

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	3
Abstract	5
Symbolliste und Abkürzungsverzeichnis	6
1 Einführung	12
2 Grundlagen	14
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
3 Der experimentelle Aufbau	30
3.1 Die Erzeugung des Molekularstrahls	30
3.1.1 Molekularstrahlerzeugung bei Verwendung von SO_2	31
3.1.2 Molekularstrahlerzeugung bei Verwendung von S_2Cl_2 und SOCl_2	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

4	Messungen am S_2Cl_2	40
4.1	Das Fragmentationsverhalten von S_2Cl_2	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_2Cl_2 . .	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	3P_2 -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
5	Messungen am SO_2	71
5.1	Die asymptotischen Fragmentationsenergien des SO_2	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_2	93
5.5.1	Nachweis des \tilde{A}/\tilde{B} -Systems als Zwischenzustand	93
5.5.2	Die Gesamtenergie des dissoziierenden SO_2 -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
6	Zusammenfassung und Ausblick	121
6.1	Konkurrierende Dissoziationskanäle am S_2Cl_2 und SO_2	121
6.1.1	Fragmentspezifische Dissoziationskanäle des S_2Cl_2	121
6.1.2	Zustandsspezifische Dissoziationskanäle des SO_2	123
6.2	Ausblick	124
	Absolute Termfolgen der Zustände $\text{SO}(a^1\Delta)$ und $\text{SO}(b^1\Sigma^+)$	128
	Die Bildungsenthalpie	132
	Literaturverzeichnis	137
	Sachwortverzeichnis	144
	Lebenslauf	146
	Danksagungen	147