keine vergleichbaren experimentellen Untersuchungen oder theoretische Arbeiten vor. Es wäre daher erfreulich, wenn die vorliegenden Ergebnisse Motivation für weiterreichende experimentelle und theoretische Arbeiten am DCI⁺ sein könnten.