

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Symboliste und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>6</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>12</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>14</b>
2.1 Fragmentationskanäle mehratomiger Moleküle . . . . .	14
2.2 Asymptotische Energielagen der Dissoziationskanäle . . . . .	16
2.3 Schwellenenergien der Dissoziationskanäle . . . . .	17
2.4 Unimolekulare Prozesse im Transition-State-Modell . . . . .	19
2.4.1 Das RICE-RAMSPERGER-KASSEL-MARCUS-Modell . . . . .	20
2.4.2 Dissoziationsquerschnitte im RRKM-Modell . . . . .	21
2.5 Die Auswahl der experimentellen Methode . . . . .	24
2.5.1 Anforderungen bei Realisierung eines REMPI-TOF-Experiments	28
<b>3 Der experimentelle Aufbau</b>	<b>30</b>
3.1 Die Erzeugung des Molekularstrahls . . . . .	30
3.1.1 Molekularstrahlerzeugung bei Verwendung von SO <sub>2</sub> . . . . .	31
3.1.2 Molekularstrahlerzeugung bei Verwendung von S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> und SOCl <sub>2</sub>	32
3.2 Das Lasersystem . . . . .	34
3.2.1 Wellenlängenkalibrierung . . . . .	36
3.2.2 Triggerbare Strahlstoppereinheit . . . . .	37
3.3 Das Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	37
3.4 Steuerung der Zeitabläufe im Experiment . . . . .	39

<b>4 Messungen am S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>40</b>
4.1 Das Fragmentationsverhalten von S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	40
4.1.1 Asymptotische Energien nach BENSON . . . . .	41
4.1.2 Asymptotische Energien nach DONOVAN und PARK . . . . .	43
4.2 Untersuchungen anderer Autoren zur Photodissoziation des S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	44
4.2.1 Identifizierung der Prozesse nahe 248 nm . . . . .	46
4.2.2 Formulierung der Zielsetzungen für weitere Messungen . . . . .	47
4.3 Nachweis des atomaren Fragments S . . . . .	49
4.3.1 Das Anregungsschema für den S-Nachweis . . . . .	49
4.3.2 Identifizierung des S-Atoms durch massenspezifischen Nachweis	50
4.3.3 Spektroskopische Identifizierung des S-Atoms . . . . .	50
4.3.4 Experimentelle Erwägungen zum atomaren Schwefelnachweis im Zweilaserexperiment . . . . .	53
4.4 Messungen zum energetischen Verlauf der S-Ausbeute . . . . .	54
4.4.1 <sup>3</sup> P <sub>2</sub> -Detektion als Maß für integrale S-Produktion . . . . .	56
4.4.2 Bestimmung der Ordnung des Fragmentationsprozesses . . . . .	57
4.5 Diskussion der Meßergebnisse . . . . .	59
4.5.1 Interpretation des Dissoziationskanals . . . . .	60
4.5.2 Quantitative Betrachtungen zur Dissoziation . . . . .	64
4.5.3 Strukturen im energetischen Verlauf der S-Ausbeute . . . . .	66
4.6 Zusammenfassung . . . . .	69
<b>5 Messungen am SO<sub>2</sub></b>	<b>71</b>
5.1 Die asymptotischen Fragmentationsenergien des SO <sub>2</sub> . . . . .	71
5.2 Arbeiten anderer Autoren . . . . .	73
5.3 Zielsetzungen für weitere Untersuchungen . . . . .	75
5.4 Spektroskopische Untersuchungen am Radikal SO . . . . .	77
5.4.1 Suchbereich für Singulett-Zwischenzustände des SO . . . . .	78
5.4.2 Übersichtsspektren . . . . .	79
5.4.3 Rotationsanalyse der Banden . . . . .	80

---

5.4.4	Identifizierung der vibronischen Niveaus . . . . .	83
5.4.5	Absolute Energielagen der neuen Niveaus . . . . .	84
5.4.6	Elektronische Charakterisierung . . . . .	87
5.4.7	Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse . . . . .	92
5.5	Resonant verstärkte Zweiphotonendissoziation des SO <sub>2</sub> . . . . .	93
5.5.1	Nachweis des $\tilde{A}/\tilde{B}$ -Systems als Zwischenzustand . . . . .	93
5.5.2	Die Gesamtenergie des dissoziierenden SO <sub>2</sub> -Moleküls . . . . .	97
5.6	SO-Fragmentanregungen infolge des Dissoziationsprozesses . . . . .	101
5.6.1	Elektronische und Schwingungsanregungen . . . . .	101
5.6.2	Untersuchungen zur Rotationsanregung des Photofragments SO	107
5.7	Diskussion der Ergebnisse zur Dissoziation . . . . .	113
5.8	Zusammenfassung . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
6.1	Konkurrierende Dissoziationskanäle am S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> und SO <sub>2</sub> . . . . .	121
6.1.1	Fragmentspezifische Dissoziationskanäle des S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	121
6.1.2	Zustandsspezifische Dissoziationskanäle des SO <sub>2</sub> . . . . .	123
6.2	Ausblick . . . . .	124
<b>Absolute Termlagen der Zustände SO(<math>a^1\Delta</math>) und SO(<math>b^1\Sigma^+</math>)</b>		<b>128</b>
<b>Die Bildungsenthalpie</b>		<b>132</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>137</b>
<b>Sachwortverzeichnis</b>		<b>144</b>
<b>Lebenslauf</b>		<b>146</b>
<b>Danksagungen</b>		<b>147</b>