

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Hydrogenchlorid und Deuteriochlorid mit Hilfe der Prädissoziationsspektroskopie untersucht. Für diese UV-UV-Doppelresonanzmethode kam eine neu aufgebaute Vakuumapparatur mit zwei Nanosekunden-Farbstofflasern zum Einsatz. Dabei wird der eine Farbstofflaser für den ersten Teilschritt des Experiments, den REMPI-Prozess, eingesetzt. Die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation bietet dabei die Möglichkeit zustandsselektierte  $\text{HCl}^+$ - und  $\text{DCI}^+$ -Ionen zu präparieren, bei denen der Drehimpuls variiert werden kann. Diese zustandsselektierten Molekülionen stellen vielversprechende Precursor für zukünftige Experimente, bei denen Ionen-Molekülreaktionen untersucht werden sollen, dar. Weiterhin ist durch den REMPI-Schritt des Experimentes die Spektroskopie der  $\text{HCl}$ - und  $\text{DCI } f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergänge zugänglich. Im zweiten Teilschritt des Experiments werden die Molekülionen mit Hilfe des zweiten Lasersystems aus dem Ionengrundzustand in den elektronisch angeregten  $A^2\Sigma^+$ -Zustand geführt, welcher prädissoziiert. Durch die Photodissoziation entstehen  $\text{Cl}^+$ -Fragmentionen, diese können mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers nachgewiesen werden. Man erhält die PD-Spektren der  $\text{HCl}^+$ - und  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}$ -Übergänge. Durch die PD-Spektren erfolgte eine Charakterisierung der präparierten Molekülionen im Hinblick auf die Zustandselektivität des Ionisationsschritts. Außerdem lassen sich die spektroskopischen Parameter der  $\text{HCl}^+$ - und  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+$ -Zustände ableiten. Schließlich können mit einer Analyse der Linienform und der Halbwertsbreite der spektralen Linien Rückschlüsse auf die Prädissoziationsschwellen von  $\text{HCl}^+$  und  $\text{DCI}^+$  gezogen werden, dies ermöglicht insbesondere die genaue Bestimmung der Prädissoziationsschwelle.

Aus den REMPI-Spektren, welche über die  $\text{HCl}$ - und  $\text{DCI } f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Übergänge erhalten wurden, ergeben sich neue spektroskopische Parameter  $\nu_0$ , B, D und H für den  $\text{HCl}$ - und  $\text{DCI } f^3\Delta_2(v''=0)$ -Rydbergzustand (s. Tabelle 4-4). Dabei können im Rahmen dieser Arbeit erstmals auch die Parameter für  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  bzw.  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  bestimmt werden, nach Kenntnis des Autors liegen hierzu bislang keine Literaturdaten vor.

Die PD-Spektren der  $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 4-6) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - und  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 6-9) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge resultieren aus einer resonanten Einfarben (1+1) Photodissoziation, die resonanten Zustände liegen unterhalb der Prädissociationsschwelle. Es lassen sich die spektroskopischen Parameter dieser Zustände bestimmen. Ein Vergleich mit Literaturdaten aus einer emissionsspektroskopischen Arbeit führt zu einer guten Übereinstimmung bei den  $\text{DCI}^+$ -Zuständen, jedoch zu signifikanten Unterschieden bei den  $\text{HCl}^+$ -Zuständen (s. Tabelle 4-9 und Tabelle 4-11).

Für den  $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7)$ - sowie den  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustand konnten die Rotationskonstanten  $B$ , die  $\gamma$ -Aufspaltungskonstante  $\gamma$  und die Übergangsenergie  $T_v$  bestimmt werden. Daten für  $B$  und  $\gamma$  waren dabei für diese Zustände bislang nach Kenntnis des Autors nicht verfügbar, da keine rotationsaufgelösten Spektren zugänglich waren. Es wurden für das  $\text{HCl}^+$  Werte von  $B_{(7)} = 5.230(23) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{(7)} = 0.47(28) \text{ cm}^{-1}$  und  $T_{v(7)} = 37226.60(50) \text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{DCI}^+$  von  $B_{(10)} = 2.676(14) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{(10)} = 0.235(65) \text{ cm}^{-1}$  und  $T_{v(10)} = 37226.60(50) \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die PD-Spektren der  $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 7) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ - und  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 10) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Übergänge wurden zur Bestimmung der Rotationszustandsbesetzungsverteilung im  $X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ -Zustand herangezogen. Es konnte gezeigt werden, dass der Ionisationsschritt über den  $f^3\Delta_2(v''=0)$ -Rydbergzustand mit hoher Rotationszustandsselektivität erfolgt. Die Besetzung des Ionengrundzustands erfolgt sowohl beim  $\text{HCl}^+$  als auch beim  $\text{DCI}^+$  zu etwa 70% in lediglich zwei Rotationsniveaus. Durch geeignete Wahl der Pumplinie, über die der REMPI-Prozess geführt wird, kann der Drehimpuls der gebildeten Ionen dabei über den Bereich von ( $N'' = 0-1$ ) bis ( $N'' = 4-5$ ) variiert werden. Die hohe Rotationszustandsselektivität und die Möglichkeit, den Drehimpuls der Molekülionen zu verändern, machen die über den REMPI-Prozess gebildeten  $\text{HCl}^+$ - bzw.  $\text{DCI}^+$ -Ionen dabei zu einem vielversprechenden Precursor für zukünftige Untersuchungen von Ionen-Molekülreaktionen.

Durch die Bestimmung der Halbwertsbreite FWHM der Rotationslinien im  $A^2\Sigma^+(v' = 7)$ -Zustand konnte die Lebensdauer der entsprechenden Rotationszustände ermittelt werden. Dabei ergab sich eine deutliche Rotationsabhängigkeit der Prädissociationslebensdauer innerhalb des  $\text{HCl}^+(v' = 7)$ -

Schwingungszustands, dies stellt einen ersten experimentellen Hinweis auf diesen in theoretischen Arbeiten vorhergesagten Effekt dar. Die Lebensdauer sinkt von  $\tau \geq 11$  ps ( $N' = 0$ ) über  $\tau \cong 2$  ps ( $N' = 1$ ) auf  $\tau \cong 1$  ps ( $N' = 9$ ) ab. Zwischen dem  $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7, N' = 0)$ - und dem  $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7, N' = 1)$ -Zustand liegt die Prädissoziationsschwelle. Die vergleichsweise lange Lebensdauer des ( $N' = 0$ )-Zustands ergibt sich daraus, dass es sich hierbei um einen gebundenen Zustand handelt, während der ( $N' = 1$ )-Zustand ein nicht gebundener Zustand ist. Dies spiegelt sich in einer drastisch verkürzten Lebensdauer wider. Auch für den  $\text{DCI}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 10)$ -Zustand wurde gefunden, dass mit steigender Rotationsquantenzahl  $N'$  die Lebensdauer der Rotationszustände sinkt. Bei diesem Zustand liegen alle Rotationsniveaus über der Prädissoziationsschwelle, die Lebensdauer sinkt von 2.4 ps ( $N' = 0$ ) auf 1.7 ps ( $N' = 7$ ).

Auffällig war bei beiden Systemen, dass beim Ionisationsschritt Übergänge in aufgrund der Auswahlregeln unerwartete Paritätszustände erfolgen. Auch hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit dieses Effekts vom Rotationsdrehimpuls  $N''$  des Rydbergzustands. Für die  $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ -Übergänge die mit einer Änderung von  $\Delta N = -1$  verbunden sind, nimmt die Besetzung unerwarteter Zustände mit steigender Rotationsquantenzahl zu. Dies wurde bislang experimentell nicht beobachtet und kann mit den vorliegenden theoretischen Erklärungen für diesen Effekt nicht verstanden werden.

Mit Hilfe einer Linienprofilanalyse des  $\text{HCl}^+ \text{A } ^2\Sigma^+(v' = 7)$ -PD-Spektrums, bei der eine Stufe im Bereich der  $P_1(1)$ -Linie ausgewertet wurde, konnte ein neuer Wert für die Bindungsenergie des  $\text{HCl}^+$ -Ions von  $D_0(\text{HCl}^+) = 37536.7 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Daraus abgeleitet ergibt sich ein neuer Wert für die Bindungsenergie des neutralen HCl von  $D_0(\text{HCl}) = 35747.2 \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}$  sowie ein neuer Wert für die Bindungsenthalpie von  $\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, 0\text{K}) = -91.99 \pm 0.02 \text{ kJ/mol}$ . Der neue Wert für die Bindungsenthalpie ist dabei um etwa eine Größenordnung genauer, als bislang publizierte Werte, die auf thermochemischen Untersuchungsmethoden beruhen.

Der  $X^2\Pi$ -Zustand erleidet eine Spin-Bahn-Aufspaltung. Der Ionisationsschritt über den  $\text{HCl } f^3\Delta_2$ -Rydbergzustand führt in beide Spin-Bahn-Komponenten des Ionengrundzustands, es dominieren jedoch die  $X^2\Pi_{3/2} \leftarrow f^3\Delta_2$ -Übergänge. Der Grad der Asymetrie bei der Besetzungsverteilung auf die beiden Spin-Bahn-Komponenten

hängt vom Rotationsdrehimpuls  $N''$  des  $f^3\Delta_2$ -Rydbergzustands ab. Es wurde ein Besetzungsverhältnis  $X^2\Pi_{3/2^-}$  zu  $X^2\Pi_{1/2^-}$ -Zuständen von 4:1, 10:1 und 14:1 bei Führung des REMPI-Schritts über die R(1)-, R(2)- und R(3)-Pumplinie gefunden.

Schließlich wurden im Rahmen dieser Arbeit die Prädissoziationsspektren der  $\text{HCl}^+ A^2\Sigma^+(v' = 8-10) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ - sowie der  $\text{DCI}^+ A^2\Sigma^+(v' = 11,12) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ -Übergänge aufgenommen. Sie führen in Zustände, die deutlich oberhalb der Prädissoziationsschwelle liegen, was zu einem Anstieg der Halbwertsbreite der Rotationslinien und zum Absinken der Lebensdauer der  $A^2\Sigma^+$ -Rotationszustände führt. Die Rotationsstruktur geht in den Spektren verloren, sie sind interessant im Hinblick auf die Entwicklung der Prädissoziationslebensdauer in Abhängigkeit vom Schwingungszustand. Beim  $\text{HCl}^+$  wird die kürzeste Prädissoziationslebensdauer mit  $\tau = 0.063(12)$  ps für den  $(v' = 8)$ -Zustand beobachtet. Für größere Schwingungsquantenzahlen nimmt sie wieder zu, es wurden Prädissoziationslebensdauern von  $\tau = 0.139(21)$  ps für den  $(v' = 9)$ - und  $\tau = 0.171(23)$  ps für den  $(v' = 10)$ -Zustand ermittelt. Dieses experimentelle Ergebnis zeigt einen ähnlichen Trend wie in bereits vorliegenden theoretischen Arbeiten.