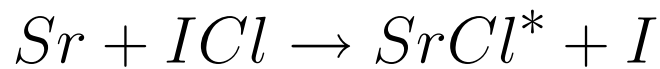
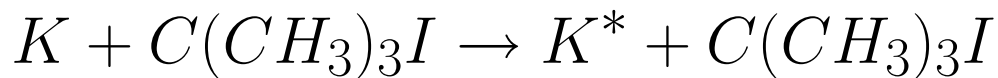


Chemilumineszenz in Harpooning-Prozessen:



und

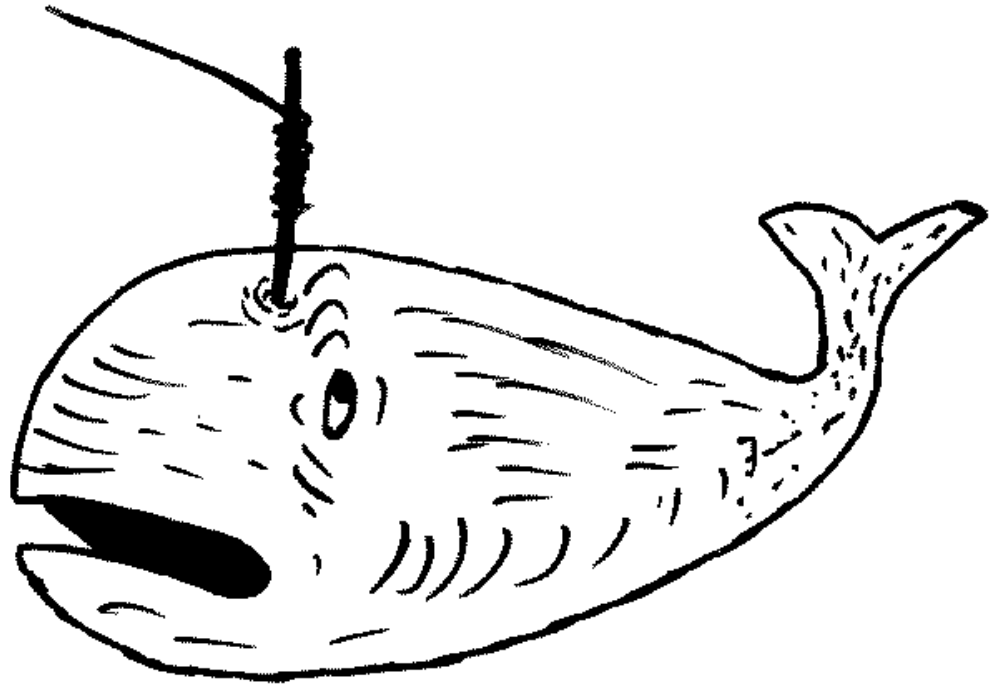


Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Fakultät für Physik
der
Universität Bielefeld

AXEL WOELKE

aus Minden

13. Dezember 2002



Inhaltsverzeichnis

1	Worum geht es?	3
1.1	Molekulare Reaktionsdynamik	3
1.2	Der Harpooning-Mechanismus	4
1.3	Chemilumineszenz	5
1.4	Orientierung	5
1.5	Motivation	6
2	Einleitung	7
2.1	Vermiedene Kreuzungen	7
2.2	Die Magee-Formel	8
2.3	Der Harpooning-Mechanismus	9
3	Experimenteller Aufbau	11
3.1	Übersicht	11
3.2	Das Vakuumsystem	12
3.3	Der Primärofen	15
3.4	Der Sekundärstrahl	17
3.5	Strahlnachweise	18
3.6	Lichtnachweis	21
3.7	Brute-Force-Orientierung	24
3.8	Messzyklus	27
4	Streuung von Kalium an t-Butyljodid	29
4.1	Produktwinkel- und Geschwindigkeitsverteilung	29
4.2	Beobachtung der Stoßanregung	31
4.3	Orientierung des t-Butyljodids und sterische Effekte	34
4.4	Interpretation der Messungen	38
5	Die Zustände des SrCl	41
5.1	Elektronenkonfiguration	41
5.2	Übergänge	43
5.3	Vibration	45

5.4	Rotation	49
	Der Übergang $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	49
	Der Übergang $A^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$	51
6	Streuung von Strontium an Jodchlorid	55
6.1	Mögliche Prozesse	55
6.2	Spektralmessungen	58
6.3	Simulation der Spektren	60
6.4	Auswertung der Anpassungsrechnung	68
	Stoßanregung des Strontiums	68
	Elektronische Produktzustände des $SrCl$	69
	Vibrationszustände	69
	Rotation	71
	Energiebilanz	71
	Strontiumjodid	73
6.5	Sterische Effekte	74
6.6	Signifikanz	78
	Anpassung	78
	Thermischer Anpassungsansatz	79
6.7	Reaktionsmechanismus	80
	Elektronensprung	80
	Stripping-Modell	83
	Reaktionsmechanismus bei angeregtem Strontium	85
	Klassische Interpretation des Reaktionsmechanismus	86
7	Zusammenfassung	89
7.1	Kalium und t-Butyljodid	89
7.2	Strontium und Jodchlorid	89
	Fazit	89
	Perspektiven	90
A	Anhang	93
	Literaturverzeichnis	99
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	107
	Danksagung	109

1 Worum geht es?

Wissenschaft hat eine zwiespältige Motivation: Neben dem technischen direkten Nutzen, den die Forschung bringt, steht immer auch der Aspekt des reinen Erkenntnisgewinns als Kulturtätigkeit im Vordergrund. Die von der Gesellschaft geförderte Wissenschaft steht also in der Verpflichtung, ihre Ergebnisse der Öffentlichkeit darzustellen. Dem steht in der Regel entgegen, dass wissenschaftliche Publikationen ob der Komplexität des Gegenstandes halber oft in einer Sprache gehalten sind und mit Begriffen arbeiten, die nur dem Fachpublikum zugänglich sind. Aus diesem Grund möchte ich meiner Arbeit dieses Kapitel voranstellen, das sich explizit an interessierte Laien richtet, und aus einer bewusst einfach gehaltenen Beschreibung der untersuchten Mechanismen besteht.

1.1 Molekulare Reaktionsdynamik

Chemische Reaktionen finden überall um uns herum und in uns statt, sie haben eine enorme Bedeutung für unser tägliches Leben. In unseren Schulen haben Kinder schon ab dem fünften Schuljahr Chemieunterricht. Trotzdem wird das eigentliche Wesen chemischer Reaktionen nie gelehrt, es wird immer “um den heißen Brei herum“ geredet. Nehmen wir beispielsweise die denkbar einfachste aller chemischen Reaktionen, die Verbrennung eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches, Knallgas genannt, zu Wasser. Da sollen zwei H_2 -Moleküle und ein O_2 -Molekül gleichzeitig aufeinandertreffen, dann geschieht irgendein nicht weiter erläuterter Prozess, und plötzlich sind zwei H_2O -Moleküle entstanden, ohne dass je angesprochen wird, wie diese Umgliederung denn stattgefunden hat.

Diese “Erklärung“ ist mehr als grob vereinfacht; allein die Wahrscheinlichkeit, dass drei Moleküle gleichzeitig aufeinander stoßen, ist, bei den bei uns herrschenden Drücken und Temperaturen, derart gering, dass solche Prozesse praktisch nie stattfinden. Der wirkliche Reaktionsmechanismus ist ein gänzlich anderer, er beruht auf einer Kaskade von Zweierstößen. In unserem Beispiel:

- Ein H_2 -Molekül wird durch UV-Licht, das beispielsweise aus einem Zündfunken oder der Flamme eines Streichholzes stammen kann, aufgespalten: $H_2 \rightarrow H + H$.
- Eines der entstandenen Wasserstoffatome trifft auf ein Sauerstoffmolekül und reagiert mit diesem: $H + O_2 \rightarrow OH + O$.
- Das freie Sauerstoffatom trifft auf ein Wasserstoffmolekül: $O + H_2 \rightarrow OH + H$.
- Zwei OH-Moleküle treffen aufeinander: $OH + OH \rightarrow H_2O + O$

An dieser Stelle ist zum ersten Mal ein Wassermolekül entstanden. Die “unterwegs“ freigewordenen Einzelatome tragen die Kaskade weiter, bis letztendlich das ganze Gemisch, oder jedenfalls weite Teile davon, durchreagiert sind. Diese einzelnen mikroskopischen Zweierstöße, aus denen sich die makroskopische Gesamtreaktion zusammensetzt, nennt man Elementarreaktionen. Aufzuklären, wie solche Elementarreaktionen konkret ablaufen, ist Aufgabenstellung der molekularen Reaktionsdynamik.

1.2 Der Harpooning-Mechanismus

In dieser Arbeit wird ein bestimmter Reaktionsmechanismus untersucht, das heißt: ein bestimmter Weg, den Elementarreaktionen gehen können. Er kann stattfinden zwischen Reaktionspartnern, bei denen einer die Tendenz hat, ein Elektron leicht abzugeben, d.h., die Abgabe eines Elektrons ist ohne großen Energieaufwand möglich, der andere hingegen leicht ein Elektron aufnehmen kann, wie unter anderem bei der Reaktion von Metallatomen mit Halogenen¹; als Beispiele wurden die Prozesse Kalium plus t-Butyljodid [$K + C(CH_3)_3I$] und Strontium plus Jodchlorid [$Sr + ICl$] ausgesucht. Wenn sich ein Metallatom und ein halogenhaltiges Molekül annähern, dann kann schon bei sehr großen Abständen das äußerste Elektron des Metalls auf das halogenhaltige Molekül überspringen. Das hat zwei verschiedene Effekte zur Folge:

- Wir haben es nun mit elektrisch verschieden geladenen Teilchen zu tun, die sich heftigst anziehen, und
- die Bindung des Halogens an das Restmolekül wird durch das zusätzlich vorhandene Elektron gelockert.

Wenn nun die beiden Teilchen, beflügelt durch die elektrostatische Anziehung, einander nahe gekommen sind, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Metall-Halogen-Moleküls sehr hoch, da die Bindung des Halogenatoms an den Rest des

¹Halogene: Elemente der siebten Hauptreihe, wie Fluor, Chlor, Brom...

ursprünglichen Moleküls bereits geschwächt ist. Das überspringende Elektron des Metallatoms hat also in etwa die Doppelfunktion der Harpune eines Walfängers: sie tötet den Wal (bricht die chemische Bindung des "Opfermoleküls" auf) und zieht dann die Beute (das Halogenatom) zu dem Walfänger (dem Metallatom) heran. Aufgrund dieser Parallelen nennt man diesen Ablauf einer Elementarreaktion den "Harpooning-Mechanismus".

1.3 Chemilumineszenz

Das in der Reaktion entstehende Metall-Halogen-Molekül, im chemischen Sprachgebrauch auch "Salz" genannt, kann unter Umständen in einem elektronisch angeregten Zustand entstehen, d. h. es sendet unmittelbar nach seinem Entstehen ein Photon, einen winzigen Lichtblitz, aus. Dieser Effekt wird Chemilumineszenz genannt. Ihn experimentell auszunutzen hat den Vorteil, dass nicht nur das Ereignis des Stoßes selber sehr direkt beobachtet werden kann, sondern dass sich aus der Wellenlänge, der Farbe des Lichtblitzes, wichtige Rückschlüsse über den Zustand des Salzmoleküls ergeben; beispielsweise, ob die beiden Atome gegeneinander schwingen.

1.4 Orientierung

Das an der Reaktion beteiligte halogenhaltige Molekül besitzt, wenn geschickt ausgewählt, selbst ein elektrisches Dipolmoment, d. h. es lässt sich mit einem starken elektrischen Feld in beliebigen Richtungen orientieren, etwa wie eine Kompassnadel mit einem Magneten in beliebige Richtungen gedreht werden kann. Damit ist nun präparierbar, ob das Metallatom auf das Halogenatom direkt trifft, ob es das "Opfermolekül" seitlich trifft oder ob es etwa nur den Rest des Moleküls "sieht" und das Halogenatom dadurch abgeschirmt wird. Die Unterschiede in der Reaktionswahrscheinlichkeit dieser verschiedenen Richtungen, aus denen das Atom auf das Targetmolekül treffen kann, sind ein starkes Indiz dafür, welcher der verschiedenen eventuell möglichen Reaktionswege denn nun letztendlich stattfindet; ein bisher leider erst selten nachgemessenes Indiz. Der eine Grund dafür ist, dass die für eine Orientierung notwendigen elektrischen Feldstärken nur sehr schwer zu erzielen sind. Notwendig sind Feldstärken ab etwa 20000 Volt pro Zentimeter. An "normaler" Luft gibt es bei derartigen Feldstärken längst Funkenschlag; es ist also einiges an experimentellem Geschick notwendig. Der andere Grund ist, dass die Moleküle, um orientiert werden zu können, nur sehr schwach rotieren dürfen; ein experimentell nur schwer darstellbarer Umstand.

1.5 Motivation

Warum sind die Mechanismen chemischer Reaktionen interessant, warum lohnt es sich überhaupt, sie zu erforschen? Darauf gibt es zwei verschiedene Antworten.

“Technologische“ Antwort: Die Kontrolle chemischer Reaktionen ist von eminenter technologischer Bedeutung; in Verbrennungsmotoren, in der Atmosphärenchemie, in der Umwelttechnik, in der Medizin; überall stehen wir vor der Aufgabe, chemische Vorgänge zu prognostizieren bzw. in ihrer Effizienz zu optimieren. Die bisherige Herangehensweise des Ausprobierens stößt dabei allmählich an ihre Grenzen. Wir werden z. B. einen Ottomotor nicht wesentlich weiter verbessern können nur durch bloßes Ausprobieren. Die noch vorhandenen Verbesserungspotentiale werden wir erst nutzen können, wenn wir neue Erkenntnisse über den Ablauf der zugrunde liegenden Elementarprozesse gewinnen, um diese dann in einer Simulation der Reaktionsvorgänge nutzen zu können. Wir können daraus Fortschritte erhoffen, zum Beispiel für die Konstruktion von Verbrennungsmotoren und Kraftwerksbrennern, das Verständnis der Entstehung des Ozonlochs oder des Treibhauseffektes usw. . .

“Kulturelle“ Antwort: Seit die ersten Urmenschen sich ihre kalten Hände das erste Mal am Feuer wärmten, seit sie das erste Mal ihre Nahrung erhitzen, um sie bekömmlicher zu machen, nutzten Menschen chemische Reaktionen, erlebten sie, wurden von ihnen beeinflusst. Es ist das Wesen der Menschen neugierig zu sein; zu erfragen, wie die um sie herum stattfindende Welt beschaffen sei. Fragen nach dem Wesen chemischer Prozesse zu stellen, ist somit eine zwangsläufige Folge unseres Menschseins.

Seit Leukippos und Demokritos im fünften vorchristlichen Jahrhundert die Vorstellung der Atome entwickelten, wissen wir um den Aufbau der Materie aus “kleinsten Teilchen“, und dass Eigenschaften der Stoffe auf den Eigenschaften der Atome und ihrer Zusammensetzung beruhen. *“Kein Ding entsteht, noch auch vergeht es, sondern aus vorhandenen Dingen setzt es sich durch Verbindung zusammen, und durch Trennung dieser Dinge vergeht, zerfällt es“* heißt es bei Anaxagoras², der damit die Grundidee chemischer Reaktionen erfasst. Die naheliegende Frage nach dem “Wie eigentlich“ ist, in wesentlichen Aspekten, bis heute offen und schreit nach Antwort. Sie schreit laut.

²500 - 428 v.Chr.

2 Einleitung

2.1 Vermiedene Kreuzungen

In einem Molekül lassen sich, unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung, für jeden festen Abstand der Kerne die Zustände der Elektronen durch zeitlich invariante Wellenfunktionen mit definierten Energien beschreiben. Die Kerne bewegen sich auf dreidimensionalen Potentialhyperflächen¹, die durch diese elektronischen Energien gegeben sind. Für diese Potentialhyperflächen gilt die sogenannte Nichtkreuzungsregel, d. h. die Kreuzung zweier Flächen wird vermieden, sobald die zugehörigen elektronischen Zustände zur gleichen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe der Kerne gehören. Wenn sich die Kernkonstellation hinreichend langsam über diese vermiedene Kreuzung hinweg bewegt, dann gehen die elektronischen Zustände adiabatisch ineinander über.

Die vermiedenen Kreuzungen bilden zweidimensionale Kreuzungssäume im dreidimensionalen Raum. Der Übersichtlichkeit halber werden in dieser Arbeit bei Darstellungen der Potentialhyperflächen die inneren Freiheitsgrade der Moleküle weitgehend ignoriert. Die Hyperflächen erscheinen dann als Linien, die vermiedenen Kreuzungen als Punkte. Abbildung 2.1 zeigt ein Beispiel einer vermiedenen Kreuzung.

Verlässt man die Näherung, in der die Geschwindigkeit der Kerne so klein ist im Vergleich zu der der Elektronen, dass sie nahezu stillstehen, wird an der vermiedenen Kreuzung ein nichtadiabatischer Übergang zwischen den beiden Potentialhyperflächen, ein sogenanntes “surface hopping“, möglich. Die Übergangswahrscheinlichkeit P ergibt sich nach L. D. LANDAU [1, 2] und C. ZENER [3, 4] als:

$$P = e^{-\pi^2\xi} \text{ mit } \xi = \frac{R_c^2 |\Delta E_c|^2}{e^2 h v_r} \quad (2.1)$$

Dabei ist R_c der Kernabstand, bei dem die vermiedene Kreuzung stattfindet, ΔE_c

¹PES, Potential Energy Surface

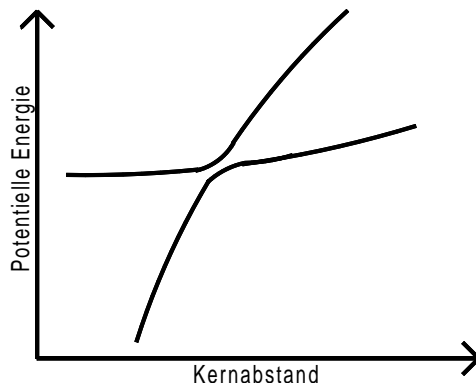


Abbildung 2.1: Vermiedene Kreuzung

die Energielücke an der vermiedenen Kreuzung, gegeben durch das Kopplungsmatrixelement, und v_r der Radialanteil der Relativgeschwindigkeit. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird groß bei hohen Stoßgeschwindigkeiten und somit hohem v_r , und bei großen R_c , da dort die Wellenfunktion verschwindet, mithin das Kopplungsmatrixelement und damit die Energielücke ΔE_c klein wird.

2.2 Die Magee-Formel

Vorausgesetzt sei nun der Fall, dass es sich bei den betreffenden Potentialkurven um elektronische Zustände handelt, von denen einer in der Näherung unendlich weit entfernter Kerne einen ionischen Zustand repräsentiert, und einer einen Zustand neutraler Atome. Wenn nun der jeweils untere Zustand der höchste mit Elektronen besetzte Zustand (HOMO²), der jeweils obere aber der niedrigste Unbesetzte (LUMO³) des Systems ist, dann kann der Verbleib auf dem adiabatischen Potential an der vermiedenen Kreuzung klassisch interpretiert werden als der Sprung eines Elektrons von einem der Stoßpartner zum anderen.

Von JOHN L. MAGEE [5] stammt eine erste Abschätzung des Stoßparameters R_c , bei dem dieser Elektronensprung einsetzt, die sogenannte Magee-Formel. Abbildung 2.2 zeigt die beteiligten Potentiale für den Fall der Annäherung eines Metall- und eines Halogenatoms.

Das Potential P_I der Ionen wird im Wesentlichen gegeben durch das Coulomb-Potential $-e^2/r$, verschoben um die zur Ionisation aufzuwendende Energie, also zuzüglich der Ionisationsenergie IE des Metallatoms und abzüglich der vertikalen Elektro-

²Highest occupied molecular orbital

³Lowest unoccupied molecular orbital

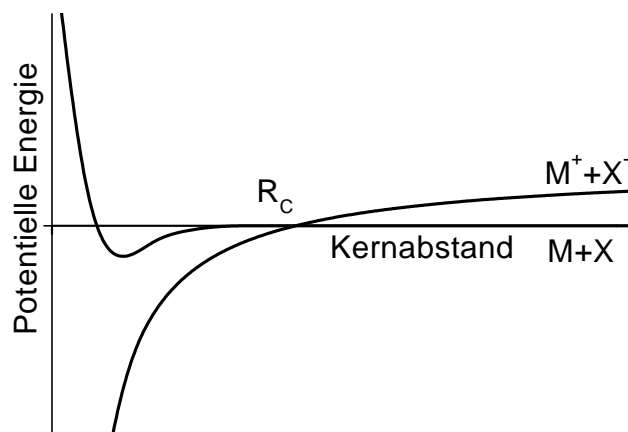


Abbildung 2.2: Atom- und Ionenpotentiale eines Metall- und eines Halogenatoms, aufgetragen gegenüber dem Kernabstand

nenaffinität EA des Halogens.

$$P_I = -\frac{e^2}{R_C} + IE - EA \quad (2.2)$$

Geht man nun davon aus, dass der Kernabstand R_C an der vermiedenen Kreuzung hinreichend groß ist, dann ist das kovalente Potential verschwindend klein gegenüber dem ionischen. Es gilt also:

$$-\frac{e^2}{R_C} + IE - EA = 0 \quad (2.3)$$

$$R_C = \frac{e^2}{IE - EA} \quad (2.4)$$

Aus dieser Formel kann der jeweilige Reaktionsquerschnitt abgeschätzt werden. ERIC A. GISLASON [6] bietet einen Überblick über neuere, exaktere Abschätzungen.

2.3 Der Harpooning-Mechanismus

Wenn das Elektron zu einem Molekül springt und ein antibindendes Orbital besetzt, kann dadurch die Bindung des Moleküls gelockert oder gar gelöst werden. Abbildung

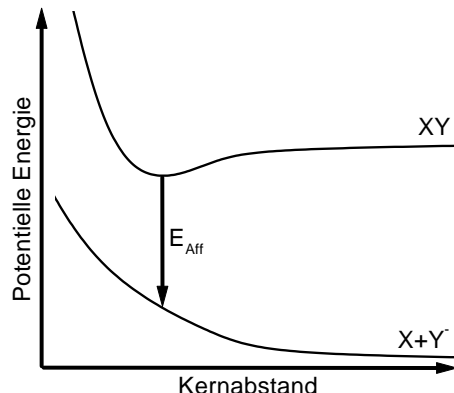


Abbildung 2.3: Ionisation und Dissoziation des zweiatomigen Moleküls

2.3 zeigt die Situation beim Sprung des Elektrons zu einem zweiatomigen Molekül, welches daraufhin dissoziiert.

Die verbleibenden beiden Ionen ziehen einander an, und bilden ein Produktmolekül. Für diesen Reaktionsmechanismus prägte M. POLANYI [7] die sehr suggestive Bezeichnung "Harpooning-Mechanismus", in der Analogie eines Walfängers (der Elektronendonator), der seine Harpune (das Elektron) auf einen Wal (den Elektronenakzeptor) wirft, diesen erlegt (die Bindung aufbricht), und das Target mittels eines Seiles (der Coulomb-Wechselwirkung) zu sich heran zieht. Er zeichnet sich durch extrem hohe Reaktionsquerschnitte und das Fehlen einer Schwelle aus. Typische Repräsentanten dieses Reaktionsmechanismus sind Reaktionen zwischen Alkali- bzw. Erdalkaliatomen und Halogenen. Eine Einführung in diesen Mechanismus geben BENOIT SOEP und JEAN MICHEL MESTDAGH [8].

Alkalihalogenide haben abgeschlossene Elektronenschalen, so dass die untersten elektronisch angeregten Zustände bei sehr hohen Energien liegen. Deshalb münden Alkali-Halogen-Reaktionen, die nach dem Harpooning-Mechanismus ablaufen, in der Regel im elektronischen Grundzustand des Produktmoleküls. Bei Erdalkali-Halogen-Reaktionen existiert hingegen nach MICHAEL MENZINGER [9, 10] oft auch ein chemilumineszenter Reaktionskanal. Der Grund dafür ist darin zu sehen, dass die Existenz des zweiten Valenzelektrons zu niedrig liegenden elektronischen Zuständen des Produktmoleküls führt, die bei den in der Reaktion freiwerdenden Energien bevölkert werden können.

In dieser Arbeit werden zwei chemilumineszente, nach dem Harpooning-Mechanismus ablaufende Stoßprozesse exemplarisch untersucht: die Reaktion des Erdalkalimetalls Strontium mit dem Halogen Jodmonochlorid $[ICl]$, und der Stoß des Alkalimetalls Kalium an t-Butyljodid $[C(CH_3)_3I]$.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Experimentes beschrieben, ausgehend von einer ersten Übersicht, über die Beschreibung des Vakuumsystems, der Erzeugung und dem Nachweis der Molekularstrahlen, dem Nachweis des Streulichtes bis hin zur Orientierung der stoßenden Moleküle durch elektrische Felder. Abschließend wird der zeitliche Ablauf des Messzyklus betrachtet.

3.1 Übersicht

Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht über den Versuchsaufbau.

Im Hochvakuum werden zwei Molekularstrahlen unter einem Winkel von 90° miteinander gekreuzt. Dabei wird einer der beiden Strahlen von einem Edelstahlhlofen erzeugt, der bei Temperaturen von bis zu 1200°C arbeiten kann, der andere in einer beheizbaren Glasdüse.

Beide Strahlen werden zwecks Flugzeitanalyse von einer rotierenden Chopperscheibe in Pulse zerhackt, und nach einer Flugstrecke von einem Massenspektrometer bzw. von einem Oberflächenionisationsdetektor oder einem Massenspektrometer nachgewiesen. Die im Streuzentrum entstehenden Photonen werden von einem Spiegel in Form eines Rotationsellipsoiden gesammelt, in ein Lichtleiterbündel projiziert, wahlweise durch einen Interferenzfilter oder ein Spektrometer hindurchgeführt, und mit einem Photomultiplier nachgewiesen.

Zum Nachweis von Orientierungseffekten wird ein elektrisches Feld von bis zu 30 kV/cm im Streuzentrum angelegt.

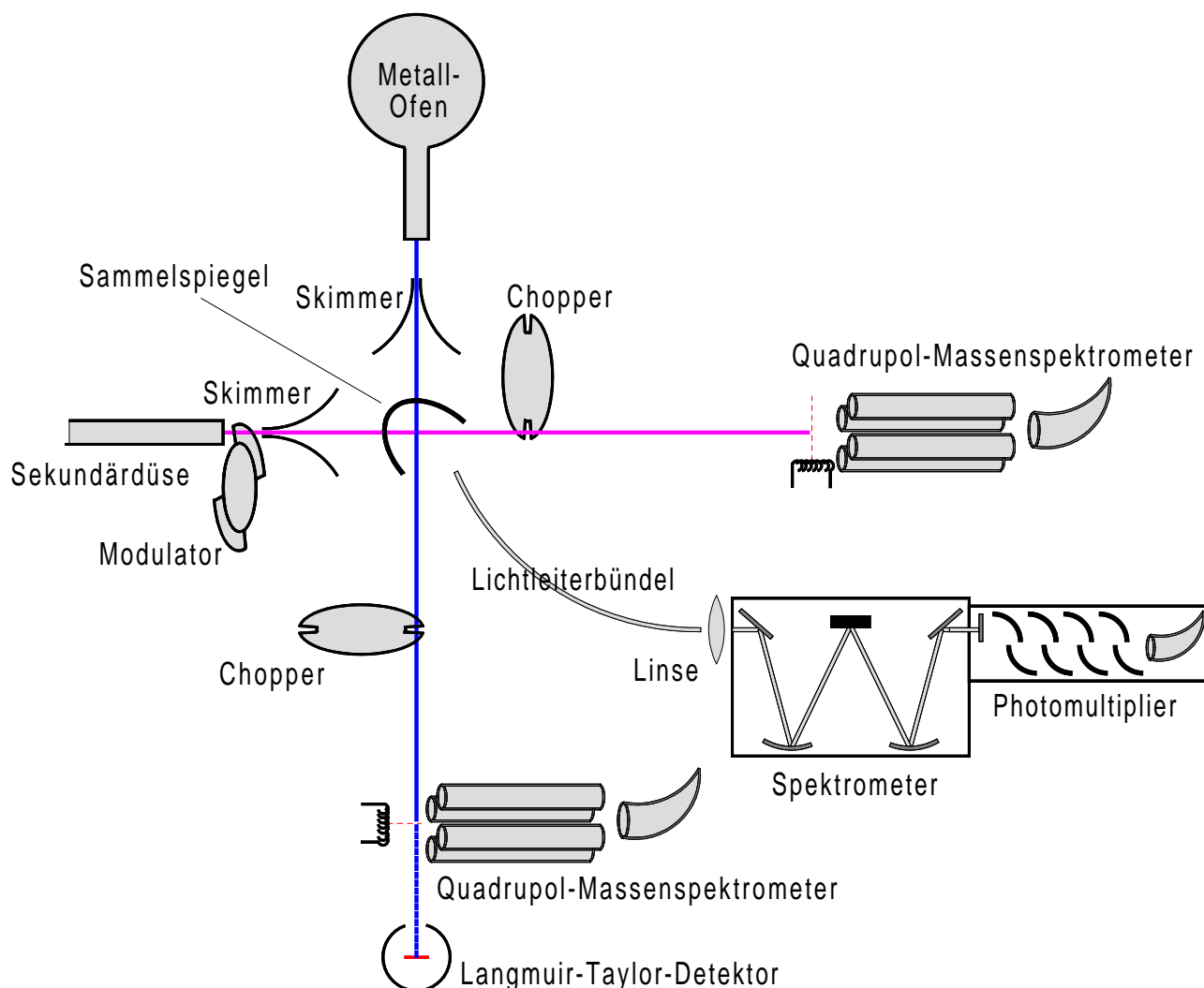


Abbildung 3.1: Übersicht über den Versuchsaufbau

3.2 Das Vakuumsystem

Die in diesem Experiment verwendete Molekularstrahlapparatur basiert auf der schon von WALTER GROTHE in [11] und von GIUSEPPE SCIURBA in [12] beschriebenen Vakuumkammer, die den Anforderungen dieses Experimentes entsprechend geändert wurde. Abbildung 3.2 zeigt einen horizontalen Schnitt durch diese Molekularstrahlapparatur.

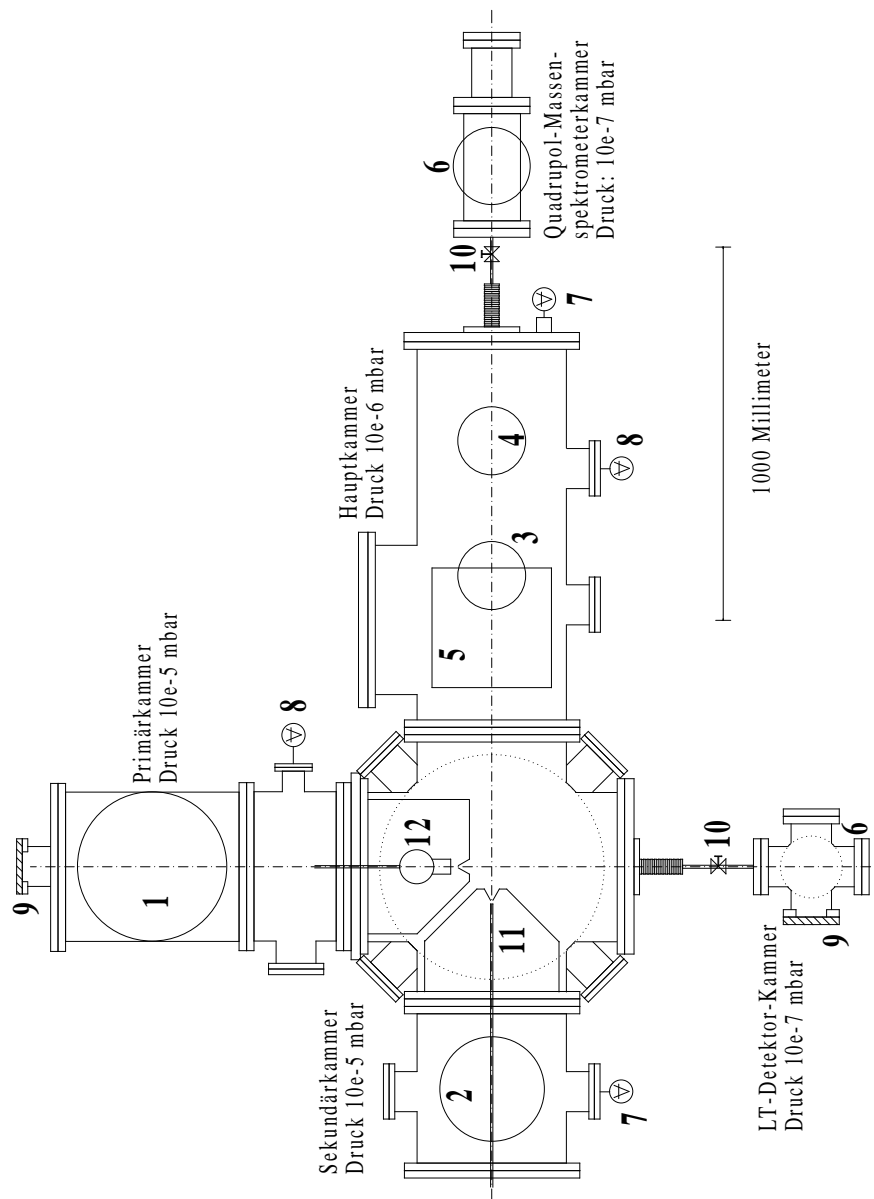


Abbildung 3.2: Horizontaler Schnitt durch die Vakuumapparatur

- | | | | |
|----|----------------------------|----|-------------------------|
| 1 | Diffusionspumpe 7000l/s | 2 | Diffusionspumpe 3100l/s |
| 3 | Diffusionspumpe 2400l/s | 4 | Diffusionspumpe 2100l/s |
| 5 | LN ₂ -Kühlfalle | 6 | Ionengetterpumpen |
| 7 | Penning-Vakuummeter | 8 | Ionisationsvakuummeter |
| 9 | Sichtfenster | 10 | Kugelhahn-Ventile |
| 11 | Sekundärstrahl-Düse | 12 | Primärstrahl-Ofen |

Hauptkammer	4×10^{-6} mbar
Primärkammer	5×10^{-5} mbar
Sekundärkammer	7×10^{-5} mbar
Primärstrahlachweiskammer	4×10^{-7} mbar
Sekundärstrahlachweiskammer	4×10^{-7} mbar

Tabelle 3.1: Erreichte Drücke bei laufenden Molekularstrahlen

Beide Überschalldüsenstrahlen werden wegen des großen Gasanfalls im Betrieb in zwei separaten, mit der Hauptkammer nur durch etwa 1 mm durchmessende Strahlabschäler (Skimmer) verbundenen Vakuumkammern erzeugt, die mit Öldiffusionspumpen evakuiert werden. Die Vorvakuumssysteme bestehen aus jeweils einer Wälzkolbenpumpe und einer zweistufigen Drehschieberpumpe. Die Hauptkammer wird mit zwei Öldiffusionspumpen evakuiert. Das Vorvakuumssystem besteht hier nur aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe. Außerdem steht eine mit Flüssigstickstoff betriebene Kühlfalle zur Verfügung. Über sämtlichen Diffusionspumpen sind Plattenventile montiert, so dass die Diffusionspumpen während der Belüftungszeiten durchlaufen können. Außerdem sind über den Diffusionspumpen der Hauptkammer wassergekühlte Baffles angebracht, um die Hauptkammer vor rückdiffundierenden Öldämpfen zu schützen.

Der Nachweis der Strahlen findet in separaten, in ihrer Position justierbaren Ultrahochvakuumkammern statt, die mit der Hauptkammer nur durch ein dünnes Rohr von jeweils 4 mm Innendurchmesser und etwa 5 cm Länge verbundenen sind. Beide Nachweiskammern werden mit je einer Ionengetterpumpe gepumpt, sind durch ein Glasfenster einsehbar und können bei Bedarf mittels eines Kugelhahns von der Hauptkammer abgetrennt werden.

Die Drücke können in der Primärkammer mittels eines Ionisationsvakuummeters, in der Sekundär- und in der Hauptkammer wegen der erforderlichen Dunkelheit während der Messungen nur mit einem Penning-Vakuummeter kontrolliert werden. Die erreichten Drücke sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die mittlere freie Weglänge in der Hauptkammer beträgt deutlich über einen Meter. Dies ist Voraussetzung für einen Strahlachweis nach den hier für die Bestimmung der Flugzeitverteilungen benötigten langen Flugstrecken.

3.3 Der Primärofen

Die Erzeugung der Metall-Überschall-Düsenstrahlen geschieht in einem durch Strahlung erhitzten, mehrfach abgeschirmten Verdampfungs-ofen. Die Konstruktion entspricht in etwa der von JOCHEN MOELLER [13] oder OLAF HOEBEL [14] bereits beschriebenen. Abbildung 3.3 zeigt einen vertikalen Schnitt durch den Primärofen.

Die Ofenheizungshülle besteht der besseren Strahlungsabschirmung halber aus mehreren mit geringem Abstand zueinander geschichteten Edelstahlblechen, die innen mit einer Glasfasermatte verkleidet sind. Die Heizwicklungen für das Baffle, den Ofendeckel, den Ofenkörper und die Düse bestehen aus auf Keramikröhrchen gewickeltem Tantaldraht und sind jeweils separat beheizbar. Der Ofen selber besteht ebenfalls aus Edelstahl. Am Ofenboden, am Ofendeckel sowie an der Düse sind jeweils Thermo-elemente ($NiCr - Ni$) angebracht, um die Einstellung einer geeigneten Temperaturverteilung zu ermöglichen. Typische Betriebstemperaturen des Ofens sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Der Ofen ist mittels einer Schraube auf einer Bühne fixiert. Die Position dieser Bühne kann von außen mittels dreier Torsionswellen in allen Raumrichtungen variiert werden, um den Atomstrahl justieren und beim Hochheizen eventuell auftretende Veränderungen der Düsenposition ausgleichen zu können.

Es wird mit getragenen Strahlen gearbeitet, da die erzielbaren Dampfdrücke der Metallatome, wie aus Tabelle 3.2 ersichtlich, viel zu niedrig sind um bei der Expansion hinreichend "kalte" entspannte Strahlen mit definierter Geschwindigkeit zu erhalten. Desweiteren kann mittels Wahl geeigneter Seedgase die Geschwindigkeit der Strahlen über einen weiten Bereich variiert werden.

Aus der Seedgas-Zuleitung tritt hochreines, mittels einer Reinigungspatrone¹ von Sauerstoffresten bereinigtes Edelgas mit einem Staudruck von 0.5 bar bis 1.5 bar in die Verdampfungskammer ein. Ein Baffle verhindert die Rückdiffusion von Metalldämpfen in die Seedgas-Zuleitung. In der Verdampfungskammer mischen sich Edelgas und Metalldampf. Die Dampfdrücke des Kaliums und des Strontiums sind dargestellt in den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang. Das Gemisch expandiert durch die etwa 0.1 mm durchmessende Düsenöffnung in ein Hochvakuum. Nach 12-15 mm Flugstrecke wird der Rand des Strahls durch einen beheizten Strahlabschäler (Skimmer) mit einem Durchmesser von einem Millimeter ausgeblendet und nur der Kernstrahl in die Streukammer durchgelassen. Düse und Skimmer definieren den Strahl mit einer Aufweitung von 4° und einer Breite im Streuzentrum von 10 mm.

¹OXISORB, Messer-Griesheim

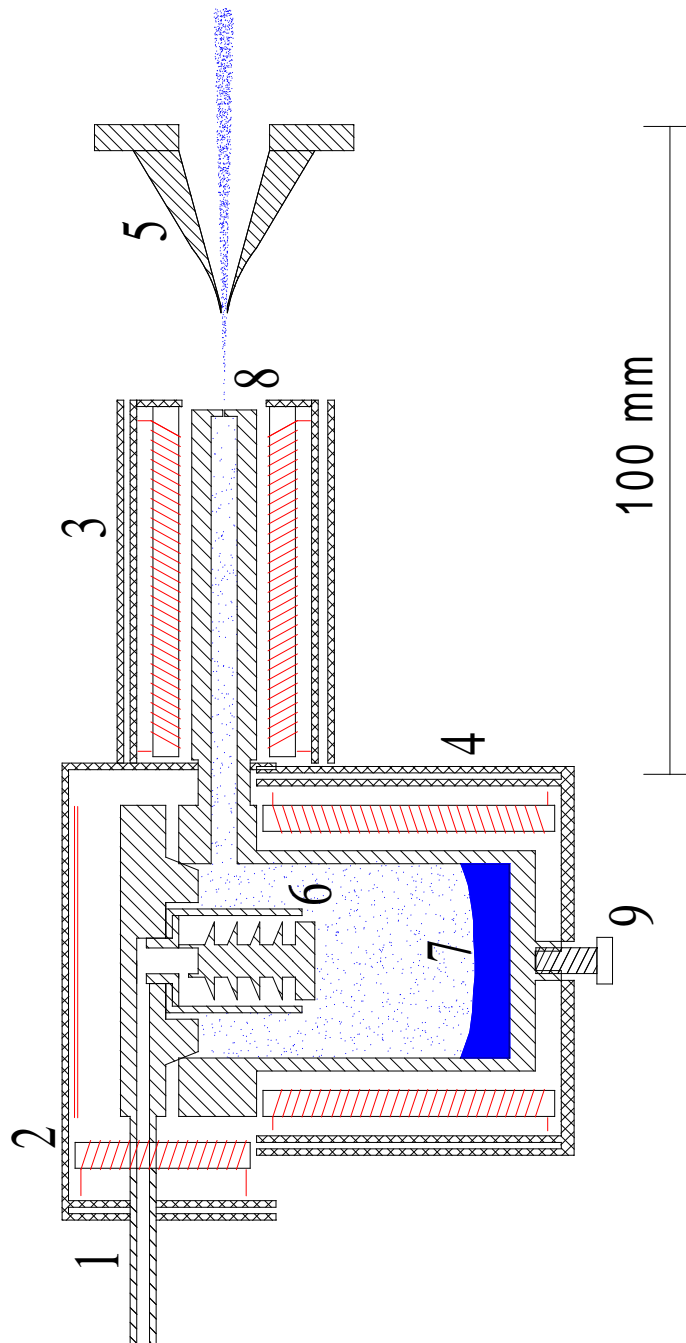


Abbildung 3.3: Vertikaler Schnitt durch den Primärofen

- | | | | |
|---|--------------------|---|---------------|
| 1 | Seedgas-Zuleitung | 2 | Deckelheizung |
| 3 | Düsenheizung | 4 | Ofenheizung |
| 5 | beheizter Skimmer | 6 | Baffle |
| 7 | Streumaterial | 8 | Düse |
| 9 | Fixierungsschraube | | |

	Kalium	Strontium
Ofenboden	250-300 °C	500-600 °C
Deckel	300 °C	600-800 °C
Düse	400 °C	800-950 °C
Dampfdruck	0.1–0.4 mbar	0.03–0.06 mbar

Tabelle 3.2: Typische Betriebstemperaturen und Dampfdrücke des Primärofens

3.4 Der Sekundärstrahl

Bei dem ebenfalls getragenen Sekundärstrahl findet die Mischung mit dem Trägergas in einem beheizten Glaskolben statt. Die Temperatur des Kolbens kann dabei über einen Bereich von Raumtemperatur bis 90 °C variiert werden, um einen geeigneten Dampfdruck zu erreichen. Die jeweiligen Dampfdrücke sind dargestellt in den Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang. Es wurde in der Regel mit t-Butyljodid bei Raumtemperatur, also bei Dampfdrücken von etwa 30 mbar, und mit Jodchlorid bei Temperaturen von etwa 60°C, also bei Dampfdrücken von etwa 200 mbar gearbeitet.

Das entstandene Gemisch wird anschließend durch eine beheizte Teflon- bzw. Glasleitung zu einer ebenfalls beheizten Glasdüse mit einem Düsendurchmesser von etwa 0.1-0.2 mm geführt. Die Beheizung des Gaseinlasssystems ist erforderlich, um ein Auskondensieren des Jodchlorids bzw. des t-Butyljodids zu verhindern. Die Temperatur der Düse wird mittels eines NiCr-Ni-Thermoelementes kontrolliert. Die Beheizung der Düse verhindert, dass sie verstopft, ermöglicht es, die Strahlgeschwindigkeit zu variieren, und unterdrückt effektiv die Bildung von Clustern.

Der Randstrahl wird durch einen Skimmer ausgeblendet und nur ein dünner Kernstrahl in die Streukammer durchgelassen. Abbildung 3.4 zeigt eine Ausschnittsskizze des Aufbaus. Düse und Skimmer definieren den Strahl mit einer Aufweitung von 4° und einer Breite im Streuzentrum von 10 mm.

Nachdem das Gemisch in das Hochvakuum expandiert ist, wird der entstandene Molekularstrahl durch eine drehende Chopperscheibe mit Frequenzen von 1-4 Hz moduliert. Die Öffnungsfunktion des Choppers wird von einer genau über der Düse montierten Gabellichtschranke erfasst, durch einen Schmidt-Trigger flankenbereinigt und der Messelektronik zugeführt.

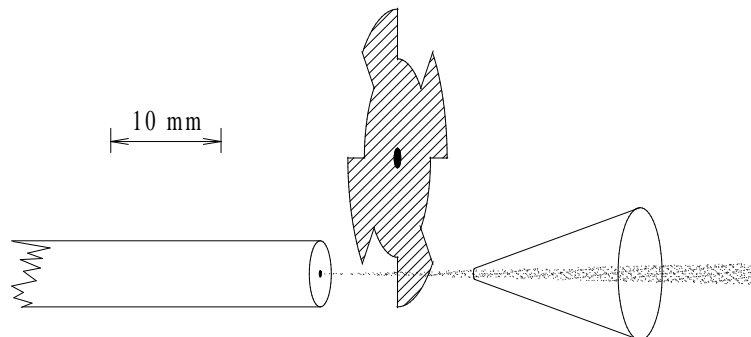


Abbildung 3.4: Die Erzeugung des Sekundärstrahls ICl bzw. $C(CH_3)_3I$

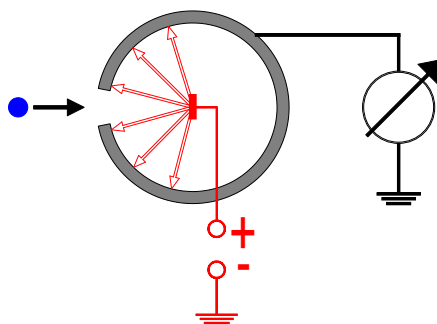


Abbildung 3.5: Der Langmuir-Taylor-Detektor

3.5 Strahlnachweise

Der Nachweis der Überschalldüsenstrahlen geschieht im Falle des Sekundärstrahls mit einem kommerziellen Quadrupol-Massenspektrometer², im folgenden kurz QMS genannt. Der Nachweis des Primärstrahls geschieht wahlweise mit einem Massenspektrometer gleicher Bauart oder mit einem Oberflächen-Ionisationsdetektor (Langmuir-Taylor-Detektor). Dieser LT-Detektor besteht, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, aus einem durch einen Strom von drei bis vier Ampère beheizten Rheniumfaden und einem Ionenabzugsblech.

²BALZERS QMG 311 [15]

Die nachzuweisenden Metallatome treffen auf den Rheniumfaden. Da die Austrittsarbeit des Rheniums höher ist als die Ionisationsenergie der Kalium- oder Strontiumatome, tunnelt ein Elektron vom Atom in das Leitungsband des Rheniums. Die entstandenen Ionen dampfen vom Faden ab und werden durch das elektrische Feld auf das Ionenabzugsblech geleitet. Dieser Fluss positiv geladener Ionen auf das Blech wird mittels eines Elektrometerverstäarkers in eine Spannung umgewandelt und gemessen.

Die Analyse der Geschwindigkeiten geschieht mittels der time-of-flight-Methode (ToF). Hierbei wird der Molekularstrahl von einer rotierenden geschlitzten Chopperscheibe in kurze Pulse zerhackt und nach einer Flugstrecke von dem Detektor nachgewiesen. Die am Detektor ankommende Flugzeitverteilung gibt Aufschluss über die Geschwindigkeitsverteilung der Strahlteilchen. Der analytische Zusammenhang ergibt sich wie folgt:

Für einen Detektor, der die Dichte der Teilchen misst, also beispielsweise ein Massenspektrometer, gilt folgende Gleichung für die Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(v) = n(v) = \text{const} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{(v-u)^2}{\alpha^2}} \quad (3.1)$$

Für einen Detektor, der den Fluss der Teilchen misst, also beispielsweise ein Oberflächenionisationsdetektor, gilt:

$$f(v) = \text{const}' v n(v) = \text{const}'' \cdot v^3 \cdot e^{-\frac{(v-u)^2}{\alpha^2}} \quad (3.2)$$

Dabei sind u und α freie Anpassungsparameter, aus denen sich die Eigenschaften des Strahls errechnen lassen. Es gilt:

$$v_w = \frac{u}{2} + \sqrt{\frac{u^2}{4} + \alpha^2} \quad , \quad v_{hwb} = \sqrt{\ln 2} \alpha \quad \text{und} \quad T_{par} = \frac{\alpha^2 m}{2k} \quad (3.3)$$

Dabei ist v_w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, v_{hwb} die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung und T_{par} die Parallelttemperatur, also die Temperatur, die ein sich mit dem Strahl mitbewegender Beobachter sieht. Das eigentliche Messsignal S am Detektor ergibt sich dann unter Vernachlässigung der Antwortfunktion des Detektors als Faltung der Verteilung f mit der Chopperöffnungsfunktion g :

$$S(t) = \int g(t - \tau) f(v) \frac{s}{(t - \tau)^2} d\tau \quad \text{mit} \quad v = \frac{s}{t - \tau} \quad (3.4)$$

	Primärstrahl	Sekundärstrahl
Abstand Düse-Chopper :	370 mm	690 mm
Flugstrecke :	LT: 710 mm QMS: 585 mm	1205 mm
Schlitzbreite :	K: 2×1 mm Sr: 2×5 mm	2×1 mm
Umdrehungsfrequenz :	180 Hz	125 Hz
Chopperdurchmesser :	80 mm	80 mm
Detektor :	LT-Detektor & QMS	QMS

Tabelle 3.3: Daten des Time-of-Flight-Aufbaus

Die Daten der time-of-flight-Anordnungen sind aufgelistet in Tabelle 3.3. Die Chopper, die den Sekundärstrahl und den Kaliumstrahl zerhacken, haben jeweils eine Schlitzbreite von 1 mm, was in einer nahezu vernachlässigbar kleinen Breite der Chopperöffnungsfunktionen von $32 \mu\text{s}$ bzw. $23 \mu\text{s}$ resultiert. Für den Strontiumstrahl musste, da dieser von geringerer Intensität ist, eine Chopperscheibe mit einer Schlitzbreite von 5 mm gewählt werden. Die daraus resultierende Breite der Chopperöffnungsfunktion von $110 \mu\text{s}$ dominiert die Flugzeitverteilung völlig, so dass kaum Aussagen über die Strahltemperatur des Strontiumstrahls gemacht werden können.

Die Aufnahme der Messwerte kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

Analog: Das Signal wird von einem Elektrometerverstärker³ verstärkt, von einem Speicheroszilloskop⁴ aufsummiert und via serieller Schnittstelle von einem PC ausgelesen.

Digital: Bei sehr niedrigen Signalen werden die SEV⁵-Pulse des Massenspektrometers von einem schnellen Vorverstärker⁶ verstärkt. Die anschließende Pulsformung geschieht mit einem Timing-Filter-Amplifier⁷ und einem Diskriminator⁸. Das Signal wird anschließend mit einem Vielkanalanalysator[17] aufsummiert und über ein hauseigenes Bussystem von einem PC ausgelesen.

Typische Geschwindigkeiten der Strahlen bewegen sich für den Primärstrahl zwischen 1500 m/s und 3000 m/s , für den Sekundärstrahl zwischen 400 m/s und 1000 m/s .

³BALZERS QME 301

⁴LECROY 9400 [16]

⁵Sekundärelektronen-Vervielfacher

⁶ORTEC Model 462

⁷ORTEC Model 454

⁸ORTEC Model 436

3.6 Lichtnachweis

Zum Sammeln der im Streuzentrum entstehenden Photonen wurde ein Hohlspiegel aus Aluminium in Form eines halben Rotationsellipsoiden mit einem Fokalabstand von 70 mm konstruiert. Die Oberfläche des Spiegels wurde zur Erhöhung des Reflexionsvermögens auf Hochglanz poliert und mit Aluminium bedampft; dazu kam eine Schicht aus Siliziumdioxid, um die Oberfläche, die gelegentlich von Verunreinigungen gesäubert werden muss, vor Verkratzungen zu schützen. In den Rotationsellipsoiden sind Bohrungen eingelassen, welche die Molekularstrahlen durchlassen, so dass das Streuzentrum genau in einem Fokus des Ellipsoiden steht. Im anderen Fokus wird das gesammelte Licht in ein etwa 8 mm durchmessendes Glasfaserbündel eingekoppelt, und durch dieses in eine Sammellinse geleitet. Dort wird das Licht dann durch einen optionalen Interferenzfilter hindurch auf einen Photomultiplier⁹ fokussiert. Die gesamte Anordnung des Lichtnachweises ist dargestellt in Abbildung 3.6.

Die durch die Photonen verursachten Ladungspulse werden durch einen direkt am Multiplier angebrachten schnellen Vorverstärker¹⁰ verstärkt und der Zähl Elektronik zugeführt. Zur Verringerung des Dunkelrauschens des Photomultipliers wird er in einem kommerziellen Kühlgehäuse¹¹ auf einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten.

Die Nachweiseffizienz dieser Anordnung kann abgeschätzt werden, wie in Tabelle 3.4 dargestellt, als etwa ein halbes Prozent. Wesentliche Ursachen für Signalverluste sind hierbei der begrenzte Raumwinkel, den der Sammelspiegel nur einsehen kann, die begrenzte Transmission des Interferenzfilters und die Quanteneffizienz des Photomultipliers.

Bei einem Teil der Messungen wurde das Streulicht durch einen kommerziellen, mit einem Reflexionsgitter betriebenen Monochromator¹² spektroskopiert. Dazu wird das Licht direkt von der Glasfaser in den Monochromator eingekoppelt und dahinter von einer Sammellinse in den Photomultiplier fokussiert. Da das Licht sehr diffus aus dem Faserbündel austritt, ergeben sich hierbei hohe geometrische Verluste. Ausserdem ergibt sich eine Signalverringerng durch die Wellenlängenselektivität des Spektrometers. Das Signal verringert sich in dem Spektrometer etwa um den Faktor 1000. Eine Abhängigkeit der Nachweiseffizienz von der Wellenlänge des zu detektierenden Lichtes besteht hauptsächlich über die Quanteneffizienz des Photomultipliers. Sie beträgt im Bereich um 400 nm etwa 15 %, im Bereich zwischen 600 nm und 700 nm nur etwa 10 %.

⁹RCA 31034

¹⁰ORTEC, Modell 9301

¹¹PRODUCTS FOR RESEARCH, Modell TE-104-RF

¹²MCPHERSON Model 270 0.35 m Focal Length Scanning Monochromator

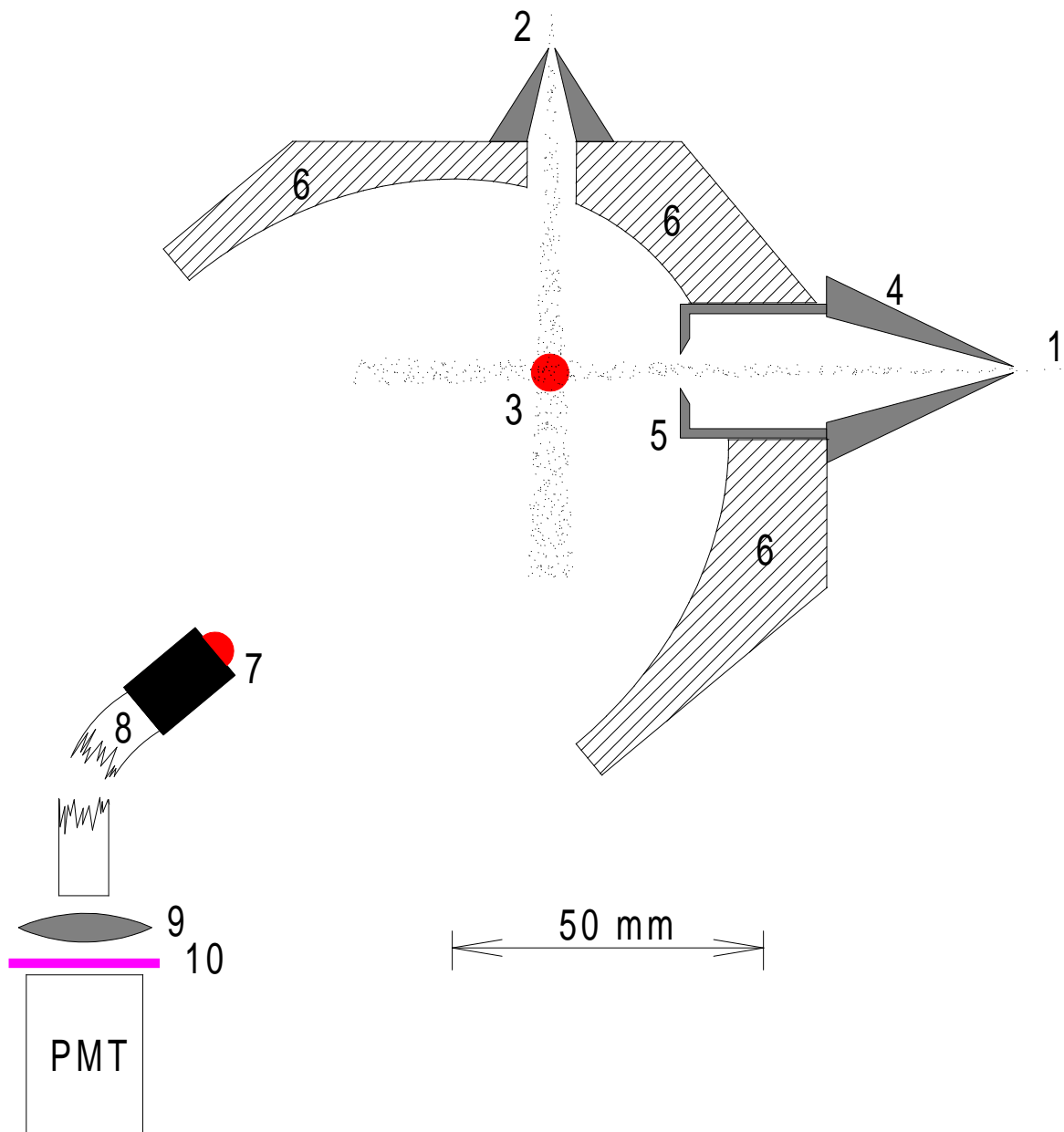


Abbildung 3.6: Sammeloptik zur Detektion der Chemilumineszenz

- | | | | |
|---|---------------|----|------------------|
| 1 | Primärstrahl | 2 | Sekundärstrahl |
| 3 | Erster Focus | 4 | Primärskimmer |
| 5 | Messingblende | 6 | Aluminiumspiegel |
| 7 | Zweiter Focus | 8 | Lichtleiter |
| 9 | Sammellinse | 10 | Filter |

Raumwinkel	50 %
Reflexionsgrad	95 %
Fasereinkopplung	90 %
Faser	90 %
Faserauskopplung	90 %
Sammellinse	80 %
Interferenzfilter	20 %
Photomultiplier	10 %
<hr/>	
Gesamteffizienz mit Filter	0.54 %
<hr/>	
Raumwinkel	50 %
Reflexionsgrad	95 %
Fasereinkopplung	90 %
Faser	90 %
Faserauskopplung	90 %
Sammellinse	80 %
Spektrometerverlust	1 %
Spektrometerspezifität	2 %
Photomultiplier	10 %
<hr/>	
Gesamteffizienz mit Spektrometer	0.00054 %

Tabelle 3.4: Abschätzung der Effizienz der Lichtdetektion durch den Interferenzfilter und durch das Spektrometer

Molekül:	<i>ICl</i>	<i>C(CH₃)₃I</i>
Punktgruppe	$C_{\infty h}$	C_{3v}
Dipolmoment	$p = 1.24$ Debye	$p = 2.14$ Debye
Rotationskonstante	$B = 0.1142$ cm ⁻¹	$A = 0.1507$ cm ⁻¹ $B=C = 0.0525$ cm ⁻¹
Feldstärke	$E = 30$ kV/cm	$E = 30$ kV/cm
Feldstärkeparameter	$\omega = 5.5$	$\omega = 20.7$

Tabelle 3.5: Orientierbarkeit und Eigenschaften des *ICl*-Moleküls nach RADZIG und SMIRNOV [18] und des t-Butyljodid-Moleküls nach WILLIMS und GORDY [19] sowie nach LE FÈVRE [20]

3.7 Brute-Force-Orientierung

Moleküle mit einem permanenten elektronischen Dipolmoment können in starken elektrischen Feldern orientiert werden. Diese Technik der Orientierung wird "brute force" genannt. Dabei gehen bei hinreichend langsamem Ansteigen der Feldstärke die ursprünglich freien Rotatorzustände adiabatisch in oszillierende Zustände über. Der Orientierungsgrad der einzelnen Rotationszustände der Moleküle bei gegebener Feldstärke hängt dabei von dem für das *ICl*- und das *C(CH₃)₃I*- Molekül in Tabelle 3.5 aufgelisteten Feldstärkeparameter $\omega = \frac{p \cdot E}{B}$ ab, wobei p das Dipolmoment, E die Feldstärke und B die Rotationskonstante der Rotation senkrecht zur Symmetrieachse des Moleküls ist. Das Jodchlorid-Molekül ist aufgrund des, verglichen z. B. mit Salzen, eher geringen Dipolmomentes nur sehr schwach orientierbar. Besser liegen die Verhältnisse bei dem t-Butyljodid mit seinem hohen Dipolmoment und seiner niedrigen Rotationskonstanten B .

KARL VON MEYENN [21] berechnete 1970 die Energien der Rotationszustände von zweiatomigen Dipolmolekülen in starken elektrischen Feldern. Notwendig für signifikante Orientierung eines molekularen Dipols sind demnach ein starkes elektrostatisches Feld und ein hinreichend niedriger Rotationszustand, mithin eine hinreichend niedrige Rotationstemperatur. Beide Bedingungen lassen sich in einer Hochvakuumkammer und einem gut relaxierten Molekularstrahl erfüllen. Im Jahre 1990 konnte die "brute-force-technique" erstmals von A. REMSCHEID [22] und H. J. LOESCH [23] in einem Streuexperiment realisiert werden.

Der Aufbau der Feldanordnung ist dargestellt in Abbildung 3.8. Die Spannungen werden erzeugt von zwei kommerziellen Hochspannungs-Netzteilen¹³, die ein positives

¹³FUG HCN-35

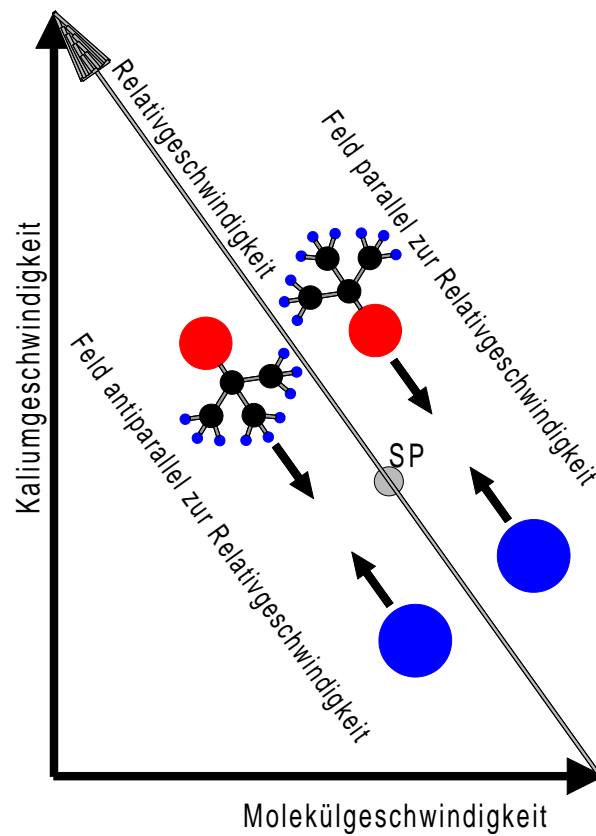


Abbildung 3.7: Ausrichtung des elektrischen Feldes parallel zur Relativgeschwindigkeit

bzw. negatives Potential von jeweils bis zu 35 kV erzeugen können. Die Potentiale werden durch zwei Hochspannungsdurchführungen aus Teflon in das Vakuum und dort weiter auf jeweils zwei über und unter der Streuebene befindliche Elektroden gebracht, um im Streuzentrum ein möglichst hohes, homogenes Feld zu erzeugen. Die Äquipotentiallinien sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Feldrichtung wird entweder parallel oder antiparallel zu der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner eingestellt.

Zur Vermeidung von Überschlügen sind die Elektroden hochglanzpoliert, elysiert¹⁴ und mit Silber bedampft. Mit dieser Anordnung konnten, ohne die Molekularstrahlen, Feldstärken von bis zu 50 kV/cm im Zentrum erreicht werden. Mit eingeschalteten Strahlen können wegen der höheren Dichte im Streuzentrum, und der dadurch erhöhten Wahrscheinlichkeit elektrischer Überschlüge zwischen den Elektroden, nur geringere Feldstärken von bis zu 30 kV/cm erzielt werden.

¹⁴Elektrolytisch poliert in einer H_3PO_4/H_2SO_4 -Lösung

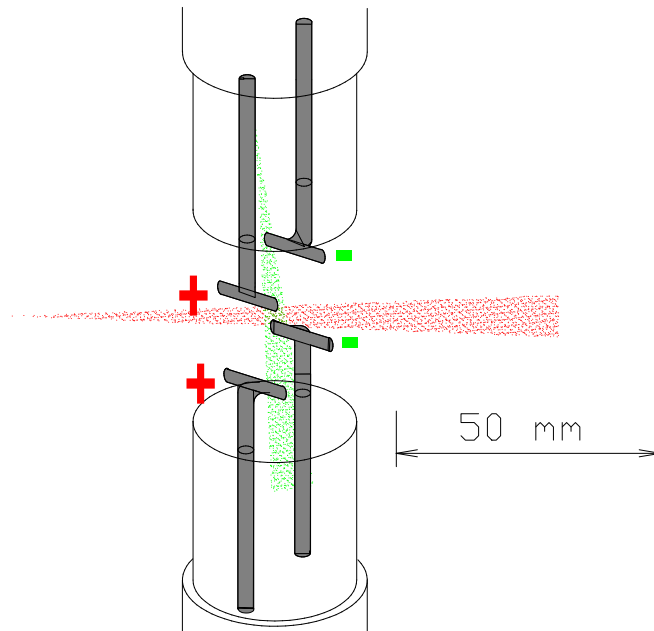


Abbildung 3.8: Aufbau der Feldelektroden zur Orientierung der Dipole

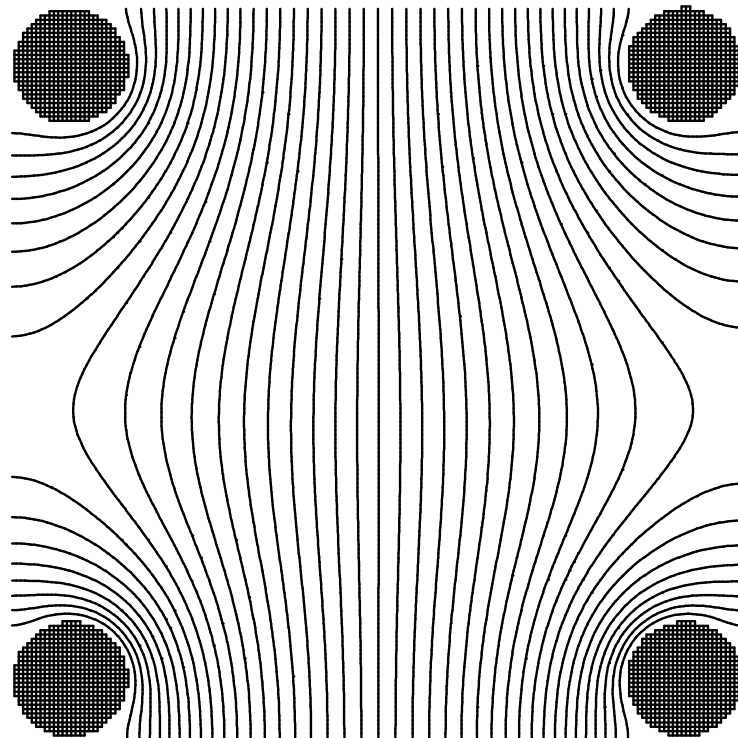


Abbildung 3.9: Äquipotentiallinien in einem Schnitt senkrecht zur Streuebene

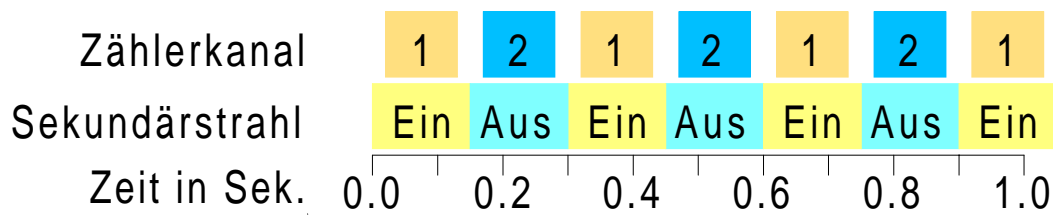


Abbildung 3.10: Der Messzyklus

3.8 Messzyklus

Die wesentlichen Quellen von Schwankungen des Messsignals sind das Dunkelrauschen des Photomultipliers und das Licht des, zumindest bei dem Strontiumexperiment, hell orange leuchtenden Ofens. Zur Minimierung des Dunkelrauschens wird der Photomultiplier auf eine Temperatur von -20°C gekühlt. Zur Minimierung des Ofenlichtes existiert eine schwarz eloxierte Messingblende zwischen Streuzentrum und Skimmer. Trotzdem ist das Rauschen in vielen Fällen von derselben Größenordnung oder sogar größer als das Streusignal. Um das Messsignal von diesen Störungen zu trennen, geht man wie folgt vor:

Der Sekundärstrahl wird mit einer Chopperscheibe moduliert, siehe Abbildung 3.4, und der Zustand des Sekundärstrahls mit einer Lichtschranke aufgenommen. Um eine korrelierte Beeinflussung des Messsignals durch die die Modulation aufnehmende Lichtschranke zu vermeiden, befindet sich der Modulator in der Sekundärkammer zwischen Düse und Skimmer.

Das Lichtschrankensignal wird einem in der hauseigenen elektrotechnischen Werkstatt gebauten, digitalen Lock-In (Dualzähler) als Triggersignal zugeführt. Das Photomultipliersignal wird von einem schnellen Vorverstärker¹⁵ verstärkt. Die Pulsformung geschieht mit einem Timing-Filter-Amplifier¹⁶ und einem Diskriminator¹⁷. Anschließend werden die Pulse, abhängig vom jeweiligen Zustand des Sekundärstrahlmodulators, in eines der beiden Register des Dualzählers gezählt. Das eigentliche Messsignal besteht aus der Differenz beider Register. Der Messzyklus ist dargestellt in Abbildung 3.10.

¹⁵ORTEC Model 364

¹⁶ORTEC Model 454

¹⁷ORTEC Model 436

4 Streuung von Kalium an t-Butyljodid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Streuung von Kalium an t-Butyljodid dargelegt. Zuerst wird, bezugnehmend auf frühere Messungen, die Motivation dieses Experimentes erläutert. Danach werden die Ergebnisse der Messungen der Stoßlumineszenz dargelegt und interpretiert.

4.1 Produktwinkel- und Geschwindigkeitsverteilung

JOCHEN MOELLER streute 1997 mehrere aromatische und aliphatische Jodverbindungen an Kalium [13][24] und nahm mittels eines Oberflächenionisationsdetektors Flugzeit- und Winkelverteilungen der Produkte auf. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte in sogenannten Konturkarten. Dabei repräsentiert die Zeichenebene die Produktgeschwindigkeit in der Streuebene. Der Mittelpunkt des Diagramms entspricht einem Stillstehen im Massenschwerpunktsystem, und ein Punkt direkt über dem Mittelpunkt beispielsweise einer Vorwärtstreuung, also einer Streuung in Richtung der Kaliumgeschwindigkeit. Abbildung 4.1 zeigt das Ergebnis einer Messung für die Streuung von Kalium an t-Butyljodid. Dargestellt ist der doppelt differenzielle Streuquerschnitt $J(\vartheta, u)$. Die eingezeichneten Linien sind Höhenlinien gleicher Intensität bei Normierung des Maximums auf 1.

Aufgrund des Detektionsprinzips ist in dieser Messung das reaktive Produkt Kaliumjodid nicht unterscheidbar von eventuell inelastisch gestreutem Kalium. Elastisch gestreutes Kalium ist aus der Konturkarte bereits herausgerechnet. Das Gros der gestreuten Teilchen ließ sich mittels des DIPR-Modells¹ als reaktiv erzeugtes Kaliumjodid identifizieren. Der nach dem Stoß in der Nähe des Massenschwerpunktes verbleibende, nur leicht vorwärts gestreute Streuanteil konnte nicht identifiziert werden. Da der Stoß bei einer kinetischen Energie von etwa 1.54 eV stattfand, die Pro-

¹Direct Interaction, Product Repulsion

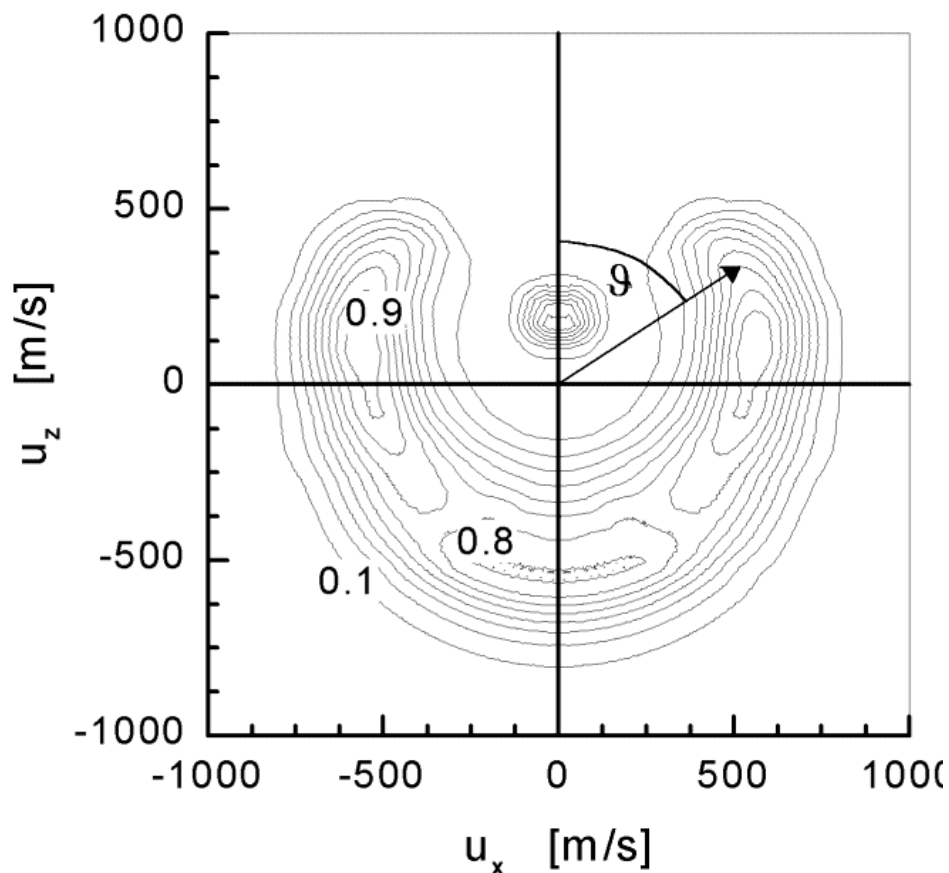
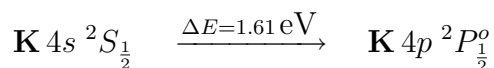


Abbildung 4.1: Konturplot der Streuung von *K* an $C(CH_3)_3I$ von JOCHEN MOELLER[13]

dukte aber mit nur sehr wenig kinetischer Energie aus dem Stoß hervorgehen, muss zur Identifizierung dieser Fraktion nach einem Prozess gesucht werden, der in etwa diesen Energiebetrag verschlingt.

Eine naheliegende Vermutung ist, dass es sich hier um eine Stoßanregung von Kalium handelt, bei der das Valenzelektron aus der *s*- in die *p*-Schale angeregt wird. Diese liegt laut A.A. RADZIG und B.M. SMIRNOV [18] bei 1.61 eV bzw. 768 nm, verbraucht also fast genau den gesuchten Energiebetrag.



Wellenlänge	$\lambda_{max} = 767 \text{ nm}$
Halbwertsbreite	$\Delta\lambda = 23.0 \text{ nm}$
maximale Transmission	$\tau_{max} = 53 \%$
Durchmesser	$\text{Ø}50 \text{ mm}$
Hersteller:	VEB Carl Zeiss Jena

Tabelle 4.1: Daten des Kalium-Interferenzfilters

4.2 Beobachtung der Stoßanregung

Zur Verifizierung oben genannter Vermutung wurden ein Kaliumstrahl und ein t-Butyljodid-Strahl gekreuzt und das dabei im Streuzentrum entstehende Licht, durch einen Interferenzfilter für die Kalium-Resonanzlinie gefiltert, beobachtet. Dessen Daten sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Transmission des Filters ist im Maximum mit $\tau_{max} = 53 \%$ angegeben, das Signal verringerte sich bei Einführung des Filters um den Faktor 2. Damit ist sichergestellt, dass es sich bei dem beobachteten Leuchten wirklich um Photonen der Wellenlänge der Kaliumresonanzlinie handelt, und nicht etwa nur um einen Ausschnitt aus einem Spektrum.

Es wurden Experimente bei verschiedenen Relativgeschwindigkeiten durchgeführt. Dazu wurden beide Reaktandengase mit verschiedenen Edelgasen gemischt. Mittels dieser “seeded-beam-technique“ konnten Überschalldüsenstrahlen mit verschiedenen Geschwindigkeiten erzeugt werden.

Der Kaliumstrahl wurde mit Helium oder Wasserstoff, der t-Butyljodid-Strahl mit verschiedenen Edelgasen geseedet. Es wurde bei Energien zwischen 0.9 eV und 3 eV gemessen. Abbildungen A.5 und A.6 im Anhang zeigen exemplarisch die Flugzeitverteilungen beider Strahlen einer Messung. Abbildung 4.2 zeigt die Entwicklung des integralen Anregungsquerschnittes mit der Stoßenergie zusammen mit den Ergebnissen einer Simulationsrechnung, Tabelle 4.2 die Daten der in diesem Experiment verwendeten Atom- bzw. Molekülstrahlen.

Ein sehr einfaches Modell für das Schwellverhalten von Stoßprozessen, das sogenannte *line-of-centres*-Modell [25], arbeitet mit der Tatsache, dass sich die Stoßgeschwindigkeit V , in Abhängigkeit vom Stoßparameter b , in einen Radialanteil V_r und in einen Tangentialanteil V_t aufteilt. Abbildung 4.3 zeigt die Verhältnisse bei dem Stoß.

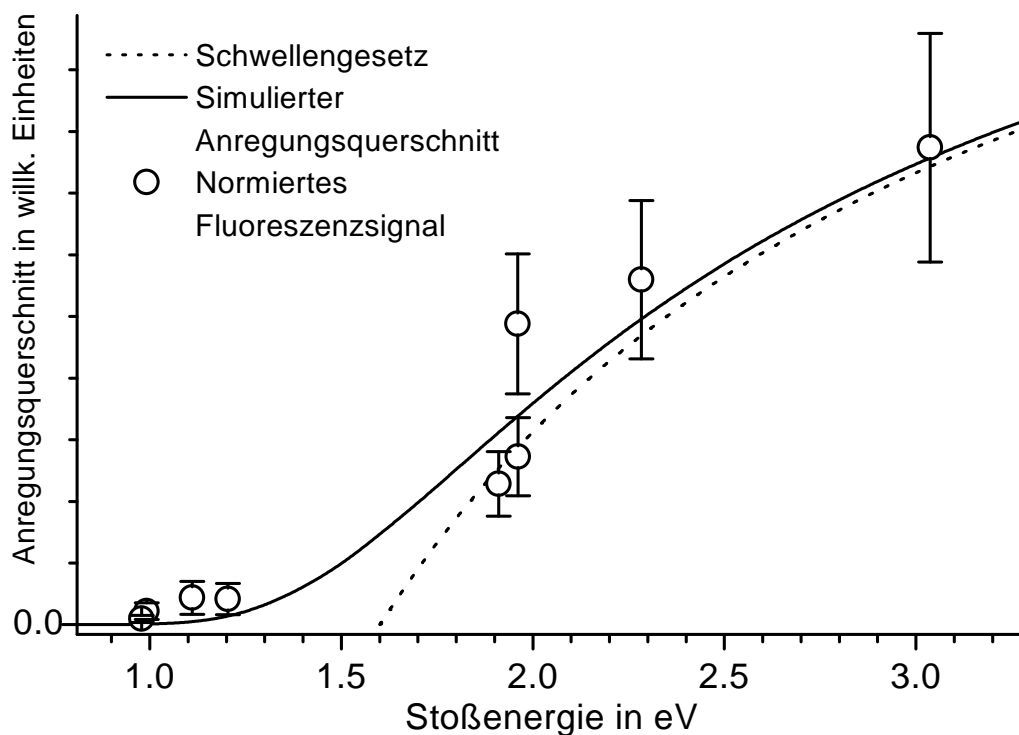


Abbildung 4.2: Korreliertes Fluoreszenzsignal der Streuung von Kalium an *t*-Butyljodid, normiert auf die Strahldichten beider Reaktanden und auf die Relativgeschwindigkeit. Die gestrichelte Linie zeigt eine einfache Simulation nach dem *line-of-centres*-Modell, die durchgezogene Linie zeigt die Faltung dieser Simulation mit der Energiebreite des Stoßprozesses.

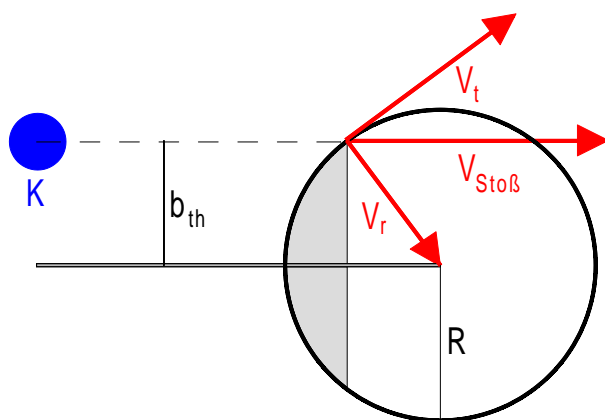


Abbildung 4.3: Aufteilung der Geschwindigkeiten bei der Streuung von K an $C(CH_3)_3I$

V_K	α_K	V_{TBI}	α_{TBI}	V_{Rel}	Δ_{Vrel}	$E_{Stoß}$	Δ_E	σ
4172	677	836	136	4255	691	3.0	1.50	115799
3598	584	819	82	3690	590	2.3	1.15	83726
3021	465	1505	243	3375	525	1.9	0.78	34175
3322	539	810	131	3420	555	2.0	1.00	40757
3348	405	691	112	3419	420	1.9	0.75	73009
2465	338	741	120	2574	359	1.1	0.44	6525
2563	393	778	126	2679	413	1.2	0.56	6221
2362	364	578	94	2432	376	1.0	0.47	3288
2264	349	842	137	2416	375	0.98	0.44	1418

Tabelle 4.2: Strahlraten und Anregungsquerschnitte des Systems $K + IC(CH_3)_3$. Alle Geschwindigkeiten sind in m/s , die Stoßenergien in eV und der Anregungsquerschnitt σ in willkürlichen Einheiten angegeben.

Es wird davon ausgegangen, dass der Prozess stattfindet, sobald der Radialanteil E_r der Stoßenergie die energetische Schwelle E_{th} überschreitet. Die Opazitätsfunktion $O(b)$ ist also gleich Null für $E_r < E_{th}$ und gleich Eins für $E_r > E_{th}$, wenn also die kinetische Energie des Stoßes über der Schwellenenergie liegt und der Stoßparameter b einen kritischen Stoßparameter $b_{th} = \sqrt{R^2(1 - \frac{E_{th}}{E_{Stoß}})}$ unterschreitet. Der Reaktionsquerschnitt σ errechnet sich als

$$\sigma = \int_0^\infty 2\pi b O(b) db = \int_0^{b_{th}} 2\pi b db = \pi R^2 \left(1 - \frac{E_{th}}{E_{Stoß}}\right) \text{ für } E_{Stoß} > E_{th} \quad (4.1)$$

Die gebrochene Kurve in Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis einer solchen Abschätzung für eine Schwelle von 1.6 eV, die durchgezogene Kurve die Faltung dieser mit der Energieverteilung des Experimentes. Die Simulation zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit dem Experiment.

Bei Streuexperimenten, bei denen eine Stoßanregung von Kalium auftritt, liegt oft der Verdacht nahe, dass es sich bei dem beobachteten Lichtsignal um Stöße von Kalium mit Stickstoffverunreinigungen handelt, da dieser Prozess einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt besitzt. Dies kann hier ausgeschlossen werden, da bei den vorhandenen Strahlgeschwindigkeiten der Anregungsprozess bei einer Stoßenergie zwischen Kaliumatomen und Stickstoffmolekülen von bereits 0.8 eV einsetzen würde, also weit unter der benötigten Energie von 1.6 eV.

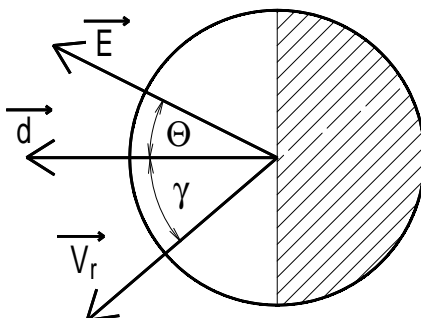


Abbildung 4.4: Painted-Sphere-Modell und für die Orientierung relevante Winkel am Molekül

4.3 Orientierung des *t*-Butyljodids und sterische Effekte

Durch das Anlegen eines starken elektrostatischen Feldes kann das Dipolmoment eines Moleküls und mithin die molekulare Achse relativ zur Feldrichtung orientiert werden. Mittels dieser "brute-force"-Technik ist es also möglich, das Molekül hinsichtlich der Stoßrichtung bzw. der Relativgeschwindigkeit zu seinem Stoßpartner zu orientieren. Bei einer Abhängigkeit des Streuquerschnitts σ von dem Winkel γ zwischen dem elektrischen Dipolmoment \vec{d} des Moleküls und der Relativgeschwindigkeit \vec{V}_r ist dann die Streurrate abhängig von Betrag und Richtung des angelegten elektrostatischen Feldes \vec{E} .

Die Abhängigkeit des Streuquerschnittes von γ lässt sich in erster Näherung durch ein "Painted Sphere"-Modell beschreiben. Dabei wird das Molekül, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, als eine Kugel betrachtet, bei der ein Stoß auf die eine Hemisphäre immer zur Reaktion führt, einer auf die andere niemals. Der Reaktionsquerschnitt ergibt sich in diesem Modell als

$$\sigma(\gamma) = \frac{1}{2}\sigma_0(1 + \cos(\gamma)) \quad (4.2)$$

Die Achsenverteilung $A(\cos(\theta))$ des Dipolmomentes relativ zur Richtung des elektrischen Feldes der Moleküle lässt sich wie in der Diplomarbeit von ANDREAS REMSCHEID [22] beschrieben berechnen. Für kleine Orientierungen kann die Achsenverteilung in linearer Näherung beschrieben werden als

$$A(\cos(\theta)) = \frac{1}{2} + A_0 \cos(\theta) \quad (4.3)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen dem Dipolmoment des Moleküls und der Richtung des elektrischen Feldes. Nach J.C. LOISON ET. AL. [26] lässt sich der Erwartungswert des Orientierungswinkels abschätzen als:

$$\langle \cos(\theta) \rangle \approx \frac{dE}{3kT_{rot}} \quad (4.4)$$

Hierbei wird eine thermische Verteilung der Rotationszustände angenommen. Wegen $A_0 = \frac{3}{2} \langle \cos(\theta) \rangle$ gilt für kleine Orientierungen:

$$A(\cos(\theta)) \approx \frac{1}{2} + \frac{dE}{2kT_{rot}} \cos(\theta) \quad (4.5)$$

Die Signalintensität des Stoßes ist proportional zu dem Integral des Produktes der Achsenverteilung mit dem winkelspezifischen Querschnitt, integriert über die gesamte Achsenverteilung des Moleküls hinsichtlich der Relativgeschwindigkeit:

$$I = \int_{-1}^1 A(\cos(\theta)) \sigma(\cos(\gamma)) d \cos(\gamma) \quad (4.6)$$

In diesem Experiment wird das elektrische Feld abwechselnd parallel zur Relativgeschwindigkeit angelegt, d.h. $\theta = \gamma$, und antiparallel angelegt, d.h. $\theta = -\gamma$. Es ergeben sich jeweils die Signalintensitäten

$$I_{\pm} = \int_{-1}^1 A(\cos(\pm\gamma)) \sigma(\cos(\gamma)) d \cos(\gamma) \quad (4.7)$$

Der sterische Effekt berechnet sich aus den beiden gemessenen Intensitäten I_+ und I_- als

$$S = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (4.8)$$

Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse der Messungen des sterischen Effektes bei diesem System, Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse und die aus den Strahltemperaturen nach dieser Modellvorstellung abgeschätzten sterischen Effekte. Mit sinkender Strahltemperatur steigen die sterischen Effekte stark an. Die gemessenen Effekte liegen

4 Streuung von Kalium an *t*-Butyljodid

$E_{Sto\beta}$	Seedgas	S	ΔS	T_{rot}	S_{th}
1.01 eV	200mbar Neon	-0.01386	0.03192 17	13.5	0.038
0.90 eV	1700mbar Neon	0.12304	0.29334 22	10.2	0.051
1.09 eV	1300mbar Neon	0.19018	0.11275 18	5.0	0.104

Tabelle 4.3: Sterische Effekte der Kalium-Stoßanregung bei einer elektrischen Feldstärke von 30kV/cm. Hierbei ist $E_{Sto\beta}$ die mittlere Stoßenergie in eV, S der gemessene sterische Effekt, ΔS die Standardabweichung des sterischen Effektes, T_{rot} die Rotationstemperatur des Strahls in Kelvin, die durch die nach Gleichung 3.3 abgeschätzte Translationstemperatur angenähert wird, und S_{th} der aus der Strahltemperatur abgeschätzte sterische Effekt. Die mittlere Stoßenergie ist niedriger als die Schwelle der Reaktion; es reagieren also nur die höherenergetischen Randbereiche der Energieverteilung.

deutlich über den abgeschätzten. Abbildung 4.6 zeigt die Abhängigkeit des sterischen Effektes von der Strahltemperatur. Ein sterischer Effekt von, wie gemessen, fast 20% wäre demnach erst bei einer Strahltemperatur von 2 K zu erwarten. Abbildung 4.7 zeigt die Achsenverteilung des Moleküls bei dieser Temperatur. Der hohe gemessene sterische Effekt ist ein Indiz dafür, dass der Prozess der Stoßanregung des Kaliums bevorzugt bei niedrigen Rotationszuständen auftritt, so dass die effektive Rotationstemperatur deutlich niedriger ist als die tatsächlich im Strahl vorhandene.

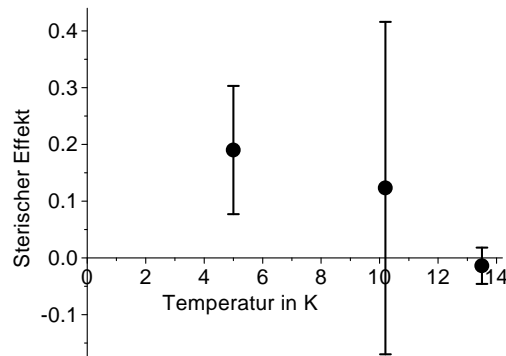


Abbildung 4.5: Sterische Effekte der Kalium-Stoßanregung bei einer elektrischen Feldstärke von 30kV/cm

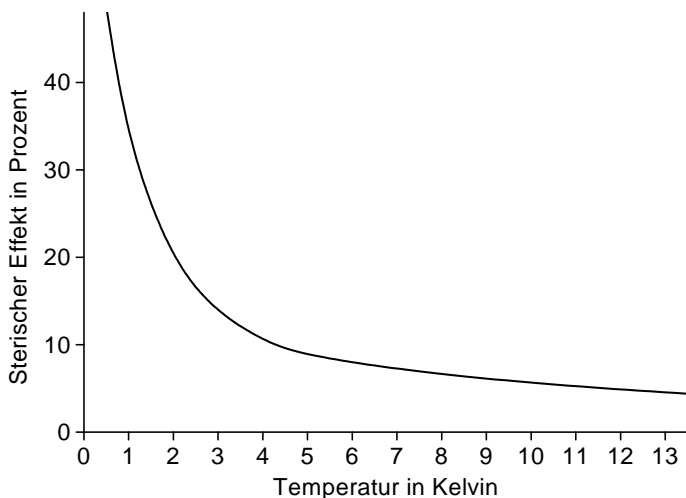


Abbildung 4.6: Errechneter sterischer Effekt des Systems in Abhängigkeit von der Strahltemperatur bei einer elektrischen Feldstärke von 30kV/cm

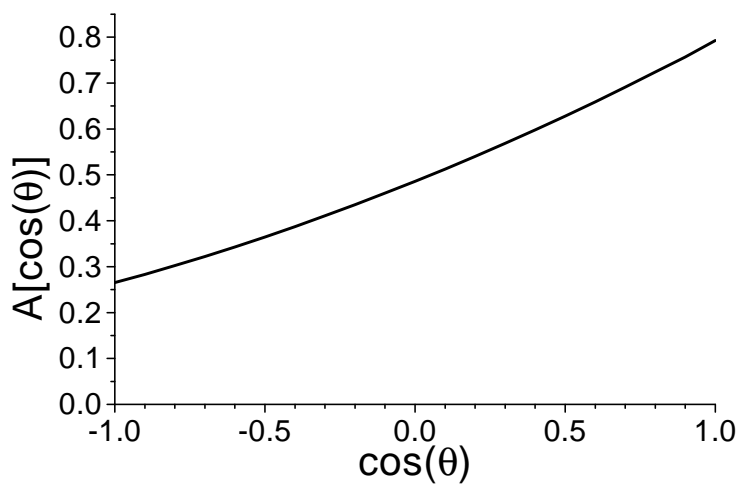


Abbildung 4.7: Achsenverteilung des *t*-Butyljodids bei einer Rotationstemperatur von 2 K bei einer elektrischen Feldstärke von 30kV/cm

4.4 Interpretation der Messungen

Der in Kapitel 4.3 gezeigte sterische Effekt ist ein starkes Indiz dafür, dass bei der Stoßanregung des Kaliums diejenige Annäherungsgeometrie bevorzugt ist, bei der das Kalium auf das Jodende des Moleküls trifft.

Das Jodatome hat mit 2.66 eine höhere Elektronegativität als das mit ihm verbundene Kohlenstoffatom mit 2.55, weshalb sich die Bindungselektronen tendenziell eher bei dem Jod als bei dem Kohlenstoff aufhalten. Das Kalium sieht sich bei Annäherung an die Jodseite des Moleküls also zunächst einer Elektronenkonfiguration mit gesättigten Molekülorbitalen gegenüber. Es existieren keine Bindungorbitale; die Annäherungspotentiale sowohl des Grundzustands als auch des angeregten Kaliums verlaufen, wie in Abbildung 4.8 dargestellt, im wesentlichen flach, bis die Abstoßung der Kerne untereinander einsetzt. Diese beiden nichtbindenden Potentialkurven werden geschnitten von einer Potentialkurve, die die anziehende Wechselwirkung von K^+ mit einem $C(CH_3)_3I^-$ -Ion darstellt.

Nach der Nichtkreuzungsregel sind die Kreuzungen der Potentiallinien bei der hier gegebenen geeigneten Geometrie der Molekülorbitale vermieden, das heißt, die Kurven schneiden sich nicht, sondern gehen an der Kreuzung ineinander über. Dies kann klassisch interpretiert werden als der Sprung eines Elektrons an der vermiedenen Kreuzung vom Kalium zum Molekül.

Bei Annäherung an die vermiedene Kreuzung mit nichtverschwindender Geschwindigkeit existiert eine Wahrscheinlichkeit für den Sprung über die eigentlich vermiedene Kreuzung, die nach Landau und Zener [27] abgeschätzt werden kann als

$$P = e^{-\pi^2\xi} \text{ mit } \xi = \frac{R_c^2|\Delta E_c|^2}{e^2hv} \quad (4.9)$$

wobei R_c den Abstand der Kerne an der vermiedenen Kreuzung, ΔE_c die Energielücke und v die Radialkomponente der Annäherungsgeschwindigkeit symbolisiert.

Wenn nun ein Kaliumatom auf ein *t*-Butyljodid-Molekül stößt können folgende Prozesse stattfinden:

Mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - P_1)$ wechselt das System von Zweig *a* auf den ionischen Zweig *e*. JOCHEN MOELLER [13] vermutete, dass diese Systeme dann reagieren und Kaliumjodid bilden. Mit der Wahrscheinlichkeit von P_1 geht das System von Zweig *a* aber auch in den Zweig *f* über, wird dort an dem repulsiven Potential reflektiert bzw. die Moleküle fliegen aneinander vorbei, und läuft mit der Wahrscheinlichkeit P_1 auf dem kovalenten Zweig *a* aus. Dieser Prozess kann dann als nichtreaktiver

und elektronisch elastischer Stoß interpretiert werden.

Mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - P_1)$ kann das System aber auf Zweig d gelangen, und verlässt die Stoßzone mit der Wahrscheinlichkeit $(1 - P_2)$, wie hier beobachtet, in einem Zustand mit angeregtem Kalium. Abbildung 4.9 zeigt eine Flugbahn des Kaliumatoms bei als fest im Raum stehend angenommenem t-Butyljodid.

Die Bahn des auf das t-Butyljodid-Molekül zuffliegenden Kaliumatoms schneidet zunächst die Kugelfläche um das Molekül mit dem Radius R_{c1} , bei dem der Elektronensprung aus dem Grundzustand des Kaliums stattfinden kann. Ein Teil der Atome wird an dieser Kreuzung C_{1a} nicht dem adiabatischen Potential folgen, sondern den Landau-Zener-Übergang durchlaufen. Bei diesen Systemen kann der Elektronensprung dann bei C_{1b} stattfinden. Zwischen C_{1b} und C_2 wird das ionisierte Kaliumatom durch das Coulombpotential abgebremst. Wenn das Kaliumion genug kinetische Energie besitzt um trotz dieses Gegenfeldes die vermiedene Kreuzung C_2 zu erreichen, so findet wieder ein Elektronensprung statt. Diesmal springt das Elektron von dem Molekül in das $3d$ -Orbital des Kaliumatoms. Das elektronisch angeregte Kaliumatom verlässt ohne weitere Wechselwirkung den Bereich des Moleküls und fällt unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurück.

Diese Modellvorstellung erklärt nicht nur das Auftreten von Photonen der Kaliumresonanzlinie bei diesem Stoß, das Einsetzen des Prozesses ohne Schwelle sobald er energetisch möglich ist und den sterischen Effekt, wenn man annimmt dass die Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{1,2}$ mit dem Winkel γ variieren, sondern auch, dass die so angeregten Kaliumatome vorwärts gestreut werden.

Weitere genauere Messungen der Produktwinkel- und Geschwindigkeitsverteilungen, die belegen können, dass es sich bei dem von JOCHEN MOELLER gefundenen Peak wirklich um Stoßionisation von Kalium handelt, sind derzeit in unserem Labor durch HASAN ATALAN in Arbeit [28].

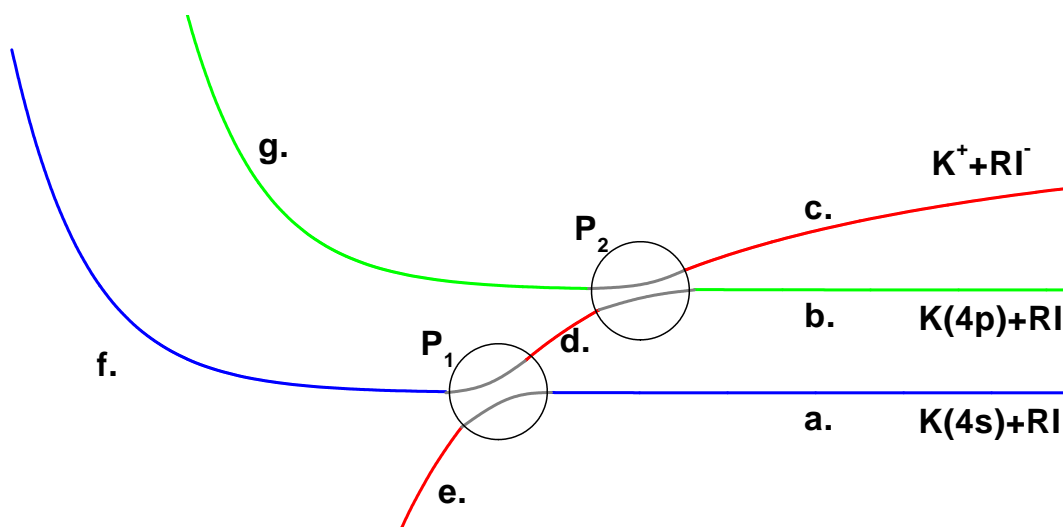


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Potentiale bei Annäherung des Kaliums an das *t*-Butyljodid. Die beiden Kreise markieren die vermiedenen Kreuzungen.

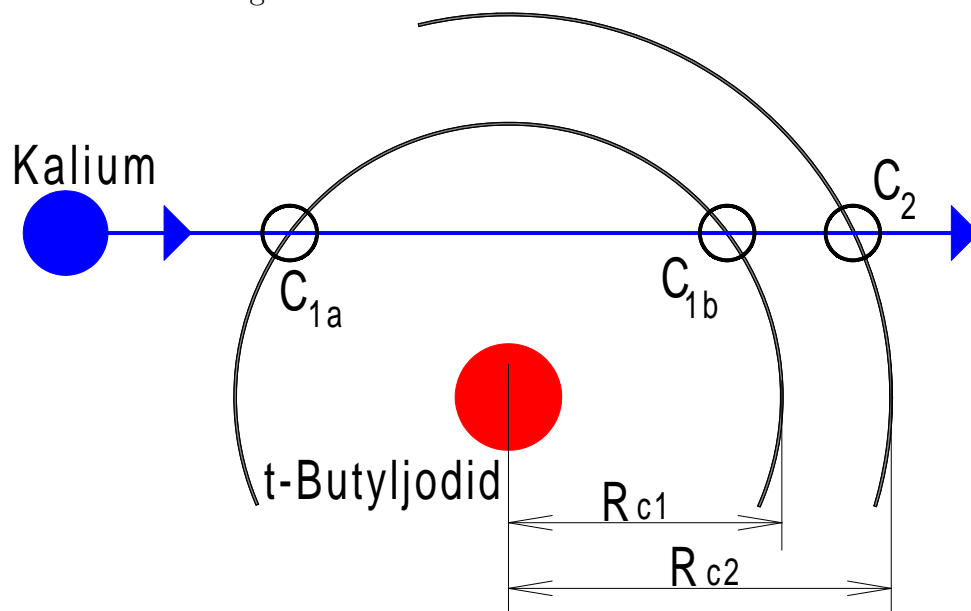


Abbildung 4.9: Flugbahn des Kaliumatoms bei als fest im Raum stehend angenommenem *t*-Butyljodid

5 Die Zustände des SrCl

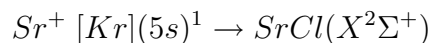
Bei der Streuung von Strontium an Jodchlorid kommt es unter Anderem zur Bildung von Strontiumchlorid. Um die aufgenommenen Spektren interpretieren zu können wird an dieser Stelle deshalb zunächst das Strontiumchloridmolekül hinsichtlich seiner elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Struktur betrachtet. Das Spektrum des ebenfalls zu beachtenden Strontiumjodidmoleküls ist ähnlich.

5.1 Elektronenkonfiguration

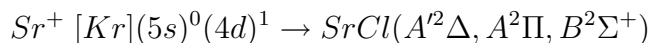
Die Molekülorbitale des *SrCl* lassen sich in erster Näherung als Superposition einzelner Atomorbitale konstruieren. Dabei entspricht die Elektronenkonfiguration des Chlors $[Ne](3s)^2(3p)^5$; die Elektronenkonfiguration des Strontiums $[Kr](5s)^2$. Das Molekül ist allerdings ionisch gebunden, d. h., ein Elektron ist vom Strontium auf das Chloratom übergesprungen.

In dieser Basis entspricht die Orbitalstruktur des Halogens mit seiner voll aufgefüllten $[Ne]3s^23p^6$ -Schale der Edelgaskonfiguration des Argons. Die experimentell interessante elektronische Struktur des Moleküls wird im wesentlichen durch das verbleibende "Leuchtelektron" des Strontium-Ions Sr^+ bestimmt, das sich im Feld zwischen dem $[Kr]$ -Rumpf des Strontiumatoms und dem Chloridion befindet. Die Molekülorbitale dieses Elektrons entsprechen in nullter Näherung den Orbitalen des freien Strontiumions mit den entsprechenden Symmetrietransformationseigenschaften; ihre Energie wird aber durch den Starkeffekt merklich verändert.

Der elektronische Grundzustand des Strontiumchlorids korreliert mit dem Grundzustand des Strontiumions:



Die niederen Anregungszustände des Moleküls korrelieren mit dem angeregten $4d$ -Zustand des Strontiumions.



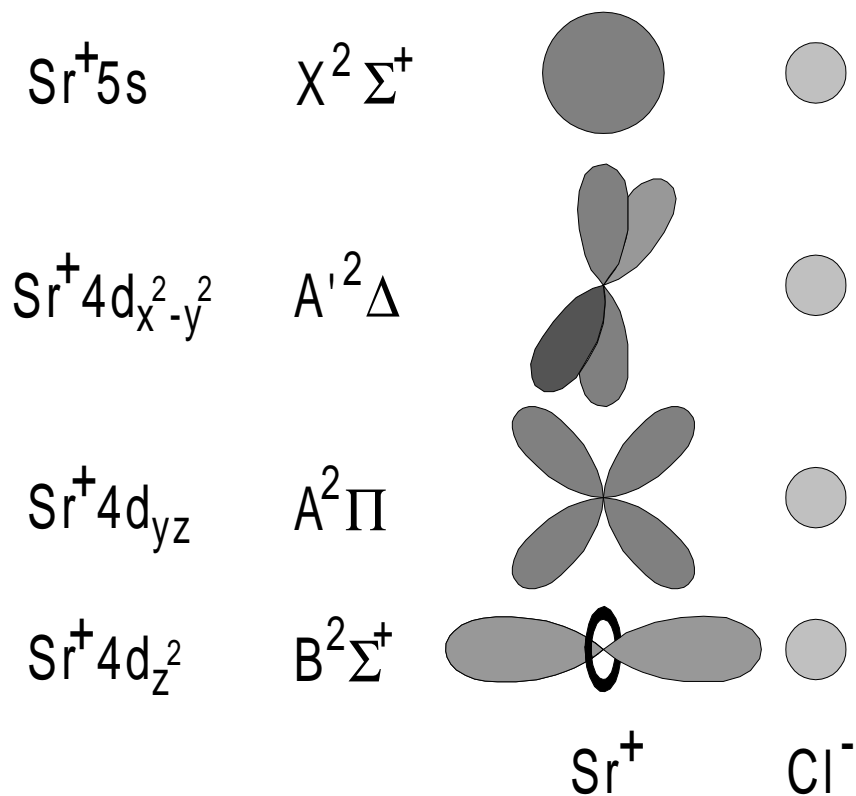


Abbildung 5.1: Orbitalstruktur des Strontiumchlorids, gewonnen aus einer Überlagerung der Ionenorbitale

Der $A'^2\Delta$ -Zustand ist nicht beobachtet worden. Der $A^2\Pi$ -Zustand besitzt einen elektronischen Bahndrehimpuls von $\Lambda = 1$, der mit dem Spin des Elektrons koppelt zu $\Omega = 3/2, 1/2$, und spaltet so in die Feinstruktur-niveaus $A^2\Pi_{3/2}$ und $A^2\Pi_{1/2}$ auf. Abbildung 5.1 stellt die verschiedenen Molekülorbitale schematisch dar.

Die Orbitale des Leuchtelektrons sind allesamt nichtbindend und haben daher auf den Charakter der Bindung nur sehr wenig Einfluss. Deshalb unterscheiden sich die Molekülkonstanten R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ und B_e nur minimal für die verschiedenen elektronischen Zustände.

Diese Konstruktion der Molekülorbitale erklärt auch, warum, wie in der Einleitung beschrieben, bei Alkali-Halogen-Reaktionen keine Chemilumineszenz auftritt: das für diese elektronischen Zustände notwendige zweite Valenzelektron ist dort nicht vorhanden. Ein aus einem Alkalimetall und einem Halogen gebildetes Salz besitzt eine abgeschlossene Schale, weshalb die Anregungszustände sehr hohe Energien besitzen und durch Reaktionen bei thermisch zugänglichen Stoßgeschwindigkeiten in der Regel nicht bevölkert werden können.

Zustand	Lebensdauer
<i>SrCl</i> $A^2\Pi_{1/2}$	30.4 ns
<i>SrCl</i> $A^2\Pi_{3/2}$	31.3 ns
<i>SrCl</i> $B^2\Sigma^+$	38.8 ns
<i>SrI</i> $A^2\Pi_{1/2}$	41.9 ns
<i>SrI</i> $A^2\Pi_{3/2}$	43.3 ns
<i>SrI</i> $B^2\Sigma^+$	46.0 ns

Tabelle 5.1: Zeitkonstanten von *SrCl** und *SrI** nach [29]

5.2 Übergänge

Die im Streuzentrum reaktiv entstehenden elektronisch angeregten Moleküle fallen mit den in Tabelle 5.1 verzeichneten Zeitkonstanten zurück in den Grundzustand $X^2\Sigma^+$. Die angeregten Moleküle legen bei einer mittleren Geschwindigkeit von 2000 m/s weniger als 0.1 mm zurück, bis sie ein Photon emittieren und in den Grundzustand übergehen. Der Raumbereich, in dem die Photonen von dem Ellipsoidspiegel aufgesammelt werden, besitzt einen Durchmesser von etwa 10 mm, und ist wesentlich größer als die mittlere von den angeregten Molekülen zurückgelegte Strecke. Es ist somit sichergestellt, dass nahezu sämtliche im Streuzentrum entstehenden elektronisch angeregten Moleküle innerhalb des Nachweisvolumens in den Grundzustand übergehen und ein Photon emittieren, welches von dem Photomultiplier nachgewiesen werden kann.

Jedes im Streuzentrum entstehende angeregte Molekül entsteht in einem spezifischen elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zustand $|(A, B), \nu, j \rangle$. Bei der Emission des Chemilumineszenz-Photons wechselt das Molekül in den elektronischen Grundzustand und in verschiedene Vibrations- und Rotationszustände $|X, \nu', j' \rangle$. Für die Vibration wird das Verzweigungsverhältnis durch die Franck-Condon-Faktoren $q_{\nu\nu'}$ und für die Rotation durch die Hönl-London-Faktoren $S_{j,j'}$ gegeben, welche sich aus den Wellenfunktionen der Zustände errechnen:

$$q_{\nu\nu'} = | \langle \psi'_{Vib} | \psi_{Vib} \rangle |^2 \quad (5.1)$$

und

$$S_{j,j'} = \sum_{AZ} \sum_{EZ} | \langle \psi'_{Rot} | \psi_{Rot} \rangle |^2 \quad (5.2)$$

Wobei die Summationen jeweils über die magnetischen Unterzustände des Anfangs- und des Endzustandes laufen.

Die Kenntnis der Franck-Condon-Faktoren und der Hönl-London-Faktoren ist Voraussetzung für die Interpretation des Chemilumineszenzspektrums, weshalb sie in den folgenden Unterkapiteln eingehender behandelt werden.

Die Anzahl I der bei dem Übergang von Molekülen des angeregten Zustandes $|(A, B), \nu, j \rangle$ in den Grundzustand $|X, \nu', j' \rangle$ emittierten Photonen pro Zeit ergibt sich als:

$$I_{(A,B),\nu,j,\nu',j'} = \dot{N} P_{(A,B),\nu,j} q_{\nu\nu'} S_{j,j'} \quad (5.3)$$

Dabei ist \dot{N} die Entstehungsrate angeregter Moleküle im Streuzentrum und $P_{(A,B),\nu,j}$ die Verteilungsfunktion der einzelnen elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zustände. Das Emissionsspektrum des Übergangs $|(A, B), \nu, j \rangle \rightarrow |X, \nu', j' \rangle$ besteht aus diskreten Linien. Da das Spektrometer nur ein begrenztes Auflösungsvermögen besitzt ergibt sich das gemessene Spektrum aus einer Faltung des diskreten Emissionsspektrums mit der Auflösungsfunktion $A_{S\lambda,\lambda'}$ des Spektrometers:

$$I_{Sp} = I_{(A,B),\nu,j,\nu',j'} \times A_{S\lambda,\lambda'} \quad (5.4)$$

Dabei ist λ' die Wellenlänge, auf der der jeweilige Prozess emittiert, und λ die eingestellte Wellenlänge des Spektrometers. Die Zählrate des Photomultipliers bei einer Wellenlänge des Spektrometers ergibt sich als Summe dieser Teilsignale, summiert über alle Ausgangs- und Endzustände, multipliziert mit der Effizienz W_{Ph} des Photonennachweises:

$$\begin{aligned} Z(\lambda) &= W_{Ph} \sum_{(A,B),\nu,j,\nu',j'} [I_{(A,B),\nu,j,\nu',j'} \times A_{S\lambda,\lambda'}] \\ &= W_{Ph} \dot{N} \sum_{(A,B),\nu,j,\nu',j'} [P_{(A,B),\nu,j} q_{\nu\nu'} S_{j,j'} \times A_{S\lambda,\lambda'}] \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Nachweiseffizienz W_{Ph} ist über den relevanten Wellenlängenbereich näherungsweise konstant, die Franck-Condon-Faktoren $q_{\nu\nu'}$, die Hönl-London-Faktoren $S_{j,j'}$ und die Auflösungsfunktion $A_{S\lambda,\lambda'}$ sind bekannt und die Reaktionsrate \dot{N} ist für jede einzelne Messung eine Konstante. Durch eine Simulationsrechnung nach Gleichung 5.5 kann somit aus den Messwerten $Z(\lambda)$ auf die Zustandsverteilung $P_{(A,B),\nu,j}$ der Produktmoleküle geschlossen werden.

	D_e in cm^{-1}	r_e in Å	ω_e in cm^{-1}	$\omega_e x_e$ in cm^{-1}
$B^2\Sigma^+$	17342.2	2.556	307.056	1.0156
$A^2\Pi_{3/2}$	17952.4	2.558	309.625	0.99622
$A^2\Pi_{1/2}$	18246.6	2.558	309.625	0.99622
$X^2\Sigma^+$	33065	2.576	302.448	0.9502

Tabelle 5.2: Molekülkonstanten des $SrCl$ -Moleküls

5.3 Vibration

Eine realistische Näherung zur Beschreibung der Vibrationspotentiale zweiatomiger Moleküle, die in dieser Arbeit zur Interpretation der hier gemessenen Spektren verwendet wird, bietet das sogenannte Morsepotential:

$$V = D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2 \quad (5.6)$$

Dabei ist D_e die Tiefe des Potentialtopfes, r_e der Gleichgewichtsabstand, $\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h}}$ ein Maß für die Breite des Oszillatorpotentials in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes und $\mu = \frac{m_{Sr} m_{Cl}}{m_{Sr} + m_{Cl}}$ die reduzierte Masse. Die Energien der Vibrationszustände ergeben sich als:

$$E_\nu = hc [\omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2] \quad (5.7)$$

Die Molekülkonstanten des Strontiumchlorids und des Strontiumjodids, aufgelistet in den Tabellen 5.2 und 5.3, wurden entnommen aus dem Werk von G.HERZBERG und anderen [30, 18, 31, 32, 33]. Für die A -Zustände musste dabei mangels Literaturwerten der Gleichgewichtsabstand aus der Rotationskonstanten abgeschätzt werden. Eine Änderung des Beitrags der Elektronen zum Gesamtträgheitsmoment wurde hierbei vernachlässigt. Diese Näherung wird benutzt zur Berechnung der Vibrationswellenfunktionen und der Franck-Condon-Faktoren. Abbildung 5.2 zeigt die Morsepotentiale der beteiligten Zustände des $SrCl$. Abbildung 5.3 stellt die Vibrationsübergänge dar und beschränkt sich dabei der Übersichtlichkeit halber auf Zweige mit $|\Delta\nu| \leq 1$.

5 Die Zustände des $SrCl$

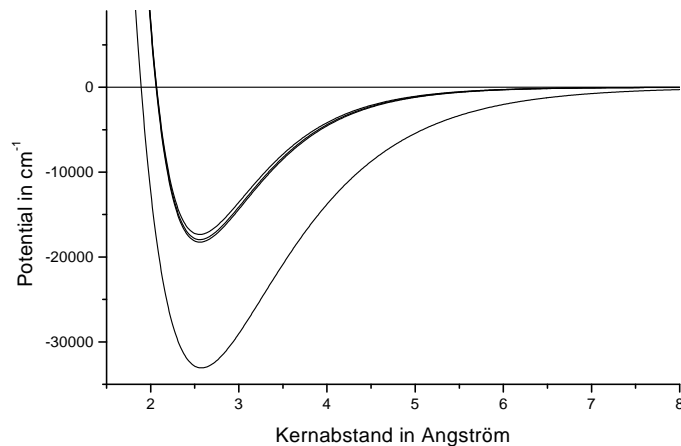


Abbildung 5.2: Die Vibrationspotentiale der relevanten $SrCl$ -Molekülzustände X , B , $A_{1/2}$ und $A_{3/2}$

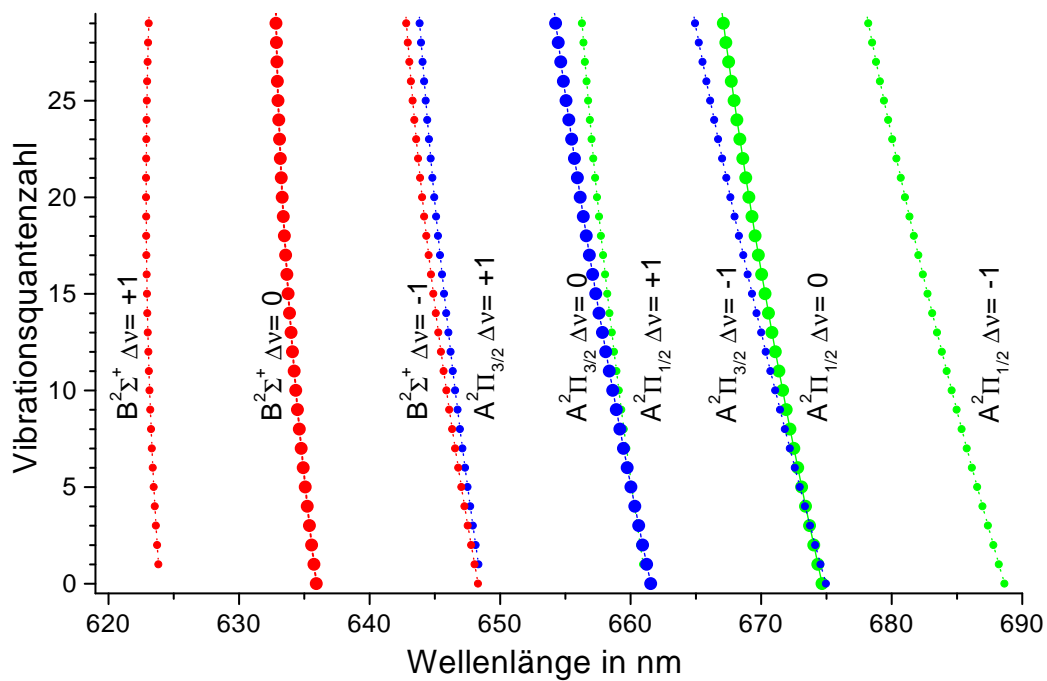
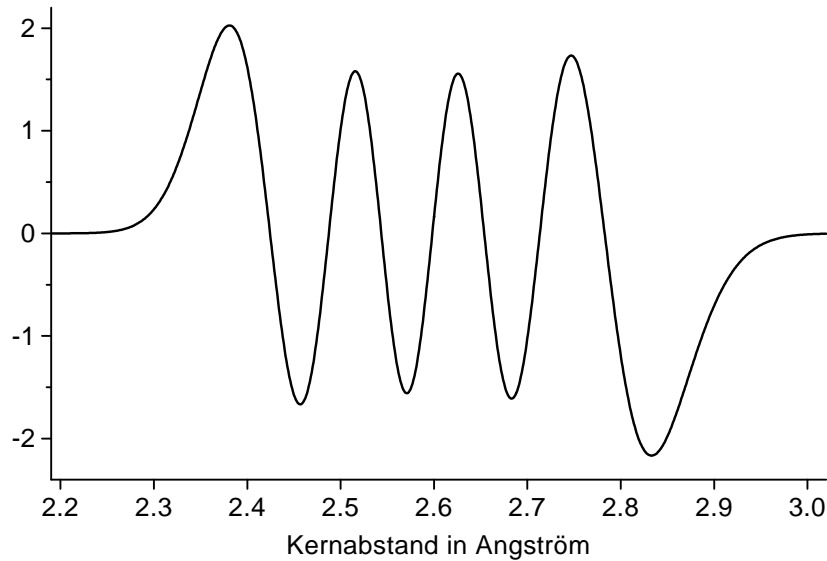


Abbildung 5.3: Die Vibrationsübergänge $A, B \rightarrow X$ von $SrCl$

	D_e in cm^{-1}	ω_e in cm^{-1}	$\omega_e x_e$ in cm^{-1}
$B^2\Sigma^+$	7931.5	182.2	0.37
$A^2\Pi_{3/2}$	7998.6	179.5	0.32
$A^2\Pi_{1/2}$	8324.7	182.3	0.54
$X^2\Sigma^+$	22747.4	174.1	0.35

Tabelle 5.3: Molekülkonstanten des SrI -MolekülsAbbildung 5.4: Beispiel einer Vibrationswellenfunktion für $\nu = 7$ des $SrCl$ -Grundzustandes

Die Wellenfunktionen ergeben sich als numerische Lösungen der Schrödingergleichung:

$$\left[\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(r) \right] \Psi = E\Psi \quad \text{mit} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2(r) dr = 1 \quad (5.8)$$

Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel einer so errechneten und konstruierten Vibrationswellenfunktion. Die Franck-Condon-Faktoren für zwei Vibrationswellenfunktionen

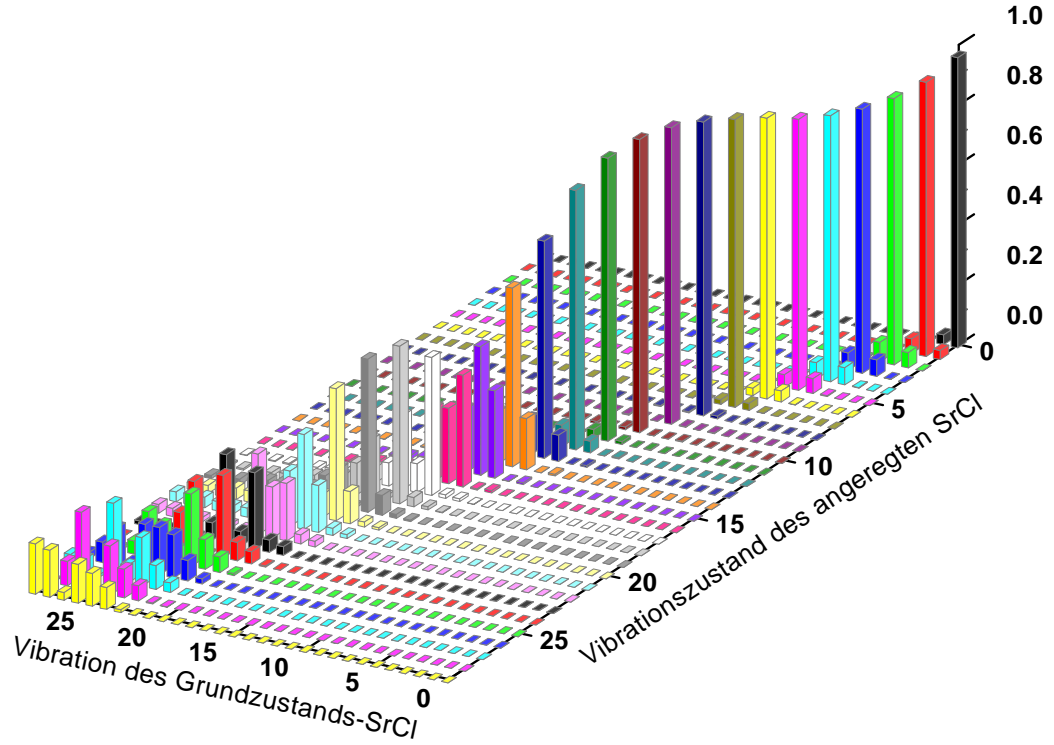


Abbildung 5.5: Franck-Condon-Faktoren des Übergangs $SrCl A^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow X^2\Sigma^+$

$\Psi_{vib,a}$ und $\Psi_{vib,b}$ lassen sich als die Betragsquadrate der Überlappintegrale errechnen:

$$q_{a,b} = | \langle \Psi_{vib,a} | \Psi_{vib,b} \rangle |^2 = \left| \int \Psi_{vib,a} \Psi_{vib,b} dr \right|^2 \quad (5.9)$$

Die Franck-Condon-Faktoren sind exemplarisch für den Übergang $A^2\Pi_{\frac{1}{2}} \rightarrow X^2\Sigma^+$ dargestellt in Abbildung 5.5.

Die Übergangsmatrixelemente sind bei niedrigen Vibrationszuständen, bedingt durch die Tatsache, dass die Anregungszustände des Leuchtelektrons nur wenig Einfluss auf den Charakter der Bindung haben, weitestgehend diagonal; der Vibrationszustand ändert sich beim elektronischen Übergang also im Normalfall nicht, allenfalls um 1. Dies ändert sich im Wesentlichen erst bei sehr hohen Vibrationszuständen ab etwa $\nu = 15$.

5.4 Rotation

Die Energieterme eines rotierenden Moleküls sind näherungsweise gegeben durch:

$$F = BK(K + 1) - DK^2(K + 1)^2 \quad (5.10)$$

Die Zentripedalkorrektur $DK^2(K + 1)^2$ ist dabei für dieses Experiment vernachlässigbar klein, da $D = \frac{4B^3}{\omega^2}$ etwa sechs Größenordnungen kleiner ist als B , die Abweichungen der Rotationszustände bei den hier relevanten Rotationen daher maximal 6 % beträgt.

Die Kopplung der verschiedenen Drehimpulse des Moleküls kann näherungsweise beschrieben werden durch die Hund'schen Kopplungsfälle. Die wichtigsten beiden, die Kopplungsfälle a und b , werden in Abbildung 5.6 veranschaulicht.

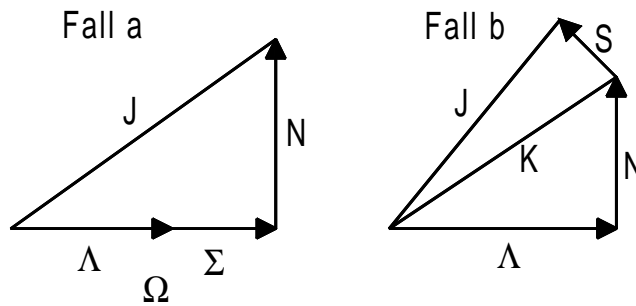


Abbildung 5.6: Hund'sche Kopplungsfälle a und b

Im Fall a ist der elektronische Bahndrehimpuls \vec{L} und der Spin \vec{S} stark an die molekulare Achse gekoppelt; die Wechselwirkung zwischen der Elektronen- und der Rotationsbewegung ist hingegen schwach. Die z -Komponenten von \vec{L} und \vec{S} addieren sich zu $\Lambda + \Sigma = \Omega$. Im Fall b koppelt \vec{S} nur schwach an die molekulare Achse. Die z -Komponente des elektronischen Bahndrehimpulses Λ koppelt zunächst mit der Molekülrotation N zum resultierenden Vektor \vec{K} , der dann mit dem Spin koppelt zu dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} .

Der Übergang $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

Der Grundzustand $X^2\Sigma^+$ und der angeregte Zustand $B^2\Sigma^+$ gehören wie alle $^2\Sigma$ -Zustände strikt zum Hund'schen Kopplungsfall b . Die Energieterme der einzelnen

$B^2\Sigma^+$	$B=0.1031106 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma=-0.138 \text{ cm}^{-1}$
$A^2\Pi$	$B=0.1029887 \text{ cm}^{-1}$	
$X^2\Sigma^+$	$B=0.1015593 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma=0.00175 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.4: Rotationskonstanten des $SrCl$ für den X , den A und den B -Zustand

Rotationszustände spalten durch die Wechselwirkung mit dem Spin des Elektrons auf:

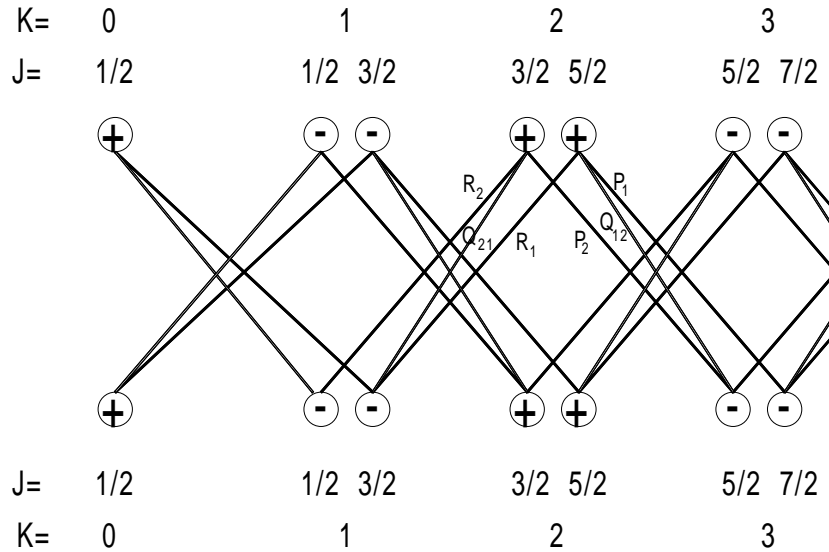
$$F_{1,2} = BK(K + 1) \pm 1/2\gamma K \quad (5.11)$$

Tabelle 5.4 zeigt die Rotationskonstanten nach W.E. ERNST [32]. Die Parität der Zustände wird gegeben durch $P = (-1)^K$. Es gelten folgende Auswahlregeln:

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- $\Delta K = 0, \pm 1$
- Das Vorzeichen der Parität ändert sich
- $\Delta J = \Delta K$

Letztere Auswahlregel, die anschaulich darauf basiert dass sich der Spin des Elektrons bei einem elektrischen Dipolübergang nicht ändert, ist allerdings nicht strikt erfüllt. Übergänge, die diese Auswahlregel verletzen, werden "Nebenlinien" oder "Sattelliten" genannt. Insgesamt sind folgende, in Abbildung 5.7 gezeigte Übergänge möglich:

- Hauptlinien
 - $R_1(K) = \nu_0 + F_{1,B}(K + 1) - F_{1,X}(K)$
 - $R_2(K) = \nu_0 + F_{2,B}(K + 1) - F_{2,X}(K)$
 - $P_1(K) = \nu_0 + F_{1,B}(K - 1) - F_{1,X}(K)$
 - $P_2(K) = \nu_0 + F_{2,B}(K - 1) - F_{2,X}(K)$
- Nebenlinien
 - ${}^R Q_{21}(K) = \nu_0 + F_{2,B}(K + 1) - F_{1,X}(K)$

Abbildung 5.7: Übergänge der Rotationsniveaus bei $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

$$- {}^P Q_{12}(K) = \nu_0 + F_{1,B}(K-1) - F_{2,X}(K)$$

Die Wellenlängen dieser Übergänge sind dargestellt in Abbildung 5.8. Jeweils drei der sechs Übergänge überlagern sich, mit den verwendeten experimentellen Mitteln nicht auflösbar, zu insgesamt zwei Fortrat-Parabeln.

Die Hoenl-London-Faktoren ergeben sich nach MULLIKEN [34] als:

$$P_1 \text{ oder } R_1: S = \frac{2K(K+1)}{2K+1} = \frac{J^2-1/4}{J}$$

$$P_2 \text{ oder } R_2: S = \frac{2K(K-1)}{2K-1} = \frac{J^2-1/4}{J}$$

$$Q_{12} \text{ oder } Q_{21}: S = \frac{2K}{4K^2-1} = \frac{2J+1}{4J(J+1)}$$

Die Wahrscheinlichkeiten $S_{P_1} + S_{R_1} + S_{Q_{12}}$ und $S_{P_2} + S_{R_2} + S_{Q_{21}}$, dass der Übergang auf der einen oder auf der anderen Fortrat-Parabel liegt, sind exakt gleich groß.

Der Übergang $A^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow X^2\Sigma^+$

Der Zustand $A^2\Pi$ befindet sich bei niedrigen Molekülrotationen näherungsweise im Hundschen Kopplungsfall a . Bei höheren Rotationszuständen entkoppelt der Spin

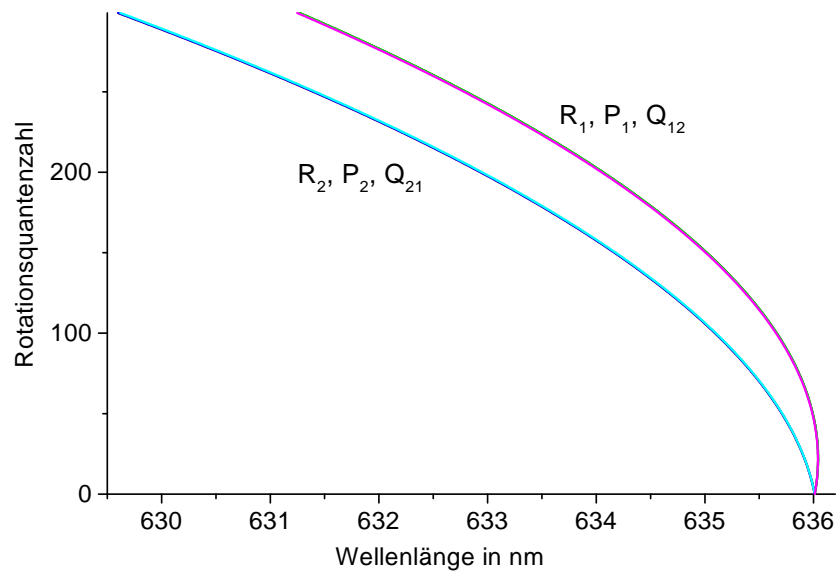


Abbildung 5.8: Fortrat-Parabeln für $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$

immer mehr von der molekularen Achse, und das System geht in den Hund'schen Kopplungsfall b über.

Die einzelnen Rotationszustände spalten durch die Lambda-Verdopplung auf in jeweils zwei Zustände mit verschiedener Parität. Allerdings ist diese Aufspaltung so gering, dass sie bei der hier verwendeten Auflösung nicht beachtet werden muss. Die Quantenzahl K ist im Hund'schen Kopplungsfall a nicht definiert, deshalb existieren nur folgende Auswahlregeln:

- $\Delta J = 0, \pm 1$
- Das Vorzeichen der Parität ändert sich

Damit sind folgende zwölf Übergänge möglich:

- Hauptlinien des $A^2\Pi_{1/2}$ -Systems
 - $P_1(J) = \nu_0 + F_{1,A}(J - 1) - F_{1,X}(J)$
 - $Q_1(J) = \nu_0 + F_{1,A}(J) - F_{1,X}(J)$
 - $R_1(J) = \nu_0 + F_{1,A}(J + 1) - F_{1,X}(J)$
- Nebenlinien des $A^2\Pi_{1/2}$ -Systems

$$\begin{aligned}
- P_{12}(J) &= \nu_0 + F_{1,A}(J-1) - F_{2,X}(J) \\
- Q_{12}(J) &= \nu_0 + F_{1,A}(J) - F_{2,X}(J) \\
- R_{12}(J) &= \nu_0 + F_{1,A}(J+1) - F_{2,X}(J)
\end{aligned}$$

- Hauptlinien des $A^2\Pi_{3/2}$ -Systems

$$\begin{aligned}
- P_2(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J-1) - F_{2,X}(J) \\
- Q_2(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J) - F_{2,X}(J) \\
- R_2(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J+1) - F_{2,X}(J)
\end{aligned}$$

- Nebenlinien des $A^2\Pi_{3/2}$ -Systems

$$\begin{aligned}
- P_{21}(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J-1) - F_{1,X}(J) \\
- Q_{21}(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J) - F_{1,X}(J) \\
- R_{21}(J) &= \nu_0 + F_{2,A}(J+1) - F_{1,X}(J)
\end{aligned}$$

Hierbei werden diejenigen Übergänge als "Nebenlinien" bezeichnet, die verboten wären, befände sich das Molekül im reinen Hund'schen Kopplungsfall *b*. Hoenl-London-Faktoren ergeben sich nach MULLIKEN [34] als:

$$P_1 \text{ oder } P_{12}: S = \frac{(2J+1)(2J+3)}{32(J+1)}$$

$$Q_1 \text{ oder } Q_{12}: S = \frac{(2J+1)^3}{32J(J+1)}$$

$$R_1 \text{ oder } R_{12}: S = \frac{4J^2-1}{32J}$$

$$P_2 \text{ oder } P_{21}: S = \frac{(4J^2-1)}{32(J+1)}$$

$$Q_2 \text{ oder } Q_{21}: S = \frac{(4J^2-1)(2J+3)}{32J(J+1)}$$

$$R_2 \text{ oder } R_{21}: S = \frac{(2J+1)(2J+3)}{32J}$$

Aufgrund des vermuteten Reaktionsmechanismus kann man davon ausgehen, dass die Rotation des Strontiumchloridmoleküls stark angeregt ist. In dieser Näherung hoher Drehimpulse sind die Nebenlinien unterdrückt, da sich das System dem Kopplungsfall *b* annähert. In diesem Fall vereinfachen sich die Hoenl-London-Faktoren zu:

$$\begin{aligned}
S_P &= S_R = 1/4J \\
S_Q &= 1/2J
\end{aligned}$$

6 Streuung von Strontium an Jodchlorid

Es wurden bereits einige Experimente von anderen Arbeitsgruppen zur chemilumineszenten Streuung von Strontium an halogenhaltigen Molekülen durchgeführt. Um energetisch höher gelegene Reaktionskanäle zu öffnen, wurde oft mit metastabil angeregtem Strontium gestreut, so etwa die als Strahl-Gas-Experimente durchgeführten Messreihen von KE-LI HAN und Mitarbeitern [35, 36, 37], sowie A. KOWALSKI und Mitarbeitern [38, 39, 40].

Streuexperimente mit Strontium im Grundzustand existieren von A. KOWALSKI und Mitarbeitern für $Sr + I_2$ [41] und für $Sr + ICl, IBr$ [42], wiederum durchgeführt als Strahl-Gas-Experimente ohne definierte Stoßenergie. Einzig die Messungen von U. ROSS und Mitarbeitern zur Streuung von Sr an Cl_2 und Br_2 [43] wurden als Strahl-Strahl-Experiment durchgeführt. Allerdings wurde hierbei, anders als bei den vorher zitierten Messungen, das Messsignal nicht spektral aufgelöst.

Der Grund dafür, dass bisher nur *entweder* Spektren bei nicht definierten Energien aufgenommen wurden *oder* bei definierten Stoßenergien keine Spektren aufgenommen wurden, liegt wohl in dem sehr geringen Wirkungsquerschnitt für den chemilumineszenten Reaktionskanal und den damit verbundenen geringen Signalintensitäten. In dieser Arbeit werden erstmals Messungen von Chemilumineszenzspektren von Strontiumhalogeniden mit definierten Stoßenergien vorgestellt.

6.1 Mögliche Prozesse

In Abbildung 6.1 sind die in diesem Streuexperiment relevanten Energieniveaus schematisch dargestellt. Die zur Berechnung benötigten Molekülkonstanten wurden entnommen aus HUBER und HERZBERG [30] und von RADZIG und SMIRNOV [18], wie in Tabelle 6.1 aufgeführt. Der Wert der adiabatischen Elektronenaffinität des ICl wurde entnommen aus [44].

Dissociationsenergie ICl	2.152 eV
Anregungsenergie $ICl A^3\Pi$	1.704 eV
Anregungsenergie $ICl B^3\Sigma$	2.149 eV
Elektronenaffinität ICl	2.41 eV
Dissociationsenergie $SrCl$	4.2 eV
Anregungsenergie $SrCl A^2\Pi$	1.837 eV
Anregungsenergie $SrCl B^2\Sigma^+$	1.949 eV
Anregungsenergie $SrCl C^2\Pi$	3.136 eV
Dissociationsenergie SrI	2.2 eV
Anregungsenergie $SrI A^2\Pi$	1.789 eV
Anregungsenergie $SrI B^2\Sigma^+$	1.837 eV
Anregungsenergie $Sr 5p(^3P_1)$	1.798 eV
Ionisationspotential Sr	5.69 eV

Tabelle 6.1: Energien des Systems $Sr + ICl$

Als energetischer Nullpunkt wird der Zustand dreier getrennter stillstehender Atome im Grundzustand definiert. Auf der linken Seite ist der Ausgangszustand des Streuexperimentes dargestellt, der Zustand eines freien Strontiumatoms und eines Jodchloridmoleküles. Mit der im Stoß zugeführten kinetischen Energie liegt die Gesamtenergie des Systems in dem grau unterlegten Bereich.

Auf der rechten Seite sind die energetisch erreichbaren möglichen Produktkanäle dargestellt; zunächst die möglichen chemischen Reaktionen, dann die möglichen Stoßanregungen. Für eine Chemiionisation reicht die zugeführte kinetische Energie nicht aus, notwendig wären 3.2 eV.

Das in dem Prozess $Sr + ICl \rightarrow SrCl(C^2\Pi) + I$ entstandene angeregte Strontiumchlorid sendet beim Übergang in seinen elektronischen Grundzustand ein "blaues" Photon aus, bei den anderen Prozessen wird ein Photon im "roten" Wellenlängenbereich emittiert. Tabelle 6.2 listet alle Prozesse auf, die bei diesem Stoß energetisch möglich sind.

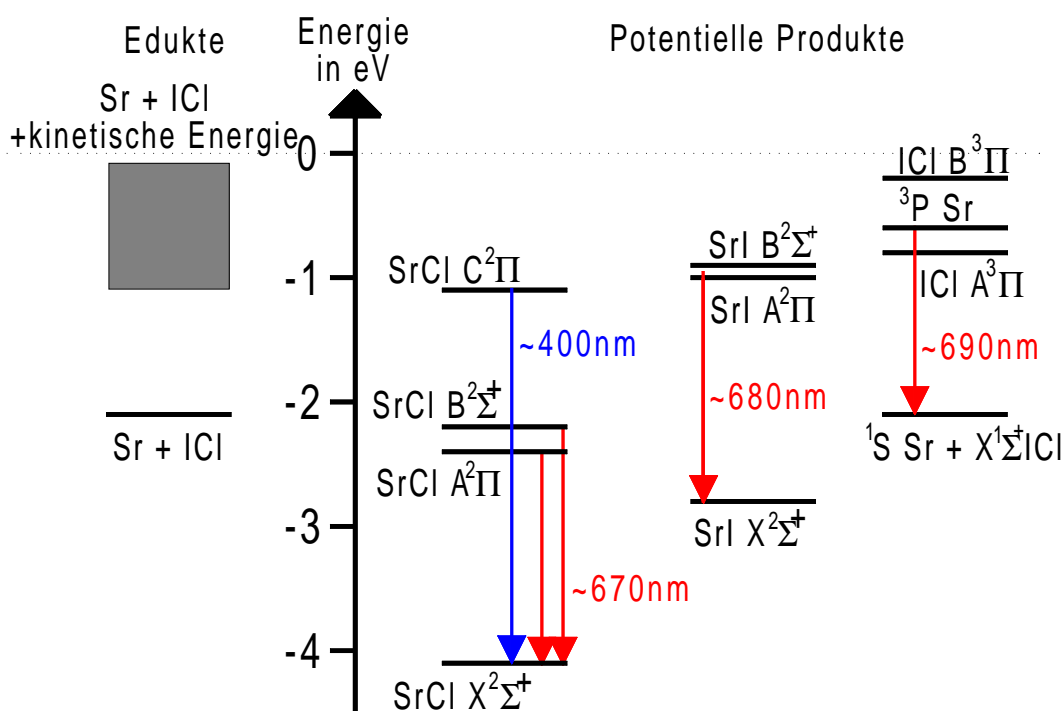


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Energien des Systems und beobachtete Übergänge

- Reaktionen zu Strontiumchlorid
 - $Sr + ICl \rightarrow SrCl(C^2\Pi) + I$
 - $Sr + ICl \rightarrow SrCl(B^2\Sigma^+) + I$
 - $Sr + ICl \rightarrow SrCl(A^2\Pi) + I$
- Reaktionen zu Strontiumjodid
 - $Sr + ICl \rightarrow SrI(A^2\Pi) + Cl$
 - $Sr + ICl \rightarrow SrI(B^2\Sigma^+) + Cl$
- Stoßanregungen
 - $Sr + ICl \rightarrow ICl(B^3\Pi) + Sr$
 - $Sr + ICl \rightarrow Sr(^3P_1) + ICl$
 - $Sr + ICl \rightarrow ICl(A^3\Pi) + Sr$

Tabelle 6.2: Mögliche Prozesse bei der Streuung von Sr an ICl

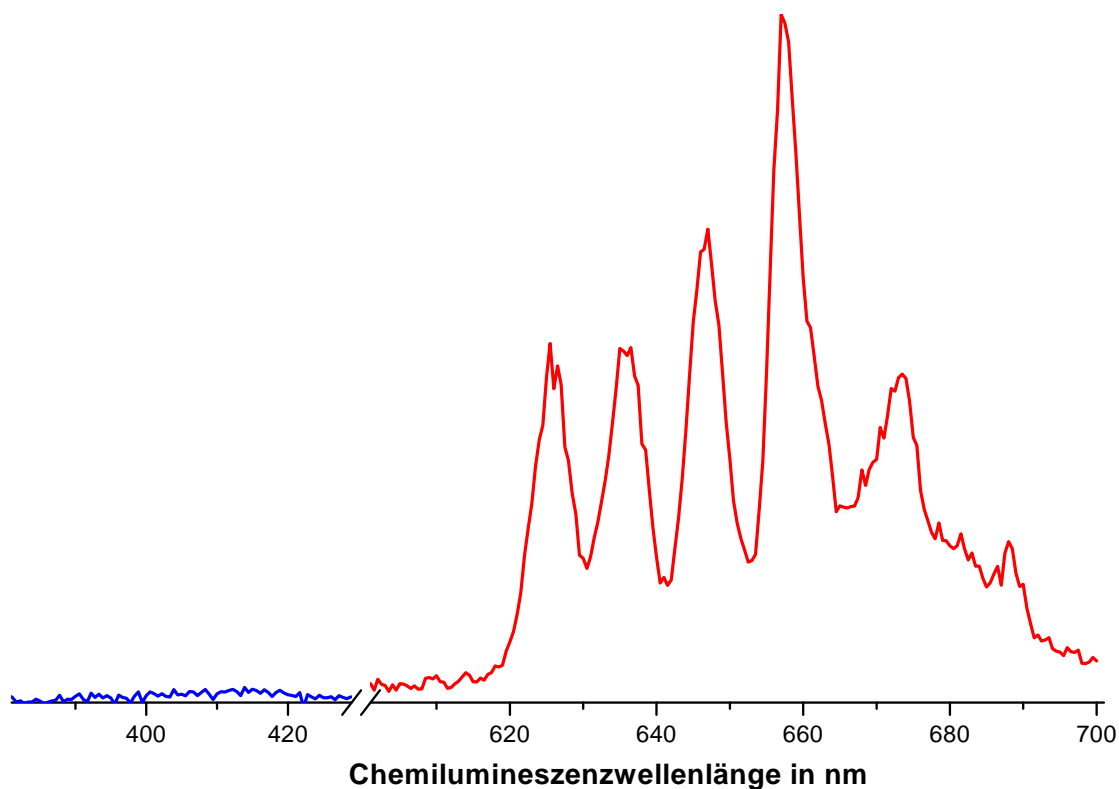


Abbildung 6.2: Streuspektrum zwischen 380-430 nm und zwischen 600-700 nm bei einer Stoßenergie von 2.4 eV

6.2 Spektralmessungen

Wie im Kapitel 6.1 gezeigt wurde, kann bei der Streuung Licht in den Wellenlängenbereichen um 400 nm und zwischen 600 nm und 700 nm erwartet werden. Es wurde ein Streuexperiment bei einer Stoßenergie von 2.4 eV durchgeführt und in beiden Bereichen ein Spektrum aufgenommen. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis dieser Messung.

In beiden Wellenlängenbereichen wird ein Streusignal beobachtet. Allerdings ist es im blauen Bereich deutlich niedriger als im roten. Unter Berücksichtigung der um etwa 50 % größeren Nachweiseffizienz des Photomultipliers im Wellenlängenbereich um 400 nm ergibt sich ein Intensitätsverhältnis des im “blauen“ leuchtenden Prozesses $Sr + ICl \rightarrow SrCl(C^2\Pi)$ zu den im “roten“ leuchtenden, im Wesentlichen bestehend aus den Prozessen $Sr + ICl \rightarrow SrCl(B^2\Sigma^+)$, $SrCl(A^2\Pi)$, von etwa $1/100$.

Primär-Seedgas	V_{Prim}	Sekundär-Seedgas	α_{Sek}	V_{Sek}	V_{Rel}	$E_{Sto\beta}$
620mbar <i>Ne</i>	1900	500mbar <i>Ar</i>	72.56	538	1975	1.16
400mbar <i>He</i>	2800	300mbar <i>Ne</i>	82.65	673	2880	2.46
400mbar <i>He</i>	2800	1000mbar <i>Ne</i>	98.29	679	2881	2.47
400mbar <i>He</i>	2800	700mbar <i>H₂</i>	103.27	725	2892	2.49
400mbar <i>He</i>	2800	500mbar <i>H₂</i>	162.67	972	2964	2.61
1300mbar <i>He</i>	3100	keins	-	200	3106	2.87

Tabelle 6.3: Strahlgeschwindigkeiten und Stoßenergien der Spektralmessungen. Die Breiten der Energieverteilung liegen bei $1eV \pm 0.2eV$. Alle Geschwindigkeiten sind in m/s , die Energien in eV angegeben.

Während im Wellenlängenbereich um 400 nm kaum Chemilumineszenz beobachtbar ist, zeigt sich zwischen 600 nm und 700 nm eine aus fünf, bzw. bei anderen Messungen aus sechs ausgeprägten Maxima bestehende Struktur. Diese Maxima können interpretiert werden als Überlagerungen von Vibrationszweigen, vgl. Abbildung 5.3, der verschiedenen elektronischen Zustände $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ und $B^2\Sigma^+$ des Strontiumchloridmoleküls.

Tabelle 6.3 zeigt auf, bei welchen Relativgeschwindigkeiten und Stoßenergien Spektren zwischen 600 und 700 nm aufgenommen wurden. Die drei Messungen bei 2.46, 2.47 und 2.49 eV sind als reine Reproduktionsmessungen anzusehen.

Das Untergrundrauschen, bestehend aus dem Dunkelrauschen des Photomultipliers und dem von dem hellorange glühenden Strontiumofen emmitierten Licht, betrug etwa 10 Photonen/s . Das Signal bewegte sich in der gleichen Größenordnung, in den Randbereichen des Spektrums betrug es sogar deutlich weniger.

Um trotzdem ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis von etwa $1/10$ zu erzielen wurde auf jedem der Messpunkte 100 s lang integriert. Bei Messungen für bis zu 200 verschiedene Wellenlängen bedeutet dies, dass die Aufnahme eines Spektrums etwa 6 Stunden dauerte. Über diesen Zeitraum mussten die beiden Überschalldüsenstrahlen konstant bleiben. Dies wurde sichergestellt, indem sowohl vor als auch nach der Messung Flugzeitverteilungen beider Strahlen aufgenommen wurden, und die Intensitäten miteinander verglichen wurden.

6.3 Simulation der Spektren

Um die geringe Intensität des Messsignals nicht noch weiter zu verringern, mussten die Spektren mit relativ großer Auflösung aufgenommen werden. Die Auflösung (mittlere Halbwertsbreite) beträgt etwa $\Delta\lambda = 2\text{ nm}$ bei einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von etwa $1/10$. Unter diesen Randbedingungen ist es nicht möglich, direkt von einer Chemilumineszenzlinie auf einen molekularen Zustand zu schließen. Um trotzdem Informationen über den Zustand der Produktmoleküle aus den gemessenen Spektren zu erhalten, werden diese mit simulierten Spektren verglichen.

Es wird aus einem Satz von Ausgangsparametern das Spektrum durch eine selbstgeschriebene Software errechnet. Dazu wird eine Zustandsverteilung der Produktmoleküle angenommen, und für jeden Ausgangszustand (elektronischer Anregungszustand, Vibrations- und Rotationsquantenzahl) das Emissionsspektrum errechnet. Die Gesamtsimulation ergibt sich aus einer gewichteten Überlagerung dieser Teilspektren. Die Ausgangsparameter wurden so variiert, dass die Übereinstimmung des gesamten simulierten Spektrums mit dem gemessenen maximal wurde. Ein Flussdiagramm dieses Simulationsalgorithmus ist dargestellt in Abbildung A.7 im Anhang.

Es existiert eine große Anzahl möglicher Variationsparameter: die Produkte können in zwei reaktiven Kanälen entstehen, in jeweils drei verschiedenen elektronischen Zuständen, in jeweils etlichen Vibrations- und Rotationszuständen. Mit dieser Parametervielfalt sind gleich mehrere Sätze von Molekülzuständen möglich, die das gemessene Spektrum perfekt simulieren, denn es gibt für nahezu jeden Punkt des Spektrums mehrere Zustände, die dort ein Photon emittieren können.

Nun müssen aus der Vielzahl mathematisch möglicher Lösungen die physikalisch sinnvollen extrahiert werden. Gefragt ist hier ein möglichst minimaler und physikalisch sinnvoller Satz von Variationsparametern, der an die Messung angefitet werden kann. Ein solches Modell ist immer ein Kompromiss zwischen der Qualität der Anpassung, d. h. der Genauigkeit, mit der sie die gemessene Kurve wiedergibt, und der physikalischen Sinnhaftigkeit der Anpassungsergebnisse.

Die in diesem hier verwendeten Anpassungsmodell zugrundeliegenden Annahmen sind, dass die in der Reaktion entstandenen *SrCl*-Moleküle für jeden der drei möglichen elektronischen Zustände $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ und $B^2\Sigma^+$ in einer engen Verteilung um jeweils einen Vibrations- und in genau einem Rotationszustand entstehen. Dabei wird eine Verteilung von 1:2:3:4:3:2:1 um den Zentralwert der Vibration angenommen. Die Annahme für die Rotation ist dabei, da die Rotation eine im Vergleich zu der Auflösung des Spektrometers nur eine sehr kleine Wellenlängenverschiebung verursacht, relativ willkürlich. Desweiteren wurde in der Näherung großer Drehimpulse gearbeitet. Das heißt, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten der Rotationsübergängen

	Besetzung
Parameter des $A^2\Pi_{3/2}$	mittlerer Vibrationszustand
	Rotationszustand
	Besetzung
Parameter des $A^2\Pi_{1/2}$	mittlerer Vibrationszustand
	Rotationszustand
	Besetzung
Parameter des $B^2\Sigma^+$	mittlerer Vibrationszustand
	Rotationszustand
Parameter des Sr	Besetzung

Tabelle 6.4: Parameter des Anpassungsalgorithmus

ge, wie schon im Abschnitt 5.4 ausgeführt, angenähert wurden als $P_P = P_R = 1/2$ und $P_Q = 0$ für den Übergang vom B - zum X -Zustand, und $P_P = P_R = 1/4$ sowie $P_Q = 1/2$ für die Übergänge von den A -Zuständen zum X -Zustand. Außerdem wird auch noch die Stoßanregung des Strontiumatoms einbezogen.

Für Strontiumjodid, dessen Entstehung bei den hier verwendeten Energien so gerade erst möglich wird, wurde zunächst die Annahme getroffen, dass es im Vergleich zum Strontiumchlorid nicht signifikant häufig entsteht.

Durch diese Annahmen konnten die Anpassungsparameter auf die in Tabelle 6.4 aufgeführten zehn reduziert werden. Mit diesen Parametern lassen sich sehr gut mit den Messwerten übereinstimmende Simulationsspektren konstruieren. Andere Modellannahmen hingegen, wie z. B. der einer thermischen Verteilung, ergeben, wie in Abschnitt 6.6 erläutert wird, eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren.

Die Abbildungen 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 und 6.8 zeigen die gemessenen Spektren, deren Simulation und die Teilspektren, aus denen sich diese Simulationen zusammensetzen.

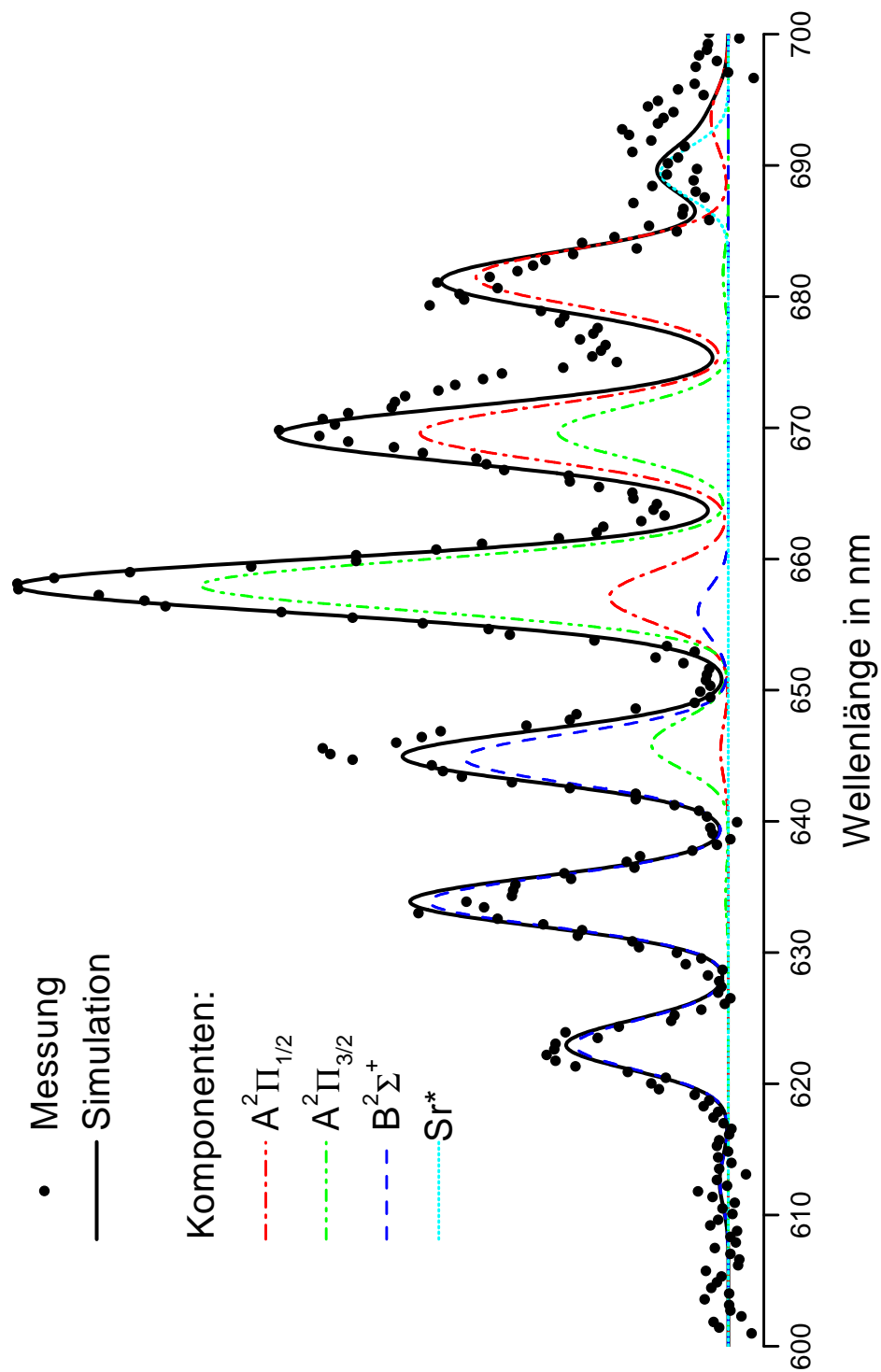


Abbildung 6.3: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 1.16 eV

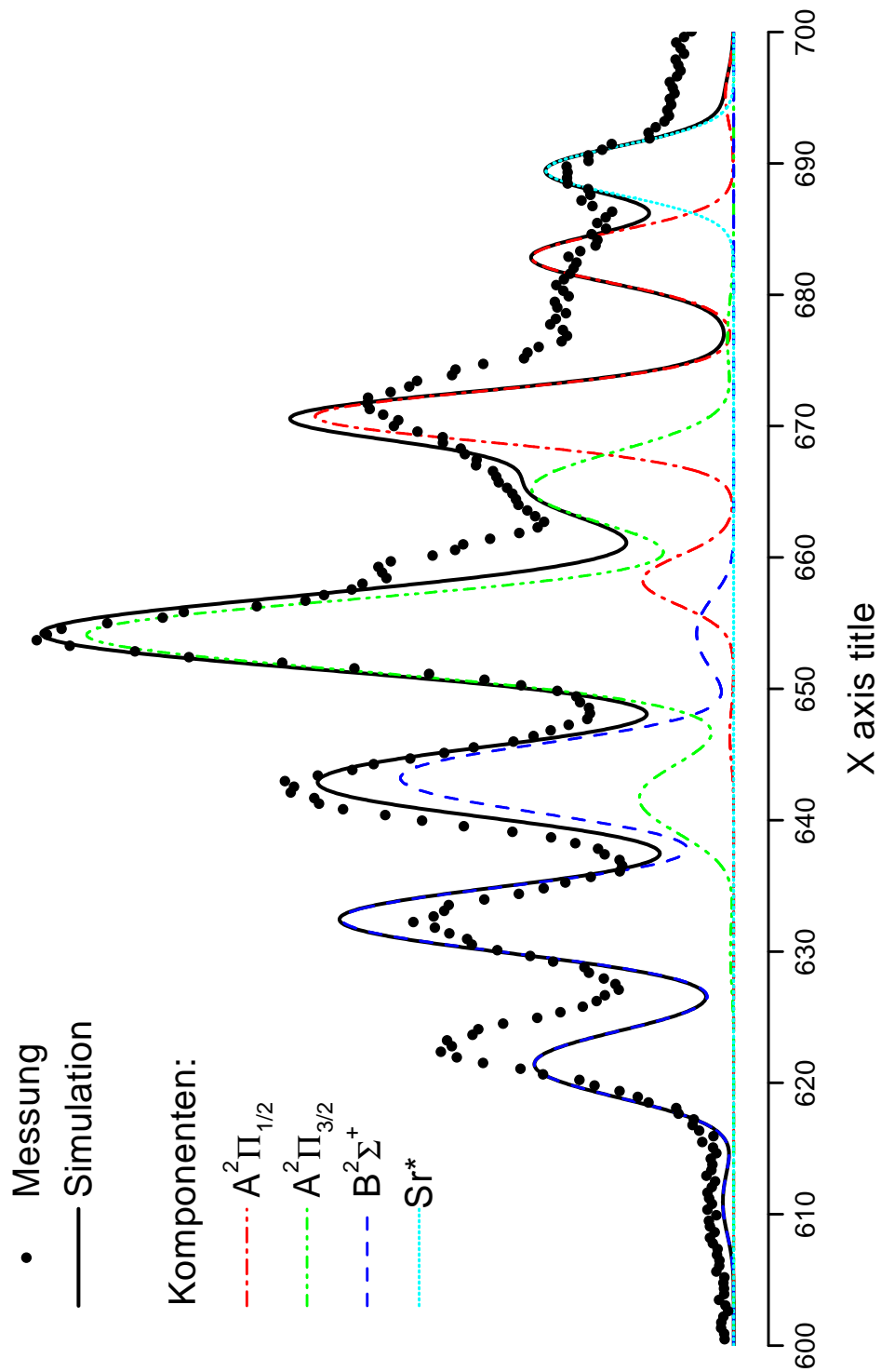


Abbildung 6.4: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.46 eV

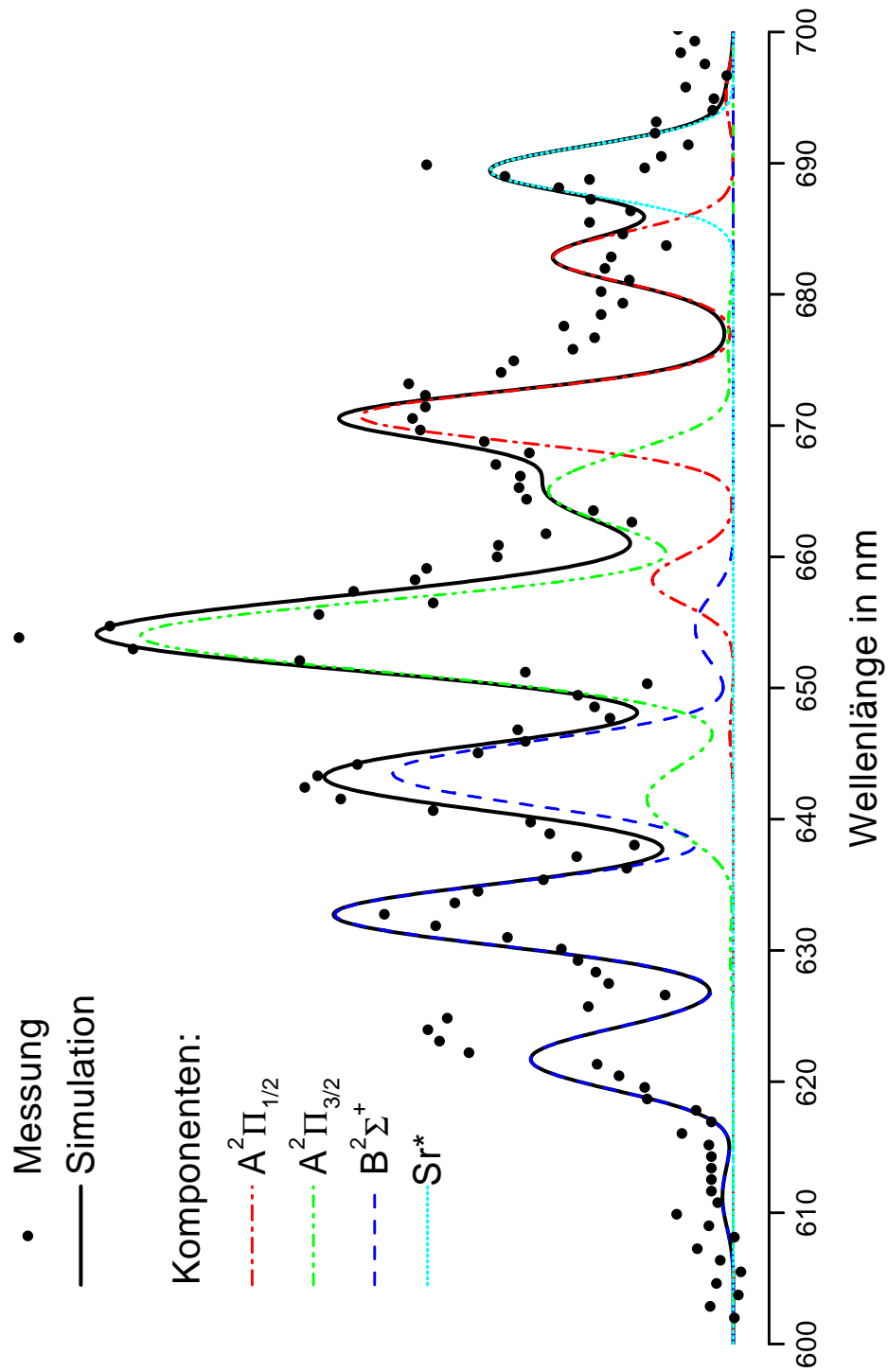


Abbildung 6.5: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.47 eV

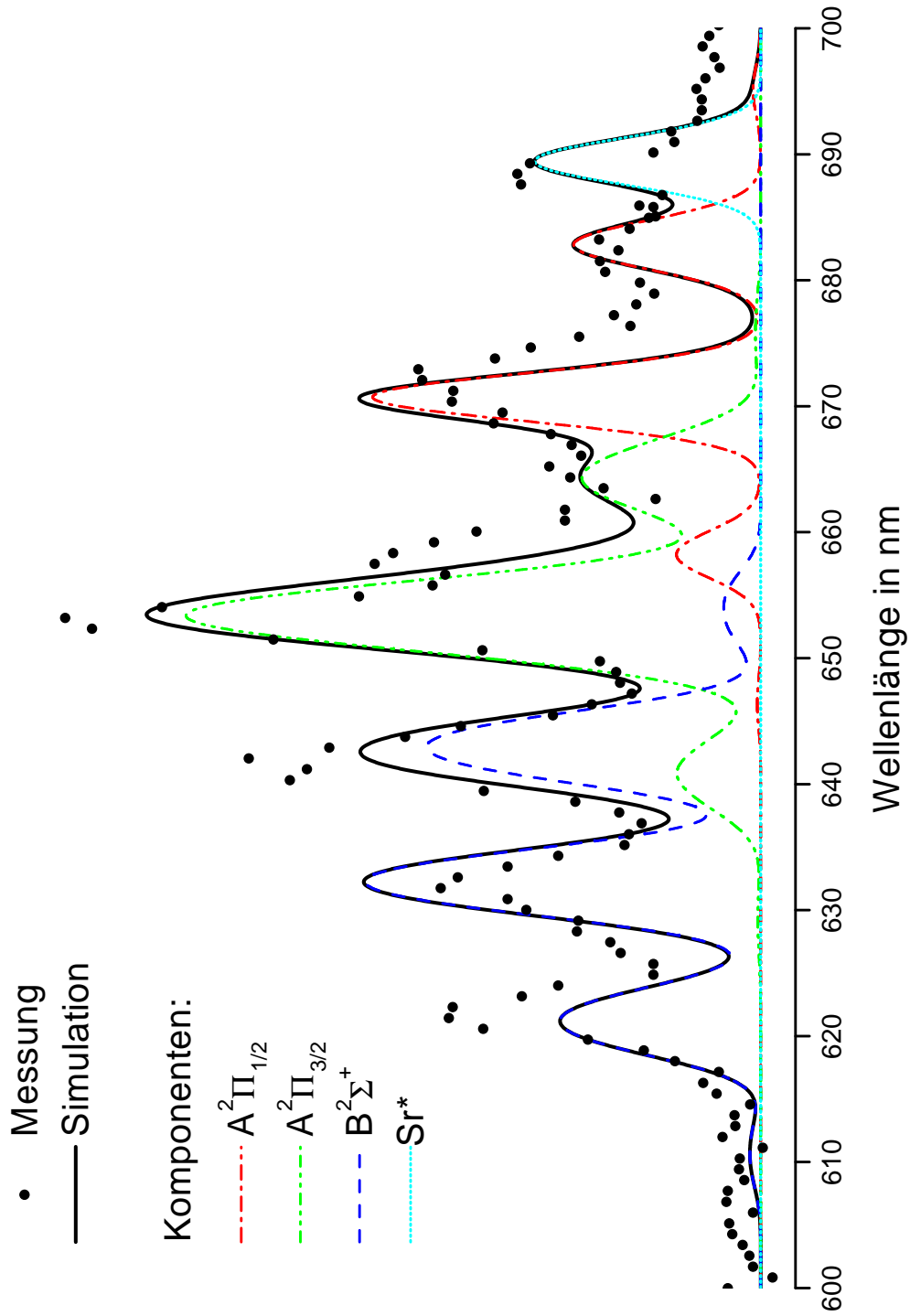


Abbildung 6.6: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.49 eV

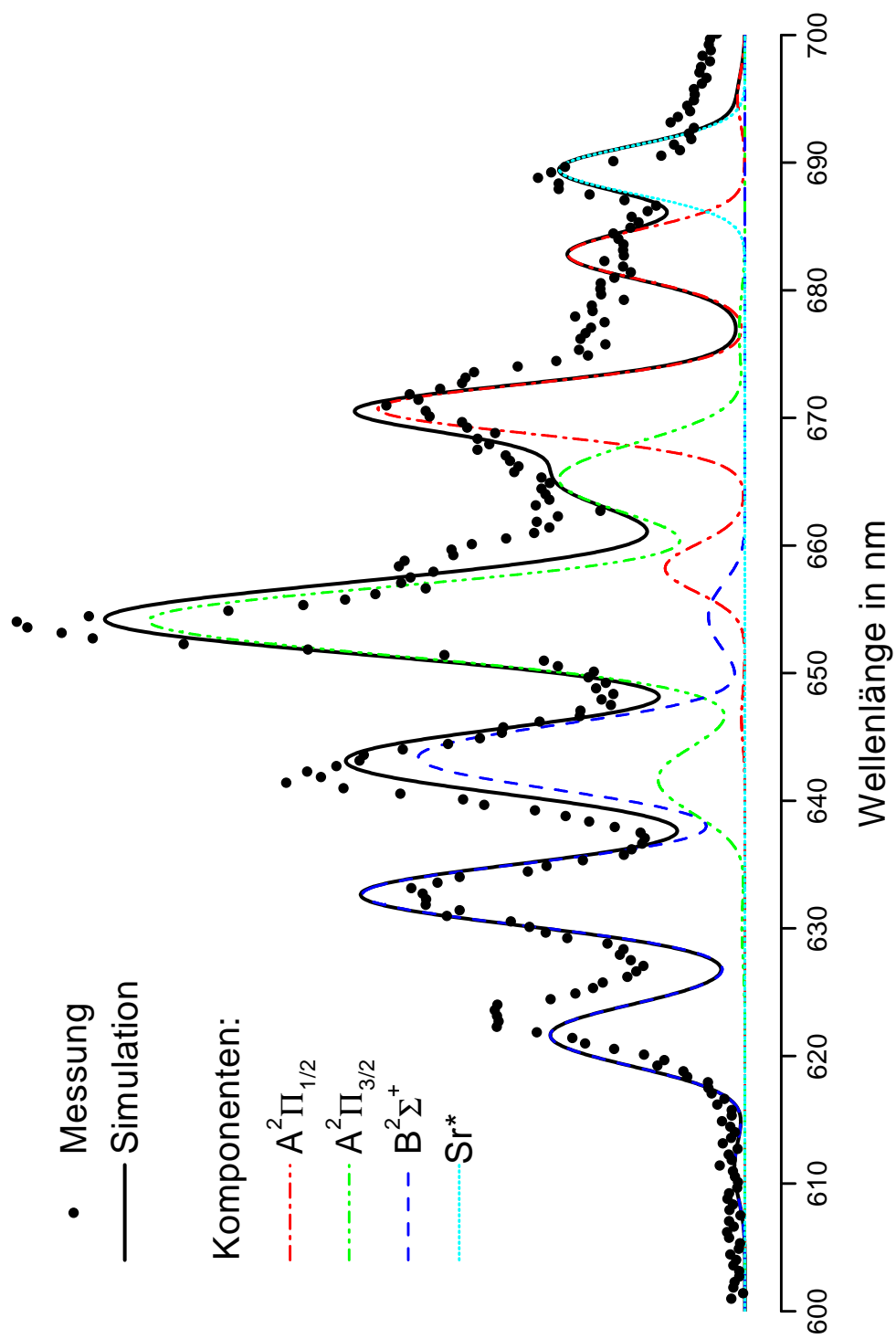


Abbildung 6.7: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.61 eV

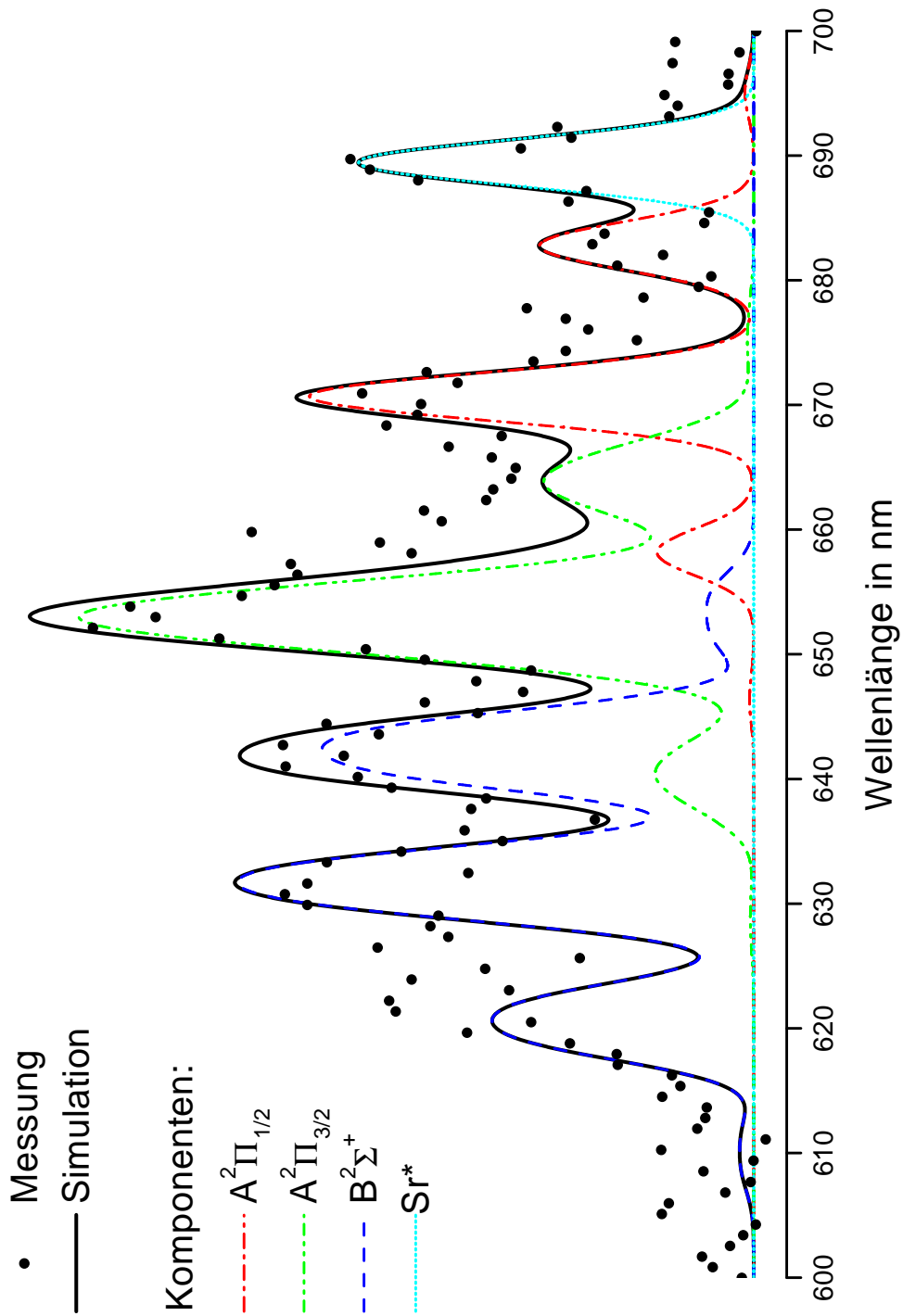


Abbildung 6.8: Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.87 eV

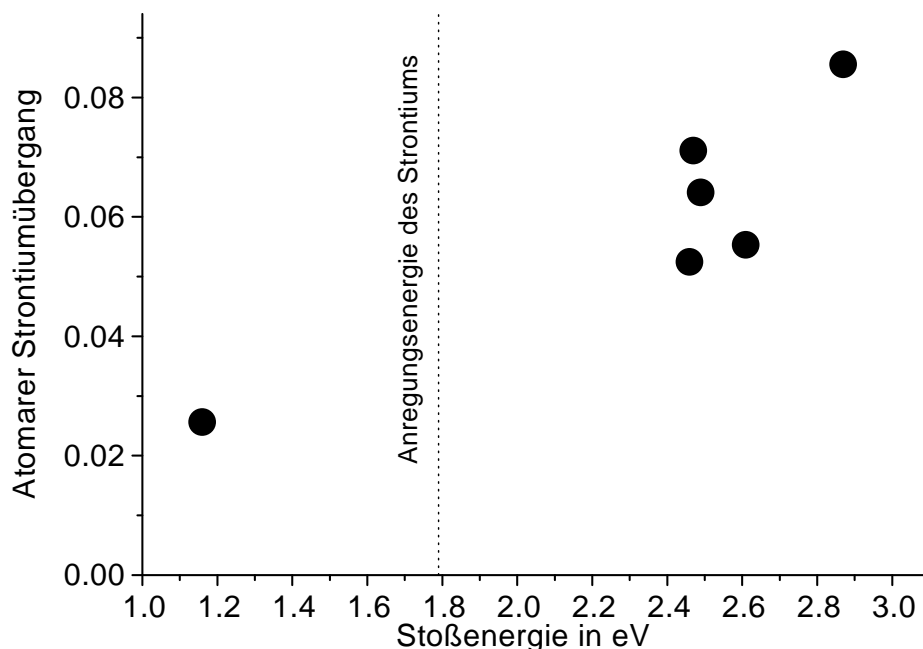


Abbildung 6.9: Signal des atomaren Strontiumübergangs in Einheiten des gesamten Chemilumineszenzsignales

6.4 Auswertung der Anpassungsrechnung

Stoßanregung des Strontiums

Bei dem Stoß kann neben den beiden Reaktionen $Sr+ICl \rightarrow SrCl+I$ und $Sr+ICl \rightarrow SrI+Cl$ auch die elektronische Anregung des atomaren Strontiums stattfinden und zu einem Lichtsignal im beobachteten Wellenlängenbereich führen. Abbildung 6.9 zeigt die Intensität der Strontium-Resonanzlinie in Relation zum gesamten Chemilumineszenzsignal.

Die Messung bei einer Energie deutlich unter der Anregungsenergie des Strontiums liefert, wie zu erwarten, nahezu kein Signal auf der atomaren Strontiumlinie. Die relativ große Streuung der atomaren Übergänge bei den hochenergetischen Streumessungen hat ihre Ursache darin, dass der vergleichsweise kleine Anteil dieses Übergangs von den molekularen Übergängen überlagert wird.

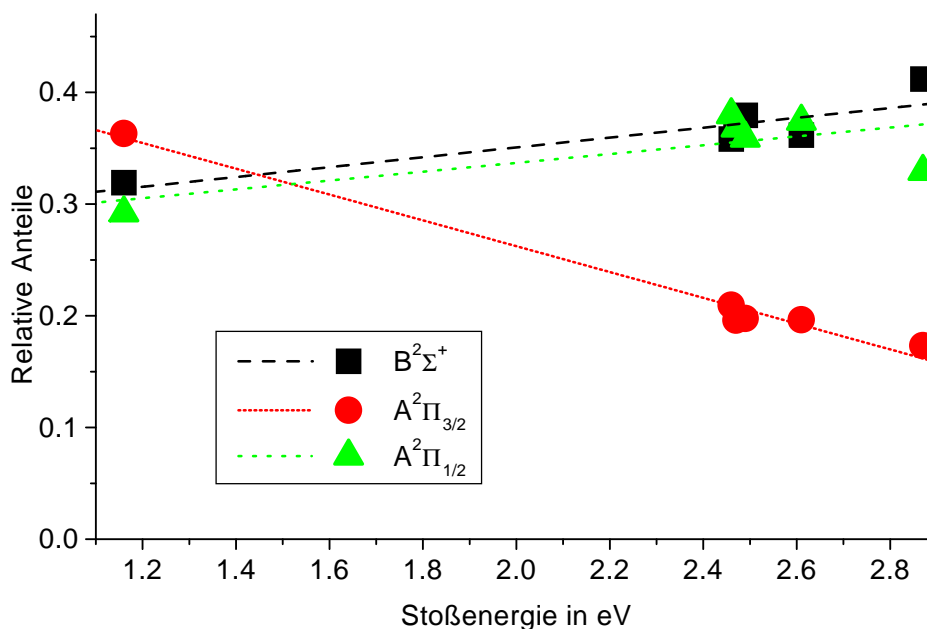


Abbildung 6.10: Elektronische Zustandsverteilung von $SrCl$ in Einheiten des gesamten Chemilumineszenzsignales. Die gepunkteten Linien sind lineare Regressionsgeraden.

Elektronische Produktzustände des $SrCl$

Das Strontiumchlorid kann in drei energetisch sehr nah beieinander liegenden Zuständen entstehen, in $A^2\Pi_{3/2}$, $A^2\Pi_{1/2}$ und $B^2\Sigma^+$. Alle drei Zustände überlagern sich in ihrem Chemilumineszenzsignal. Abbildung 6.4 zeigt die Zustandsverteilungen bei den verschiedenen Stoßenergien. Der $B^2\Sigma^+$ - und der $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustand sind nahezu gleich stark bevölkert. Die Besetzung des $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustandes sinkt mit steigender Stoßenergie relativ zu den Besetzungen der anderen beiden Zustände ab.

Vibrationszustände

Tabelle 6.5 und Abbildung 6.11 zeigen die Vibrationszustände der Produktmoleküle bei den verschiedenen Stoßenergien.

Alle entstehenden Zustände sind gleichermaßen vibratorisch hoch angeregt. Die Maxima der Verteilung der Vibrationsquantenzahlen liegen zwischen 12 und 15, wobei der $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand etwas schwächer angeregt ist als die beiden anderen.

Energie	$B^2\Sigma^+$	$A^2\Pi_{3/2}$	$A^2\Pi_{1/2}$
1.16 eV	15	12	15
2.46 eV	15	13	14
2.47 eV	15	13	14
2.49 eV	15	13	14
2.61 eV	15	13	14
2.87 eV	15	13	14

Tabelle 6.5: Mittlere Vibration der $SrCl$ -Produktmoleküle

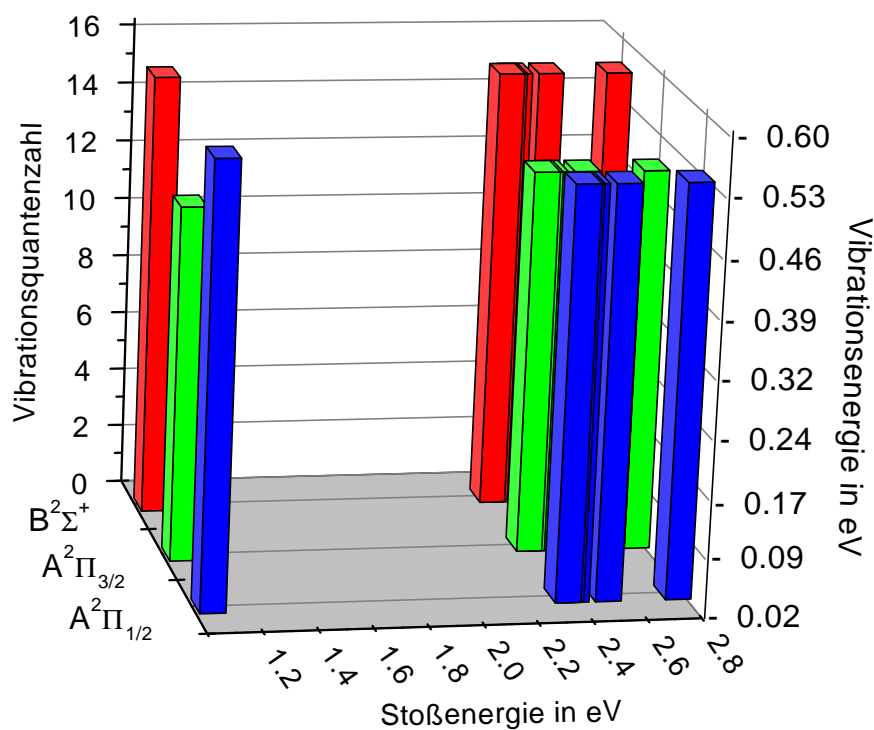


Abbildung 6.11: Mittlere Vibration der $SrCl$ -Moleküle, aufgetragen gegenüber der Stoßenergie

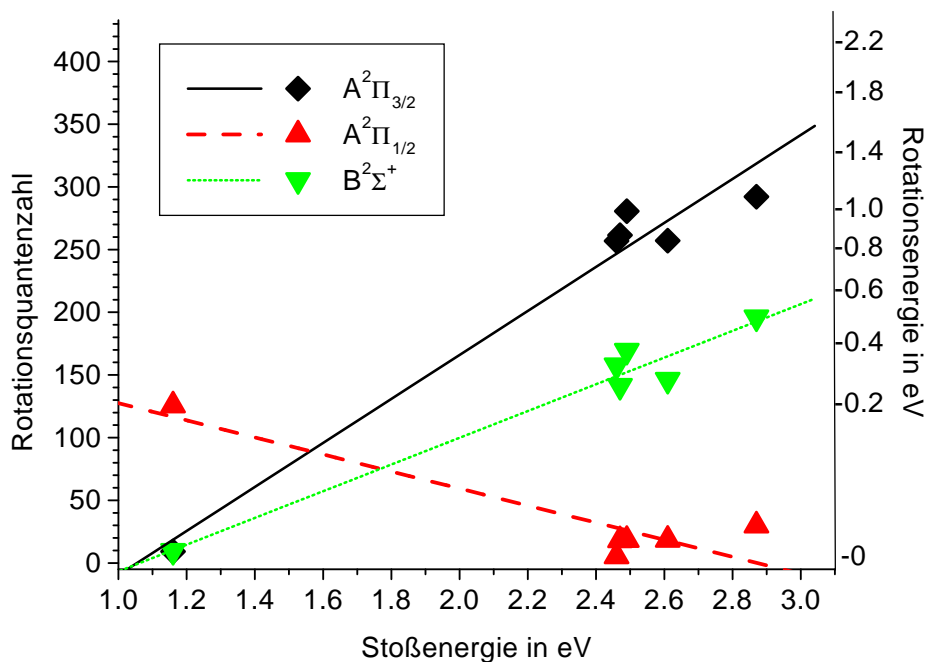


Abbildung 6.12: Rotation der *SrCl*-Produktmoleküle, aufgetragen gegenüber der Stoßenergie

Rotation

Abbildung 6.12 zeigt die Abhängigkeit der Rotation der Produktmoleküle von der Stoßenergie.

Mit steigender Stoßenergie wächst die Rotationsquantenzahl der Produktzustände $B^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi_{3/2}$ an. Die Rotationsquantenzahl des $A^2\Pi_{1/2}$ -Zustandes hingegen sinkt, bzw. bleibt, unterstellt man, die Messung bei 1.2 eV beruhe eventuell auf einem Messfehler, konstant niedrig.

Energiebilanz

Die im Ausgangszustand zur Verfügung stehenden Energien, also die kinetische Stoßenergie und die Exoergizität der Reaktion, teilen sich auf die elektronische Anregung des Produktmoleküls, seine Rotation und Vibration, sowie auf Translation beider

$E_{Sto\beta}$	ΔD_0	el. Zustand	$E_{El.}$	E_{Rot}	E_{Vib}	E_{Trans}
1.16	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.204	0.564	0.603
1.16	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	0.001	0.459	0.873
1.16	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.001	0.564	0.693
2.46	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.000	0.529	2.141
2.46	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	0.846	0.495	1.293
2.46	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.319	0.564	1.675
2.47	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.004	0.529	2.147
2.47	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	0.877	0.495	1.272
2.47	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.256	0.564	1.748
2.49	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.005	0.529	2.167
2.49	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	1.010	0.495	1.159
2.49	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.368	0.564	1.656
2.61	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.005	0.529	2.286
2.61	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	0.848	0.495	1.441
2.61	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.274	0.564	1.870
2.87	2.05	$A^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	1.837	0.012	0.529	2.539
2.87	2.05	$A^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	1.874	1.095	0.495	1.455
2.87	2.05	$B^2\Sigma^+$	1.950	0.492	0.564	1.912

Tabelle 6.6: Energiebilanzen für die Reaktion $Sr + ICl \rightarrow I + SrCl^*$. Alle Energien sind in eV angegeben.

Produkte auf:

$$\Delta D_0 + \bar{E}_{Sto\beta} = E_{el.Anregung} + E_{Rotation} + \bar{E}_{Vibration} + \bar{E}_{Translation} \quad (6.1)$$

Die Exoergizität ist bekannt, die Stoßenergie in jedem Experiment vorgegeben. Der elektronische Zustand des Produktmoleküls, sein Vibrations- und Rotationszustand sind Ergebnisse der Simulation der Spektren. Die einzig verbleibende Unbekannte, die Translationsenergie der Produkte, kann aus der Energiebilanz errechnet werden, wie in Tabelle 6.6 aufgeführt.

Abbildung 6.13 zeigt die so berechneten Translationsenergien der Reaktionspro-

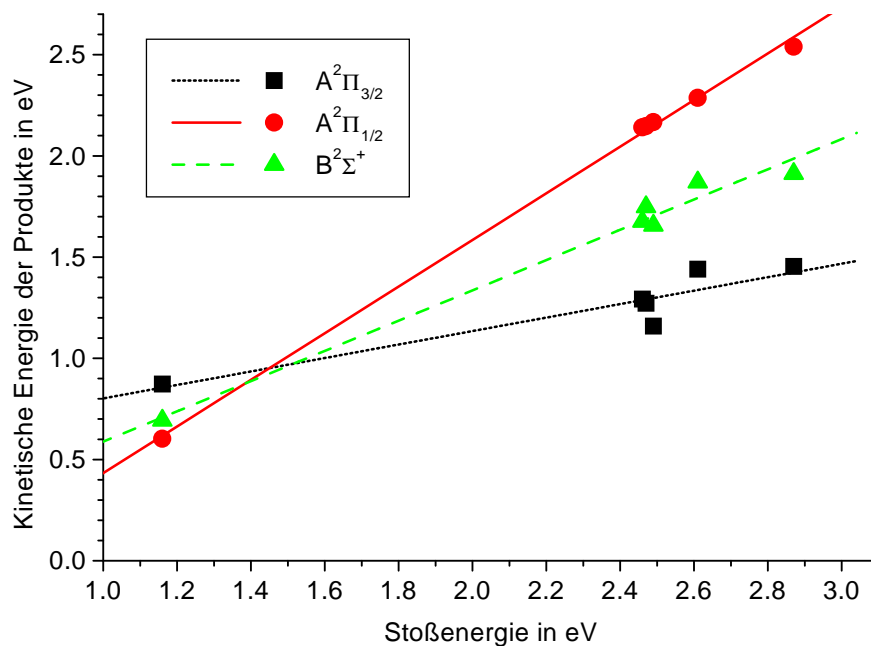


Abbildung 6.13: Translationsenergie der Produktmoleküle

dukte. Zu erkennen ist ein deutlicher Anstieg der Translationsenergie mit steigender Stoßenergie. Bei dem $A^2\Pi_{1/2}$ - und bei dem $B^2\Sigma^+$ -Zustand ist die Steigung nahezu gleich eins, es wird also fast sämtliche zusätzliche Stoßenergie in kinetische Energie der Produkte umgewandelt. Nur bei dem $A^2\Pi_{3/2}$ -Zustand wird ein großer Anteil der Stoßenergie in die Rotation geleitet.

Strontiumjodid

Bei den vorliegenden Stoßenergien ist außer der Entstehung elektronisch angeregten Strontiumchlorids und von angeregten Strontiumatomen auch die Entstehung elektronisch angeregten Strontiumjodids möglich. Allerdings wurden in den gemessenen Spektren keinerlei Strukturen beobachtet, die eindeutig dem Strontiumjodidmolekül zugeordnet werden müssten.

Es zeigt sich jedoch, dass bei einigen der Messungen die Abweichung der Messwerte von dem simulierten Strontiumchloridspektrum in einem Bereich maximal wird, in dem ein eventuelles Strontiumjodid-Spektrum zu erwarten wäre. Diese Abweichungen können also interpretiert werden als ein Indiz für Spuren von Strontiumjodid, die in der Reaktion entstehen könnten. Gegen diese Interpretation spricht allerdings, dass

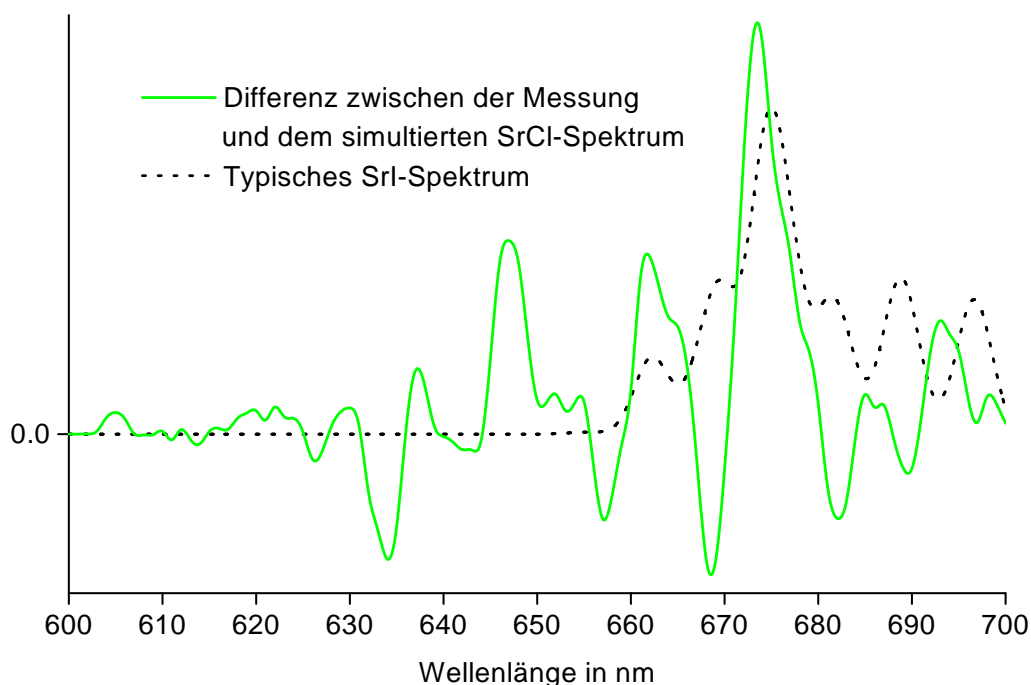


Abbildung 6.14: Abweichung der *SrCl*-Simulation und typisches *SrI*-Spektrum

danach der Anteil des Strontiumjodids ausgerechnet bei der niedrigsten Stoßenergie am höchsten wäre, wo eine Entstehung dieses Produktes dort doch energetisch unterdrückt sein sollte.

Abbildung 6.14 zeigt exemplarisch die Abweichung der *SrCl*-Simulation von den Messwerten und ein typisches *SrI*-Chemilumineszenzspektrum. Für das Strontiumjodid wurde dabei die Annahme gemacht, dass es in derselben Zustandsverteilung entsteht wie das Strontiumchlorid.

Es kann eine obere Schranke für den Anteil entstehenden Strontiumjodids von maximal 4 % angegeben werden.

6.5 Sterische Effekte

Wie in Kapitel 3.7 dargestellt, besitzt das *ICl*-Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment und lässt sich in starken elektrischen Feldern orientieren. Die verschiedenen Orientierungen des Moleküls hinsichtlich der Relativgeschwindigkeit zum stoßenden Strontiumatom können sich in verschiedenen Reaktionsquerschnitt-

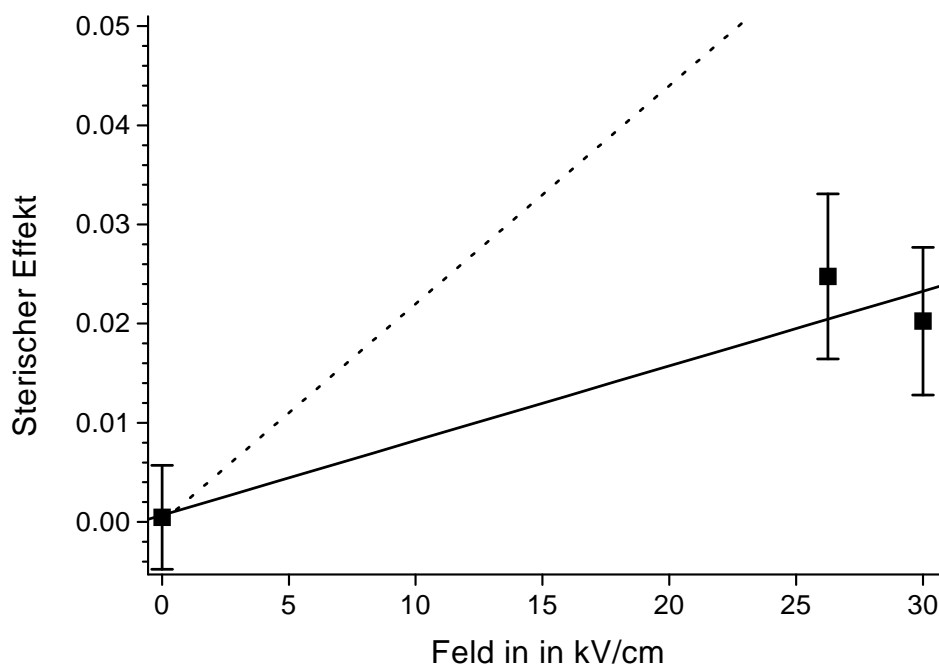


Abbildung 6.15: Sterischer Effekt bei einer Stoßenergie von 2.7 eV und einer Strahltemperatur von 4.5 K in Abhängigkeit von der Feldstärke.

ten manifestieren. Daher können bei unterschiedlichen Orientierungen des Moleküls unterschiedliche reaktive Signale auftreten.

Es wurden deshalb Streuexperimente in statischen elektrischen Feldern durchgeführt und das Chemilumineszenzsignal durch einen breitbandigen Interferenzfilter¹ hindurch beobachtet. Abbildung 6.15 zeigt den gefundenen sterischen Effekt für zwei Elektroden Spannungen bei einer Stoßenergie von 2.7 eV und einer aus der nach Gleichung 3.3 geschätzten Translationstemperatur abgeleiteten Rotationstemperatur des bei einem Staudruck von 600 mbar heliumgeseedeten Jodchloridstrahls von 4.5 K. Es wird deutlich, dass die Orientierung, bei der das Strontiumatom auf die Chlor-Seite des Moleküls trifft, ein etwas größeres Chemilumineszenzsignal liefert. Der sterische Effekt, definiert als die Differenz der Signalintensitäten bei einer Feldrichtung parallel und antiparallel zur Relativgeschwindigkeit, normiert auf die Summe beider Intensitäten, bewegt sich im Bereich von etwa 2 %, also deutlich kleiner als bei dem System $K + IC(CH_3)_3$.

Die gestrichelte Linie zeigt den analog zu Kapitel 4.3 abgeschätzten maximalen

¹Andover 650FS40-50, mit einer Peakwellenlänge von 650 nm, einer mittleren Halbwertsbreite von 40 nm und einem Durchmesser von 50 mm

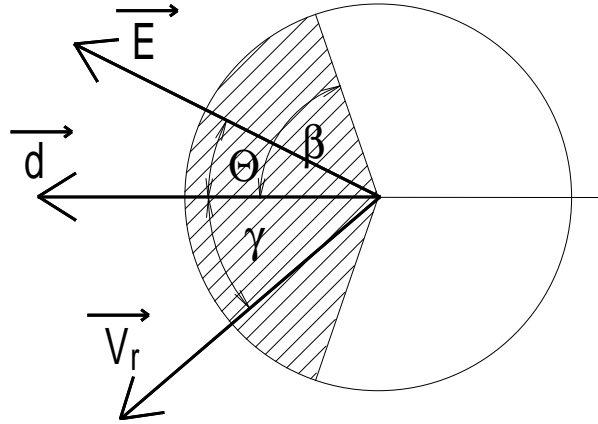


Abbildung 6.16: Painted-Sphere-Modell mit Akzeptanzkegel

sterischen Effekt. Dieser liegt etwa um den Faktor 3 über dem tatsächlich gemessenen.

Um diesen kleineren sterischen Effekt zu erklären modifiziert man das "Painted-Sphere"-Modell dahingehend, dass nicht ein Stoß auf exakt eine Hemisphäre der Kugel zu einer Reaktion führt, sondern der Stoß auf einen Kegel mit dem Öffnungswinkel β , wie in Abbildung 6.16 dargestellt.

Der Wechselwirkungsquerschnitt lässt sich nach [45] berechnen als eine Reihenentwicklung:

$$\sigma(\cos \gamma) = \sum_k P_k(\cos \gamma) \sigma_k \quad (6.2)$$

Dabei sind P_k die Legendre-Polynome, und die Koeffizienten σ_k lauten

$$\sigma_0 = \frac{\pi d^2}{2}(1 - \cos \beta) , \sigma_1 = \frac{\pi d^2}{2}(1 - \cos^2 \beta) , \sigma_2 = \frac{\pi d^2}{2} \frac{5}{8} \cos \beta (1 - \cos^2 \beta) , \sigma_3 = 0 \dots$$

Setzt man nun für die Achsenverteilung einen linearen Zusammenhang an wie in Gleichung 4.3, führt die Reihenentwicklung des Wechselwirkungsquerschnittes bis in das dritte Glied durch, und berechnet den sterischen Effekt analog zu Kapitel 4.3, dann ergibt sich der Zusammenhang:

$$S = \frac{2}{3} A_0 (1 + \cos \beta) \quad (6.3)$$

Aus der Strahltemperatur lässt sich $A_0 = 0.1$ bestimmen, der gemessene sterische Effekt beträgt 0.02. Der Öffnungswinkel des Akzeptanzkegels beträgt demnach 134° .

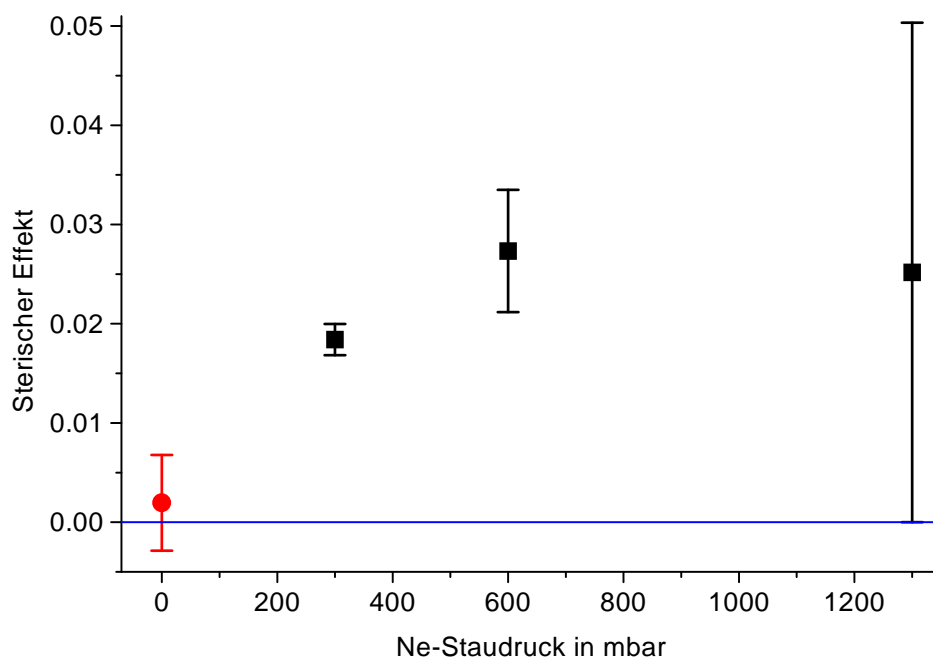


Abbildung 6.17: Sterischer Effekt bei einer Feldstärke von 30 kV/cm in Abhängigkeit vom Seedgas-Staudruck des Sekundärstrahls. Die mit einem runden Symbol markierte Messung ist ein Streuexperiment bei einem Staudruck von 300 mbar ohne elektrisches Feld. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

Abbildung 6.17 zeigt den sterischen Effekt bei einer Feldstärke von 30 kV/cm bei verschiedenen Seedgas-Staudrücken, und damit verschiedenen Energien. Die deutlich ansteigende Tendenz des Effektes mit zunehmendem Staudruck ist auf den immer besser werdenden Orientierungsgrad des Jodchlorid-Moleküls zurückzuführen, da mit einem besser entspannten Überschalldüsenstrahl auch eine deutlich verringerte Rotationstemperatur der Moleküle einhergeht, die Dipole im elektrischen Feld also immer besser orientiert werden.

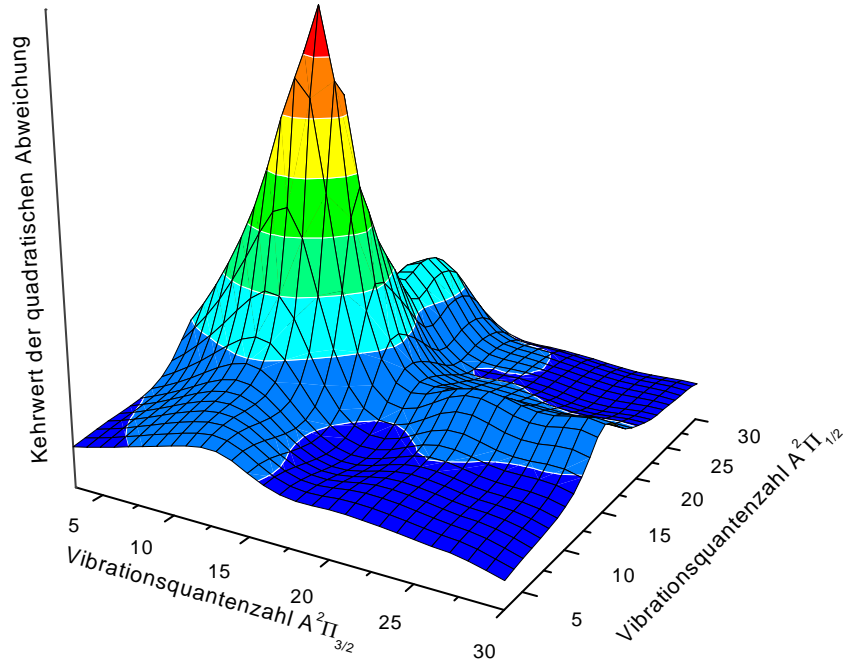


Abbildung 6.18: Kehrwert der Summe der quadratischen Abweichungen des simulierten Spektrums von dem bei der Stoßenergie von 1.16 eV gemessenen in Abhängigkeit von zwei Zentralwerten der Vibrationsverteilungen.

6.6 Signifikanz

Anpassung

Um die Signifikanz der Anpassung zu testen, wurden exemplarisch bei einer Messung zwei der drei Zentralwerte der Vibrationsquantenzahlen unter Beibehaltung der anderen Parameter variiert. Es wurden diejenigen Vibrationszweige ausgewählt, deren Spektren maximal überlagern, nämlich $A^2\Pi_{3/2}$ und $A^2\Pi_{1/2}$. Die jeweilige Summe der quadratischen Abweichungen wurde bestimmt und deren Kehrwerte in Abbildung 6.18 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Parameterfläche ein einzelnes Optimum besitzt, also einen Satz von Vibrationsquantenzahlen, bei denen die Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem Experiment maximal wird. Dies zeigt, dass die Anpassungsrechnung zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen führt, und nicht nur eine rein zufällige Reproduktion des Experimentes liefert.

Abbildung 6.19 zeigt die Summen der quadratischen Abweichungen der simulierten

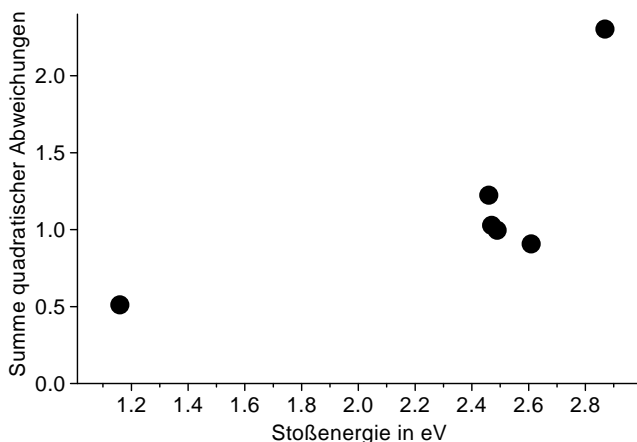


Abbildung 6.19: Summe der quadratischen Abweichungen der Anpassungsrechnungen.

Spektren von den Messungen. Es zeigt sich ein deutliches Ansteigen der Abweichung mit der Stoßenergie. Der Grund hierfür dürfte zum einen in dem immer größer werdenden Fehler der Messwerte liegen, zum anderen aber auch in der Tatsache, dass mit steigenden Stoßenergien die Produktzustandsverteilungen immer breiter werden und mithin das verwendete Anpassungsmodell seine Gültigkeit verliert.

Thermischer Anpassungsansatz

Neben dem in Abschnitt 6.3 vorgestellten Modellansatz wurden auch noch andere Anpassungsmodelle getestet, so z. B. das einer thermischen Verteilung, bei der die Vibrationszustände nach Boltzmann besetzt sind mit:

$$N_v \sim e^{-\frac{\omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2}{k_b T}} \quad (6.4)$$

In Abbildung 6.20 sind verschiedene aus einer Temperaturverteilung gewonnene Spektren dargestellt, zusammen mit einem dazu gehörenden gemessenen Spektrum.

Dieses Modell hat sich jedoch als ungeeignet erwiesen, da es zu einer Verteilung der Vibrationszustände führt, die notwendigerweise bei $v = 0$ ihr Maximum hat, und so bei niedrigen Temperaturen zu einem Spektrum führt, bei dem die Lage und die Höhenverhältnisse der Peaks nicht mit denen der gemessenen Spektren übereinstimmen. Bei höheren Temperaturen führt die Annahme eines thermischen Gleichgewichtes hingegen zu viel stärker verwaschenen Spektren, als in den Messungen beobachtet wurden.

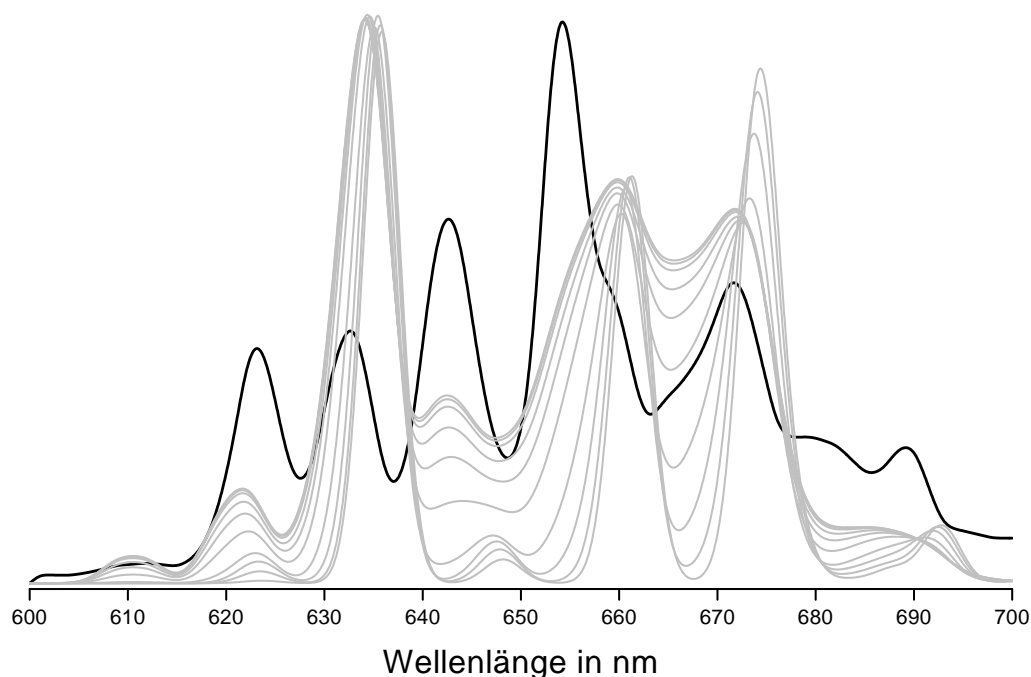


Abbildung 6.20: Vergleich eines gemessenen Spektrums mit simulierten Spektren, bei denen eine Temperaturverteilung der Vibrationszustände angenommen wurde, mit Temperaturen von $T = 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 20000, 50000, 100000$ und 200000 Kelvin.

6.7 Reaktionsmechanismus

Elektronensprung

Ein von MICHAEL MENZINGER[10] entwickeltes Modell für die Erdalkali-Halogen-Reaktionen liefert eine Erklärung für den Ablauf der Reaktion, die im Einklang mit den hier vorgestellten Messergebnissen steht. Abbildung 6.21 zeigt das Korrelationsdiagramm der beteiligten Zustände. Wie in Kapitel 5.1 erläutert, korreliert der Grundzustand des Strontiumchlorids bei den Produkten mit dem Grundzustand des ionisierten Systems $Sr^+ + ICl^-$ bei den Edukten, und die angeregten Strontiumchloridzustände $A^2\Pi, B^2\Sigma^+$ mit dem ersten angeregten Zustand des Strontium-Ions. Der Zustand ionisierten Strontiumchlorids korreliert mit den zweifach ionisierten Edukten $Sr^{2+} + ICl^{2-}$.

Die Edukte treten in ihrem jeweiligen Grundzustand in den Eingangskanal. Kreu-

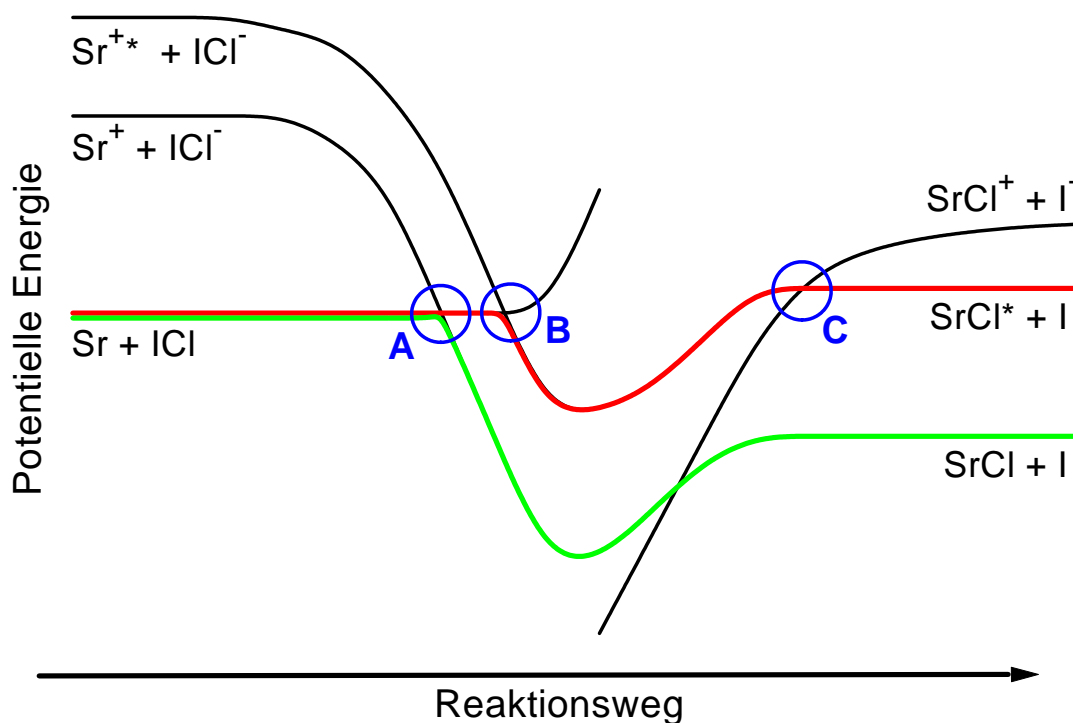


Abbildung 6.21: Korrelationsdiagramm der Reaktion $Sr + ICl \rightarrow SrCl + I$. Die untere schraffierte unterlegte Linie beschreibt den Reaktionsweg in den Grundzustand, die obere den chemilumineszenten Reaktionsweg.

zung A ist vermieden. In der überwiegenden Mehrzahl der Stöße wird das System auf dem adiabatischen Potential verharren und in den Reaktionskanal einbiegen, der zu Strontiumchlorid im Grundzustand führt. Nur der kleinere Anteil der Systeme durchläuft an der Kreuzung A mit der Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit den nichtadiabatischen Übergang und erreicht die vermiedene Kreuzung B. Dort folgt das System adiabatisch der vermiedenen Kreuzung. Dies kann interpretiert werden als der Sprung eines der beiden Elektronen, die das Sr $5s$ -Orbital bevölkern, zum Jodchlorid, während das andere gleichzeitig in das Sr^{+} $4d$ -Orbital des Strontiumions angeregt wird. Das übergesprungene Elektron besetzt, wie in Abbildung 6.22 verdeutlicht, ein antibindendes σ_u -Orbital.

Die Wahrscheinlichkeit des Elektronensprungs ist, wie der nachgewiesene sterische Effekt belegt, nicht für beide Halogenatome gleich, sondern größer, wenn das Strontium auf die Chlor-Seite des Moleküls trifft, als wenn es auf die Jodseite trifft. Als Grund hierfür wird vermutet, dass das antibindende Orbital des Jodchlorids, in das

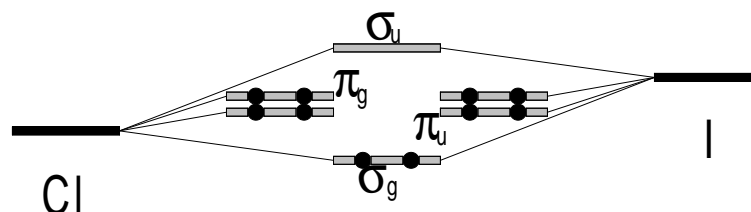


Abbildung 6.22: Orbitalstruktur des Jodchlorids

das Elektron springt, aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten² eher bei dem Chloratom als bei dem Jodatome lokalisiert ist.

Durch das zusätzliche Elektron wird die Bindung des Halogenmoleküls instabil, und es zerfällt. Aufgrund der von dem Feld des nahen Strontium-Ions³ bewirkten Ladungsverschiebung im Halogenmolekül verbleibt das übergesprungene Elektron im Regelfall bei dem dem Strontium am nächsten stehenden Kern. Dies ist, bei den oben diskutierten unterschiedlichen Sprungwahrscheinlichkeiten, normalerweise das Chlor. Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektalmessungen, die ebenfalls darauf hindeuten, dass überwiegend Strontiumchlorid entsteht. Das Ion wird von dem Strontiumion angezogen, während sich das verbleibende neutrale Atom weiter bewegt. Die letzte zu durchlaufende Kreuzung C ist zwar ebenfalls vermieden, allerdings ist wegen der großen Entfernung zwischen dem Jod auf der einen, dem Strontium und dem Chlor auf der anderen Seite das Kopplungsmatrixelement, und damit auch die Energielücke ΔE_c klein, die Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit mithin sehr groß. Das Gros der Systeme wird demnach nichtadiabatisch auf die zu angeregtem Strontiumchlorid führende Asymptote springen.

Die Reaktionsquerschnitte der nach dem Harpooning-Mechanismus ablaufenden Reaktionen können abgeschätzt werden mittels der Magee-Formel [5]:

$$R_C = \frac{14.4 \text{ \AA}}{IE - EA} \quad (6.5)$$

Hierbei ist mit EA die vertikale Elektronenaffinität gemeint, bei der die Positionen der Kerne während der Ionisation unverändert bleiben, und mit IE die Ionisationsenergie. Um den Querschnitt der chemilumineszenten Reaktionskanäle abzuschätzen, wird - im Einklang mit den Überlegungen aus Kapitel 2.2 - der Ansatz einer um die jeweilige elektronische Energie E_{Sr} des korrelierenden angeregten Strontium-Ions

²Chlor 3.16, Jod 2.66

³Bei einem Abstand von $R_c \approx 2.4 \text{ \AA}$ nach Gleichung 6.6 etwa $2.5 \times 10^5 \text{ kV/cm}$

modifizierten Formel verwendet:

$$R_C = \frac{14.4 \text{ \AA}}{IE - EA + E_{Sr^+}} \quad (6.6)$$

Dabei ist:

- $IE = 5.69 \text{ eV}$ nach [18]
- $EA = 1.48 \text{ eV}$ nach [46]
- $E_{Sr^+(4d)} = 1.82 \text{ eV}$ nach [18]

Es ergibt sich für die Grundzustandsreaktion ein Querschnitt von 36.7 \AA^2 , für die mit dem ersten angeregten Zustand des Strontiums korrelierenden Chemilumineszenzkanäle ein Querschnitt von 17.9 \AA^2 . Bei einem so großen Reaktionsquerschnitt müsste ein weit größeres Chemilumineszenzsignal beobachtbar sein. Die geringe Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit des nichtadiabatischen Übergangs an Kreuzung A ist aber verantwortlich für die nur relativ geringe Intensität, da die überwiegende Mehrzahl der reaktiven Stöße so im nichtchemilumineszenten Reaktionskanal verläuft.

Stripping-Modell

Nach dem "Stripping"-Modell[47] wird davon ausgegangen, dass nach dem Elektronensprung keinerlei weitere Wechselwirkung zwischen dem neutralen Jodatome und den beiden Ionen stattfindet. Abbildung 6.23 zeigt die Situation im Massenschwerpunktssystem (CM-System).

Das Strontiumatom und das Jodchloridmolekül nähern sich einander mit dem Stoßparameter b und der Relativgeschwindigkeit $V_{rel} = V_{ICl} - V_{Sr}$. Die Produkte verlassen den Stoßbereich mit dem Stoßparameter b' und der Relativgeschwindigkeit $V'_{rel} = V_I - V_{SrCl}$. Durch den Impulserhaltungssatz und die Annahme, dass sich das Jodatome mit konstant-unveränderter Geschwindigkeit bewegt, lassen sich b' und V'_{rel} bestimmen. Es gilt der Drehimpulserhaltungssatz, d.h. die Summe aller Drehimpulse vor und nach dem Stoß ist gleich. Der Drehimpuls vor dem Stoß wird gegeben durch den Bahndrehimpuls der Edukte $L_{Sr+ICl} = \mu V_{rel} b$, wobei $\mu = \frac{m_{Sr} m_{ICl}}{m_{Sr} + m_{ICl}}$ die reduzierte Masse der Edukte ist. Nach dem Stoß wird der Gesamtdrehimpuls gegeben durch

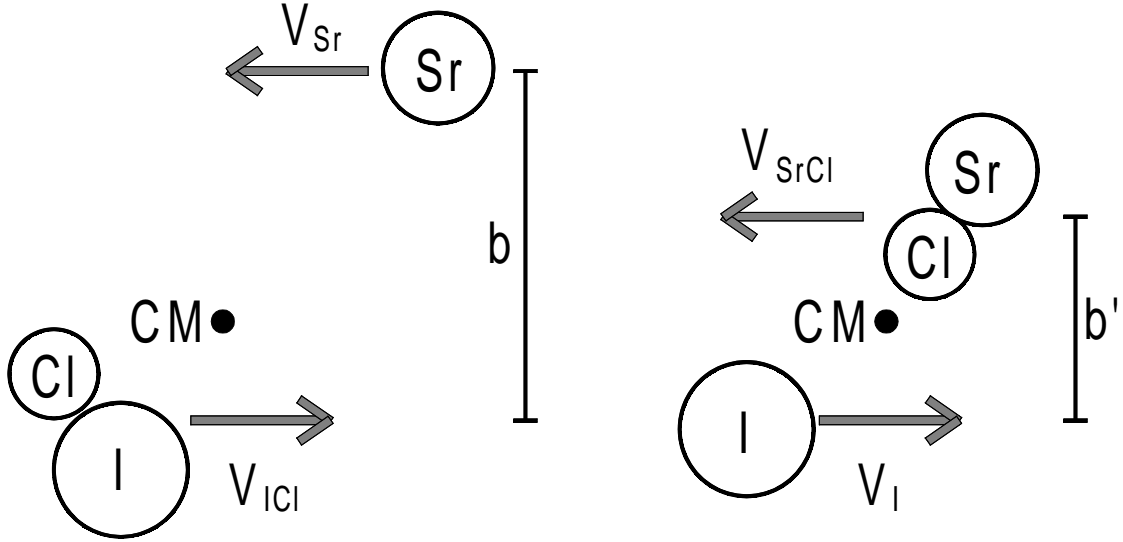


Abbildung 6.23: Position und Geschwindigkeit der Teilchen und des Massenschwerpunktes unmittelbar vor bzw. nach der Reaktion

den Bahndrehimpuls der Produkte und durch die Rotation des Strontiumchloridmoleküls, $L_{SrCl+I} + \hbar N = \mu' V'_{rel} b' + \hbar N$, wobei $\mu' = \frac{m_{SrCl} m_I}{m_{SrCl} + m_I}$ die reduzierte Masse der Produkte ist.

$$L_{Sr+ICl} = L_{SrCl+I} + \hbar N$$

$$\mu V_{rel} b = \mu' V'_{rel} b' + \hbar N$$

Daraus lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Drehimpulsquantenzahl des Produktmoleküls und dem Stoßparameter b errechnet:

$$N = \frac{1}{\hbar} \mu_k V_{rel} b \quad (6.7)$$

dabei ist

$$\mu_k = \frac{m_{Sr} m_{ICl}}{m_{SrCl}} - \frac{m_I m_{Sr}^2}{m_{SrCl}^2} - \frac{m_I^2 m_{Sr}^2}{m_{SrCl}^2 m_{SrCl}} = 38.2 \text{ amu}$$

Der Elektronensprung findet nach Gleichung 6.6 bei etwa $R_C = 2.4 \text{ \AA}$ statt. R_c ist daher eine obere Schranke für den Stoßparameter b . Aus Gleichung 6.7 lässt sich

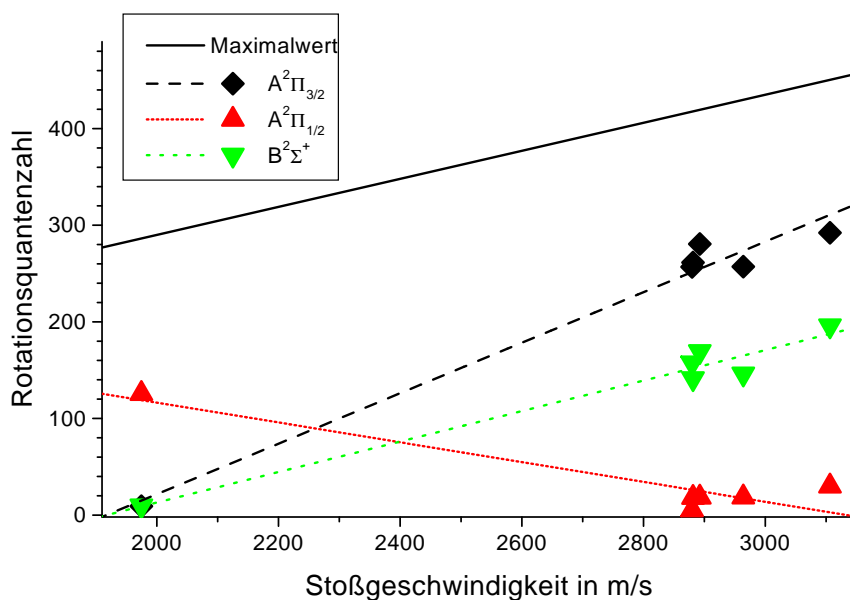


Abbildung 6.24: Gemessene und errechnete maximale Drehimpulsquantenzahlen

somit eine obere Schranke für den Rotationszustand, den das Produktmolekül unter Einhaltung des Drehimpulserhaltungssatzes einnehmen kann, ableiten:

$$N = \frac{1}{\hbar} \mu_k V_{rel} R_C \quad (6.8)$$

Abbildung 6.24 zeigt die gemessenen Rotationsquantenzahlen und die Ergebnisse dieser Abschätzung. Sämtliche Messwerte liegen unter dem abgeschätzten Maximalwert; das Reaktionsmodell steht demnach nicht im Widerspruch mit den Messwerten.

Reaktionsmechanismus bei angeregtem Strontium

Diese Modellvorstellung erklärt auch den Befund von KOWALSKI ET. AL. [38, 48, 39, 41, 49, 42, 50], dass der chemilumineszente Reaktionskanal durch eine elektronische Anregung des Strontiumatoms stark intensiviert wird. Abbildung 6.25 zeigt den Reaktionsweg.

Die Kreuzung *A* des $Sr^* + ICl$ -Potentials mit dem ionischen Potential $Sr^+ + ICl^-$ findet bei einem größeren Kernabstand statt als die vom Grundzustandsstrontium durchlaufene Kreuzung, was in einer höheren Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit resultiert. Die angeregten Strontiumatome werden also mit deutlich größerer

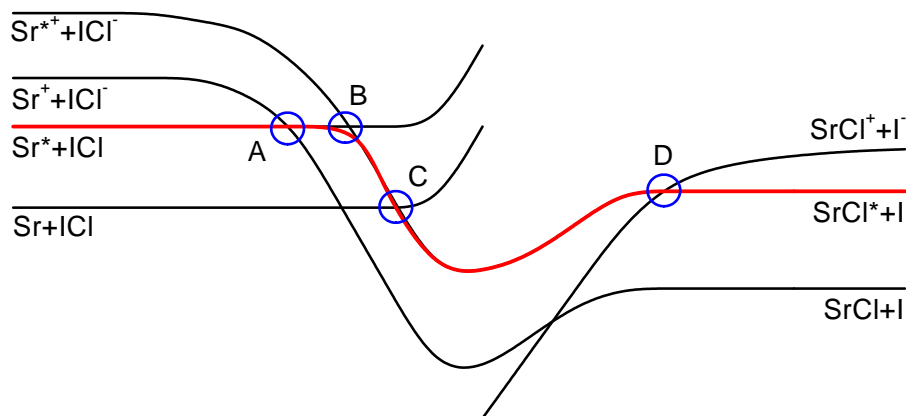


Abbildung 6.25: Reaktionsweg für angeregtes Strontium. Die Eduktzustände stehen auf der linken, die Produktzustände auf der rechten Seite.

Wahrscheinlichkeit den nichtadiabatischen Übergang durchlaufen, als die nicht angeregten. Der größere Kernabstand der Kreuzung *B*, verglichen mit der Streuung an Grundzustands-Strontium, resultiert in einem vergrößerten Wirkungsquerschnitt für den Prozess des Elektronensprungs. Zwischen den Kreuzungen *A* und *B* wird das Strontiumion beschleunigt, passiert wegen seiner grossen Geschwindigkeit mit hoher Wahrscheinlichkeit die vermiedene Kreuzung *C* in einem nichtadiabatischen Übergang, und verbleibt auf der Linie, die in der zu angeregtem Strontiumchlorid führenden Asymptote mündet.

Klassische Interpretation des Reaktionsmechanismus

Abbildung 6.26 zeigt die klassische Interpretation des Reaktionsmechanismus für Grundzustands-Strontium. Als erstes ist die Ausgangssituation dargestellt: das Strontiumatom im elektronischen Grundzustand stößt auf das Jodchloridmolekül. Im zweiten Bild springt eines der Valenzelektronen des Strontiums hinüber zum Molekül, während das andere gleichzeitig in ein angeregtes Orbital des verbleibenden Strontiumions wechselt. Das dritte Bild zeigt die Situation unmittelbar nach dem Elektronensprung: Die Bindung des Halogenmoleküls ist gelöst, das Elektron verbleibt wegen der höheren Elektronegativität bei dem Chlor, während das Jod neutral bleibt. Die beiden Ionen ziehen sich nun gegenseitig an und formen zusammen ein ionisch gebundenes Molekül, während das Jodatome die Stoßzone weitgehend wechselwirkungsfrei verlässt. Im letzten Bild ist der Endzustand dargestellt: ein Strontiumchloridmolekül hat sich gebildet. Dessen angeregtes Valenzelektron fällt in den Grundzustand und sendet dabei ein Photon aus, welches detektiert werden kann.

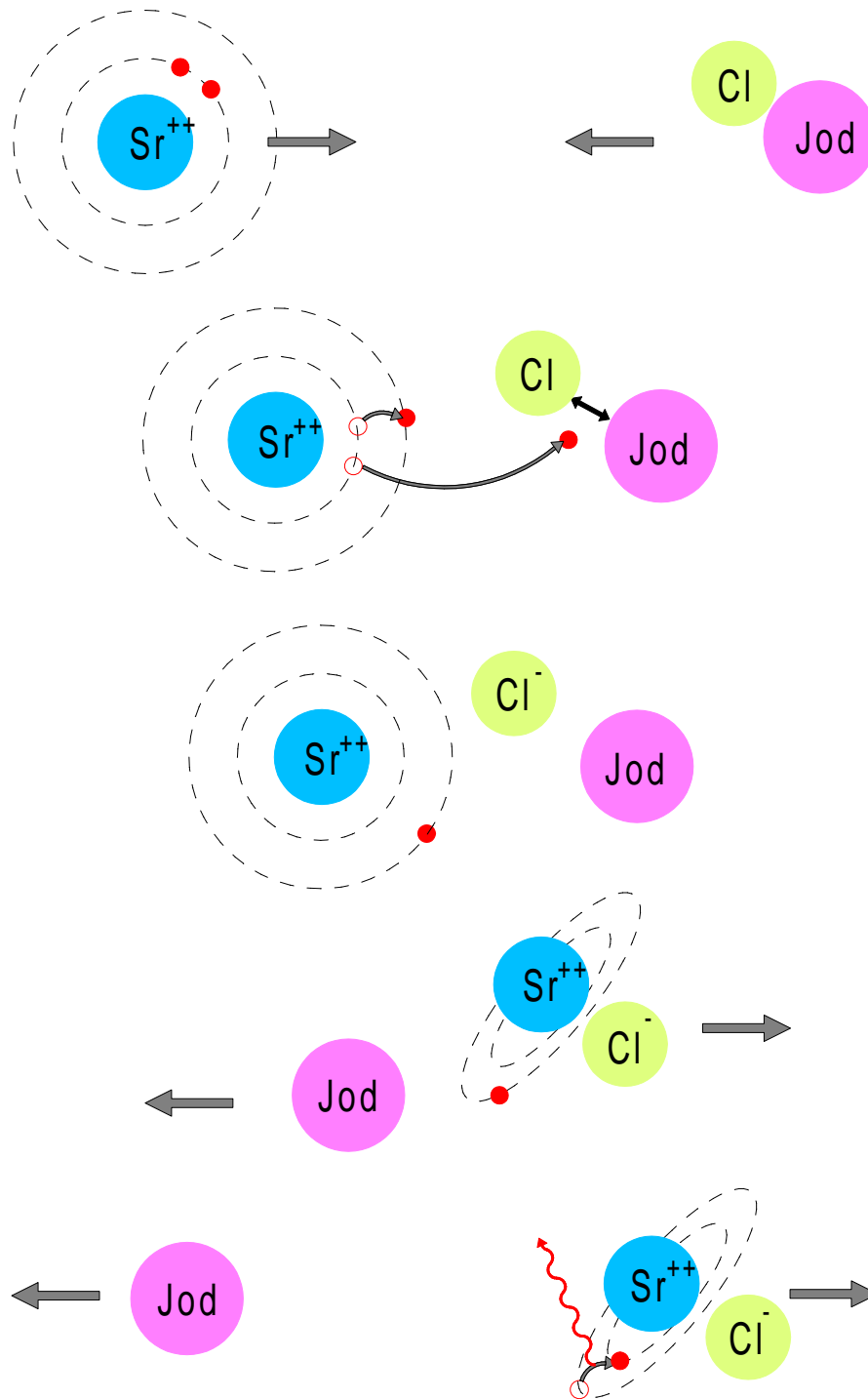


Abbildung 6.26: Klassisches Bild des Reaktionsmechanismus

7 Zusammenfassung

7.1 Kalium und t-Butyljodid

Es wurde gezeigt, dass bei dem Stoß von Kalium an t-Butyljodid eine Stoßanregung des Kaliumatoms stattfindet. Die Intensität des Fluoreszenzsignals wurde in Abhängigkeit von der Stoßenergie beobachtet, und eine sehr gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen festgestellt. Der Prozess setzt ohne zusätzliche Schwelle ein, sobald er energetisch möglich wird. Außergewöhnlich hohe sterische Effekte wurden gemessen und gezeigt, dass die Stoßanregung bevorzugt stattfindet, wenn das Kaliumatom auf die Jodseite des Moleküls stößt.

Eine Modellvorstellung für den Ablauf des Stoßes wurde entwickelt, mit der die Ergebnisse des Experimentes erklärt werden können: das Auftreten von Photonen des Kaliumübergangs, das Einsetzen des Prozesses sobald er energetisch möglich ist, das Schwellenverhalten, der starke sterische Effekt und die schwache Vorwärtsstreuung der Kaliumatome.

Die Überprüfung der Vermutung, dass dieser Stoßanregungsprozess mit der Ursache des von JOCHEN MOELLER [13] beobachteten Peaks im Konturplot identisch ist, erfordert jedoch noch genauere Messungen der Produktwinkel- und Geschwindigkeitsverteilungen bei verschiedenen Stoßenergien. Diese Messungen sind derzeit in unserem Labor in Arbeit.

7.2 Strontium und Jodchlorid

Fazit

Erstmals konnten in dieser Arbeit Chemilumineszenzspektren des Systems $Sr + ICl$ bei verschiedenen definierten Stoßenergien aufgenommen werden. Ein sehr einfaches und effektives Anpassungsmodell wurde entwickelt, welches die gemessenen Spektren

erklärt, und für die verschiedenen Stoßenergien physikalisch sinnvolle Veränderungstendenzen der Produktzustände aufzeigt. Desweiteren wurde, ebenfalls zum ersten Mal, ein signifikanter sterischer Effekt bei diesem System beobachtet.

Die wesentlichen chemilumineszenten Prozesse konnten durch eine Simulation der Spektren identifiziert werden als die reaktive Bildung elektronisch angeregten Strontiumchlorids in den Zuständen $A^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ und $B^2\Sigma^+$. Es wurde die Verteilung der Vibrationszustände der Reaktionsprodukte bestimmt und gezeigt, dass sie stark nicht-thermisch ist. Ebenso wurden hohe Rotationsanregungen gefunden.

Die Ergebnisse der Anpassungsrechnung sowie der gefundene sterische Effekt stehen im Einklang mit den theoretischen Vorhersagen des "Harpooning"-Mechanismus und des "Stripping"-Modells.

Perspektiven

Zur detaillierteren Bestimmung der Abhängigkeit der Spektren von der Stoßgeschwindigkeit fehlen Messungen in weiteren Geschwindigkeitsbereichen; insbesondere zwischen 1.2 eV und 2.4 eV wären weitere Messungen sinnvoll. Ebenfalls wünschenswert wäre eine genaue Analyse der Rotationsverteilung des Jodchloridstrahles, eventuell mittels "Laserinduzierter Fluoreszenz" (LiF). Mit Hilfe dieser Daten wäre es dann möglich, die Anisotropie des Reaktionsquerschnittes aus den gemessenen sterischen Effekten detaillierter zu ermitteln.

Die Achillesferse des Experimentes war die extrem niedrige Signalintensität. Grundvoraussetzung, Dreh- und Angelpunkt einer jeden Verbesserung oder Variation des Experimentes muss also die Erhöhung der Signalintensität sein. Die Intensität der Eduktstrahlen wird durch das Saugvermögen der Diffusionspumpen limitiert und hat nur noch wenig Verbesserungspotential. Wie in Kapitel 3.6 dargelegt ist der Lichtnachweis ebenfalls bereits recht effektiv, und nur noch marginal verbesserbar.

Ein Signalverlust von etwa drei bis vier Größenordnungen findet im Spektrometer statt. Dies liegt zum Einen an den Verlusten an den optischen Komponenten, an der Tatsache, dass nur eine Beugungsordnung für den Nachweis zur Verfügung steht, und an dem langen Strahlweg, den das Licht im Spektrometer zurücklegen muss, was hohe Anforderungen an den Winkel, unter dem die Photonen aus dem Glasfaserbündel ausgekoppelt werden, stellt.

Zum Anderen liegt dieser Signalverlust aber auch in der Tatsache begründet, dass zu jedem Zeitpunkt nur eine Wellenlänge beobachtet, und der Rest ausgeblendet wird. Bei einer mittleren Halbwertsbreite von 2 nm und einem Messbereich von 600-700 nm wird hier somit 98 % des Signals vergeudet.

Eine wesentliche Verbesserung wäre es also, das gesamte Spektrum instantan aufzunehmen. Möglich wäre dies mit einer mit Flüssigstickstoff gekühlten iCCD¹-Kamera, also einer Kamera, der ein Lichtverstärker vorgeschaltet ist. Dieser besteht aus einer mit einer photoelektrischen Schicht versehenen Vielkanalplatte und einem phosphoreszierenden Schirm. Mittels dieser Technik wäre es möglich, das gesamte Chemilumineszenzsignal durch das Spektrometer hindurch auf den CCD-Chip zu projizieren und so das Messsignal um den Faktor 50 zu erhöhen.

Dies könnte die Messung von Spektren mit deutlich verbesserter Auflösung ermöglichen, die bessere Rückschlüsse auf die Produktzustände zuließen. Möglich wäre auch die Messung von Spektren bei verschiedenen Orientierungen des Jodchloridmoleküls. Die Veränderung des Verhältnisses der Strontiumchlorid- zur Strontiumjodidentstehung bei verschiedenen Orientierungen der Edukte wäre ein interessanter Test des hier verwendeten Erklärungsmodells.

Es bleibt spannend.

¹intensified Charge Coupled Device

A Anhang

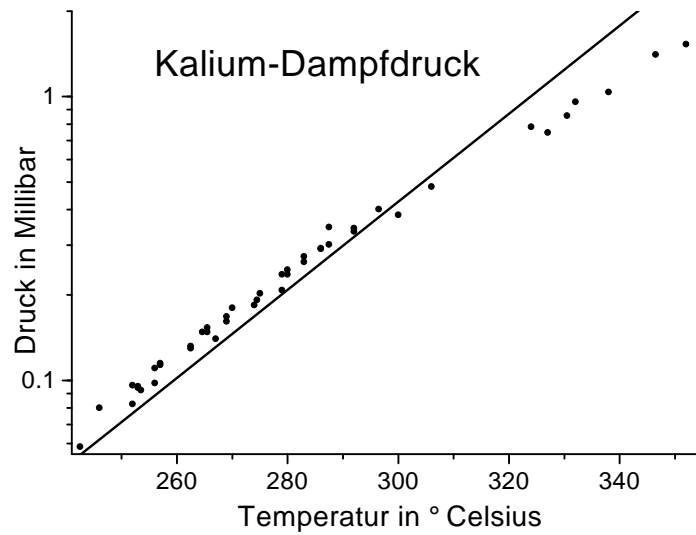


Abbildung A.1: Dampfdruckkurve des Kaliums nach nach NESMEYANOV [51]

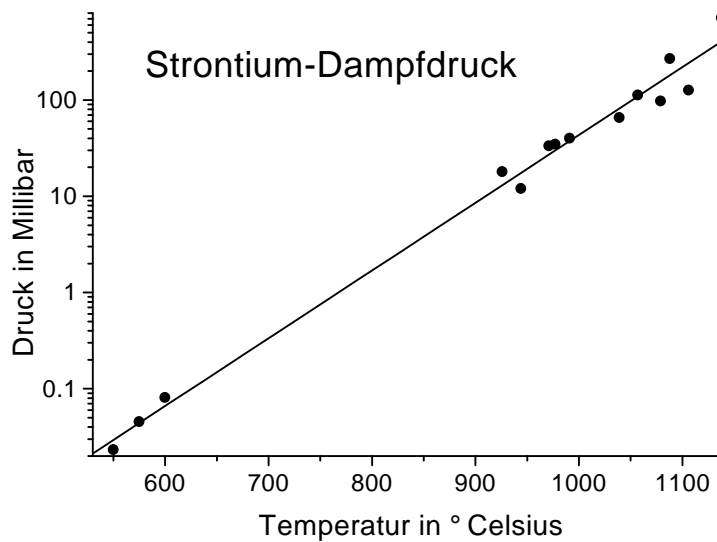


Abbildung A.2: Dampfdruckkurve des Strontiums nach NESMEYANOV [51]

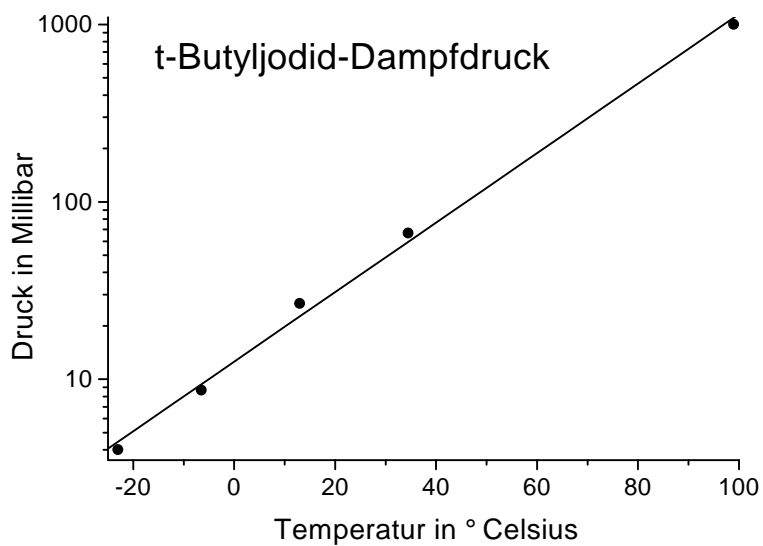


Abbildung A.3: Dampfdruckkurve des t-Butyljodids nach MILAZZO [52]

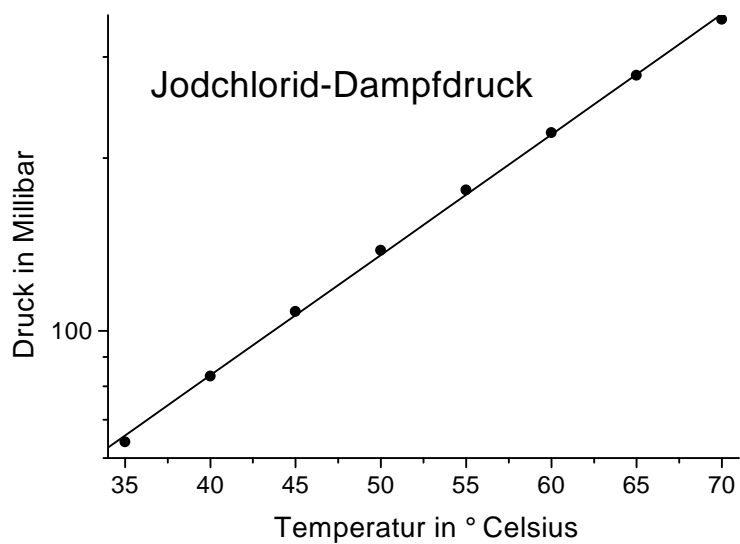


Abbildung A.4: Dampfdruckkurve des Jodchlorids nach GMELIN [53].

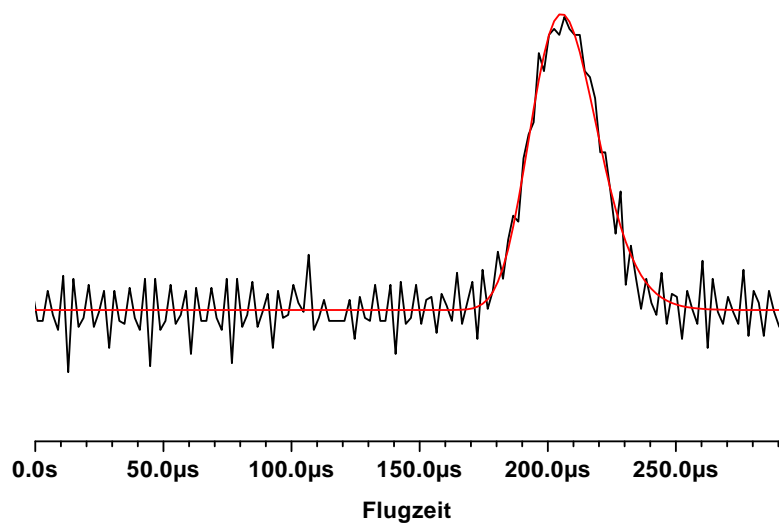


Abbildung A.5: Exemplarische Kalium-Flugzeitverteilung

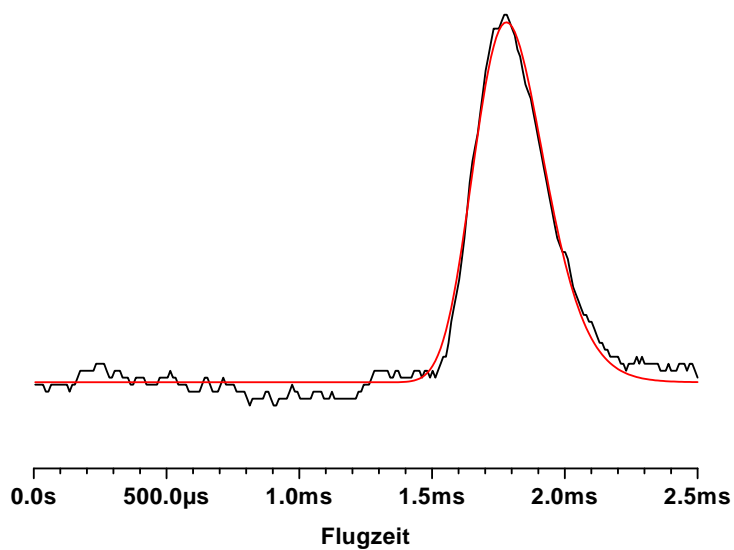


Abbildung A.6: Exemplarische t-Butyljodid-Flugzeitverteilung

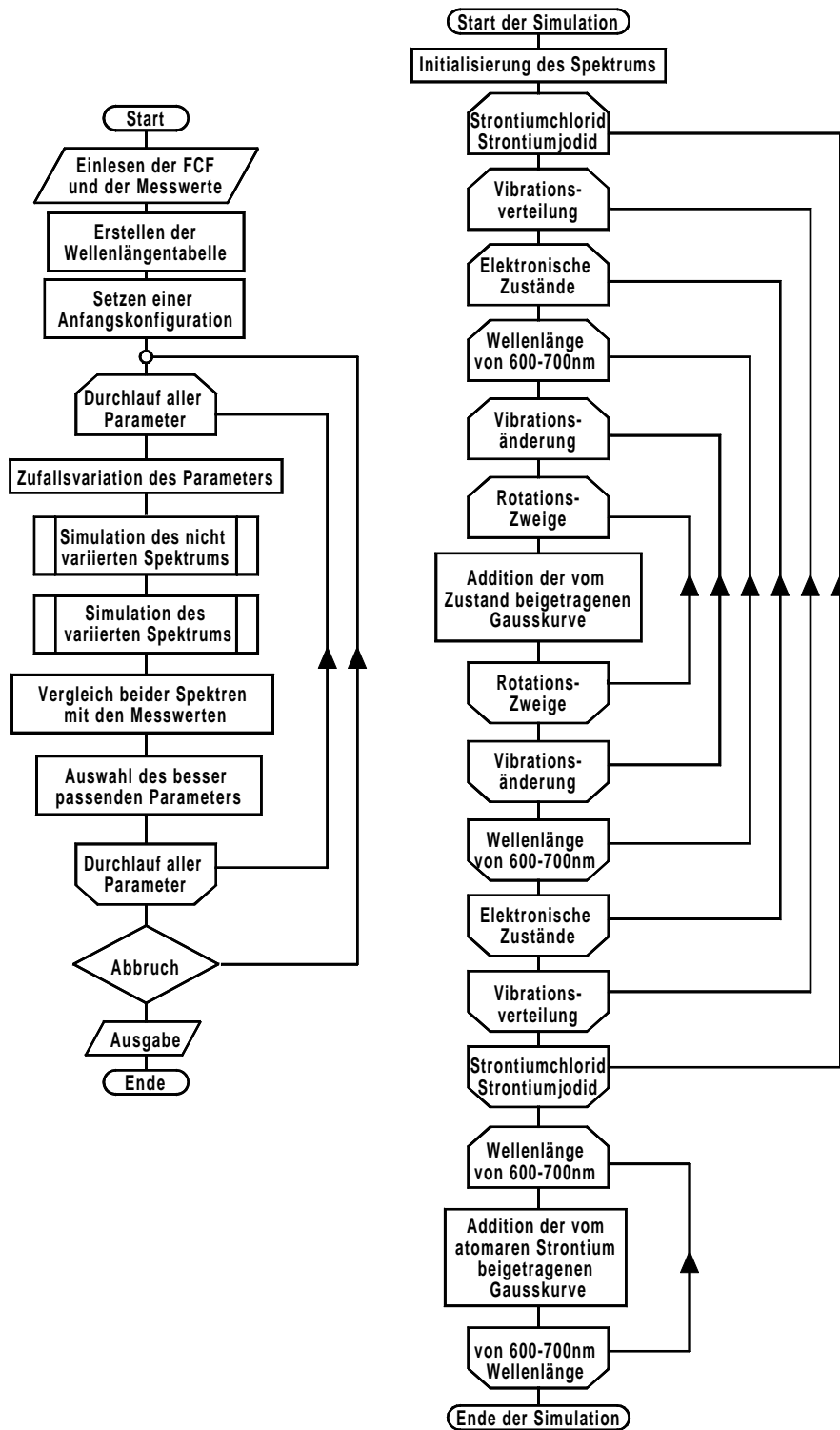


Abbildung A.7: Flussdiagramm des Simulationsprogrammes. Das linke Schema stellt das gesamte Anpassungsprogramm dar, das rechte Schema die Ausschnittsvergrößerung der Simulation eines einzelnen Spektrums bei fest vorgegebenen Parametern.

Literaturverzeichnis

- [1] L. D. LANDAU. Phys. Z. Sowjetunion, 1:88, 1932.
- [2] L. D. LANDAU. Phys. Z. Sowjetunion, 2:46, 1932.
- [3] CLARENCE ZENER: *Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels*. Royal Society of London, 137:969–702, 1932.
- [4] CLARENCE ZENER: *Dissociation of Excited Diatomic Molecules by External Perturbations*. Royal Society of London, 140:660–668, 1932.
- [5] JOHN L. MAGEE: *The Mechanism of Reactions Involving Excited Electronic States*. Journal of Chemical Physics, 8:687–698, 1940.
- [6] ERIC A. GISLASON: *Alkali Halide Vapors*, Kapitel 13, Seiten 415–440. P. Davidovits, D. L. McFadden, Academic Press, 1979.
- [7] M. POLANYI: *Atomic Reactions*. Williams and Northgate, 1932.
- [8] BENOIT SOEP AND JEAN MICHEL MESTDAGH: *Electron Transfer in Chemistry*, Band 4, Kapitel Electron-Transfer Reactions Involving Atoms, Molecules and Clusters, Seiten 637–651. 2001.
- [9] MICHAEL MENZINGER: *Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionisation*, Kapitel The $M + X_2$ Reactions: A Case Study, Seiten 25–66. Arthur Fontijn, North Holland Publishing, 1985.
- [10] MICHAEL MENZINGER: *Chemiluminescent and Chemiionizing Metal-Halogen Reactions as Paradigms of Diabatic Reaction Dynamics*. Acta Physica Polonica, A73:85–117, 1988.
- [11] WALTER GROTHE: *Molekularstrahluntersuchungen zustandsspezifischer differentieller und integraler Reaktionsquerschnitte: $M + HF(v, j) \rightarrow MF + H(M = Li, Na)$* . Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1987.

- [12] GIUSEPPE SCIURBA: *Molekularstrahluntersuchungen zum System $K + HCl(v, j) \rightarrow KCl + H$ und $O(^3P) + HBr \rightarrow OH(v, j) + Br$* . Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1994.
- [13] JOCHEN MOELLER: *Orientierung asymmetrischer Kreisel: Sterische Effekte bei der reaktiven Streuung von Kalium an aromatischen und aliphatischen Jodverbindungen*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1997.
- [14] OLAF HÖBEL: *Reaktive Streuung an Molekülen mit ausgerichteter und isotroper Achsenverteilung: $Li + HF(v=0,1) \rightarrow LiF + H$* . Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 2001.
- [15] BALZERS AG: *Betriebsanweisung Quadrupol-Massenspektrometer QMG-311*, 1974.
- [16] LECROY: *The Model 9400 Digitale Oscilloscope Operators Manual*, 1986.
- [17] RAINER MITTAG: *Schnelle Messelektronik für Flugzeitmessungen*. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1983.
- [18] A.A. RADZIG, B.M. SMIRNOV: *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer, 1985.
- [19] JOEL Q. WILLIAMS AND WALTER GORDY: *Microwave spectra and Molecular Constants of Tertiary Butyl Chloride, Bromide and Iodide*. Journal of Chemical Physics, 18:994–995, 1950.
- [20] C.G. LE FÈVRE AND R.J.W. LE FÈVRE: *Molecular Polarisability. Its Anisotropy in Aliphatic and Aromatic Structures*. Journal of the Chemical Society, Seiten 1577–1588, 1954.
- [21] KARL VON MEYENN: *Rotation von zweiatomigen Dipolmolekülen in starken elektrischen Feldern*. Zeitschrift für Physik, 231:154–160, 1970.
- [22] ANDREAS REMSCHEID: *Molekülorientierung im homogenen elektrostatischen Feld: Eine neue Technik zur Untersuchung sterischer Reaktionseigenschaften am Beispiel $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$* . Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1990.
- [23] H.J. LOESCH AND A. REMSCHEID: *Brute force in molecular reaction dynamics: A novel technique for measuring steric effects*. Journal of Chemical Physics, 93(7):4779–4790, 1990.
- [24] H.J. LOESCH AND J. MÖLLER: *Reactive Scattering from Brute Force Oriented Molecules: $K + IR \rightarrow KI + R$ ($R = i - C_3H_7$ and $t - C_4H_9$)*. Journal of Physical Chemistry A, 102:9410–9419, 1998.

-
- [25] R.D.LEVINE, R.B.BERNSTEIN: *Post-Threshold Energy Dependence of the Cross Section for Endoergic Processes: Vibrational Excitation and Reactive Scattering*. J. Chem. Phys., 56:2281–2287, 1972.
- [26] J.C. LOISON, A. DURAND, G. BAZALGETTE, R. WHITE, E. AUDOUARD, AND J. VIGUE: *Molecular Axis Orientation by the "Brute Force" Method*. Journal of Physical Chemistry, 99:13591–13596, 1995.
- [27] R.D. LEVINE, R.B. BERNSTEIN: *Molekulare Reaktionsdynamik*. Teubner Studienbücher: Chemie, 1991.
- [28] HASAN ATALAN: *Private Mitteilung*, 2002.
- [29] PAUL J. DAGDIGIAN, HOWARD W. CRUSE AND RICHARD N. ZARE: *Radiative lifetimes of the alkaline earth monohalides*. Journal of Chemical Physics, 60:2330–2339, 1974.
- [30] K.P. HUBER, G. HERZBERG: *Constants of diatomic Molecules*, Band 4 der Reihe *Molecular spectra and molecular structure*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [31] S.N. SUCHARD: *Spectroscopic Data*. Plenum Publishing Company, New York, 1975.
- [32] W.E. ERNST, J.O. SCHRÖDER: *Doppler free polarisation spectroscopy of SrCl: The $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system*. Journal of Chemical Physics, 81(1):136–142, 1984.
- [33] J.O. SCHRÖDER, C. NIETSCH AND W.E. ERNST: *The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ Transition of SrCl: Rotational Analysis and Deperturbation*. Journal of Molecular Spectroscopy, 127:255–271, 1988.
- [34] ROBERT S. MULLIKEN: *The Interpretation of Band Spectra. Part 2c: Empirical Band Types*. Reviews of Modern Physics, 3:89–155, 1931.
- [35] MING-LIANG WANG, KE-LI HAN, JI-PING ZHAN, VICTOR WEI-KEH WU, GUO-ZHONG HE, NAN-QUAN LOU: *Reaction dynamics of the $Sr(^3P_J) + RI \rightarrow SrI^* + R$ ($R = CH_3, CH_3CH_2$) systems: rotational alignment, electronic state branching ratio and vibrational state population of products*. Chemical Physics Letters, 278:307–312, 1997.
- [36] MING-LIANG WANG, KE-LI HAN, JI-PING ZHAN, JIAN-HUA HUANG, GUO-ZHONG HE: *Rotational alignment from the reactions $Sr(^3P_J) + CCl_4$ and $CHCl_3$* . Chemical Physics, 236:387–392, 1998.

- [37] MING-LIANG WANG, KE-LI HAN, SHU-LIN CONG, GUO-ZHONG HE, NAN-QUAN LOU: *Rotational alignment from the $Sr(^3P_J)+CH_2ClI$ chemiluminescent reaction*. Chemical Physics, 238:481–485, 1998.
- [38] ANDRZEJ KOWALSKI AND JÓZEF HELDT: *Chemiluminescent Studies of Excited Mg and Sr Atoms with Cl_2 in the Beam-Gas Arrangement*. Chemical Physics Letters, 42(2):240–243, 1977.
- [39] P. KIERZKOWSKI, R. ŁAWRUSZCZUK, A. KOWALSKI: *Chemiluminescence of alkaline earth monoiodides in collisions of metastable Mg, Ca and Sr atoms with I_2* . Chemical Physics Letters, 225:369–374, 1994.
- [40] B. PRANSZKE, P. KIERZKOWSKI, A. KOWALSKI: *Steric effects in chemiluminescent reactions of metastable Ca^* , Sr^* atoms with isomeric propyl halides*. Chemical Physics Letters, 309:183–190, 1999.
- [41] P. KIERZKOWSKI, R. ŁAWRUSZCZUK, A. KOWALSKI: *Chemiluminescence quasi-continua in collisions of $Ca(^1S)$, $Sr(^1S)$ and $Mg(^3P)$ atoms with I_2* . Chemical Physics, 190:131–138, 1995.
- [42] P. KIERZKOWSKI, B. PRANSZKE, A. KOWALSKI: *Electronic branching ratios in the chemiluminescent reactions of $Sr(^1S)$ and $Sr(^3P, ^1D)$ atoms with ICl and IBr* . Chemical Physics Letters, 254:391–396, 1996.
- [43] H.J. MEYER, U. ROSS AND TH. SCHULZE: *Observation of activation energies in the chemiluminescent reactions of Sr with Cl_2 and Br_2 at collision energies below 4eV*. Journal of Chemical Physics, 82(6):2644–2649, 1985.
- [44] D. J. AUERBACH, M. M. HUBERS, A. P. M. BAEDE AND J. LOS: *Chemionisation in Alkali-Heteronuclear Halogen Collisions: Role of Excited Molecular Ion States*. Chemical Physics, 2:107–118, 1973.
- [45] MARC ESPOSITO AND GLENN T. EVANS: *Steric effects and cones of reaction in gas-phase reactions*. Journal of Chemical Physics, 97:4846–4858, 1992.
- [46] M. M. HUBERS, A. W. KLEYN UND J. LOS: *Ion Pair Formation in Alkali-Halogen Collisions at High Velocities*. Chemical Physics, 17:303–325, 1976.
- [47] D.R. HERSCHBACH: *Molecular Beam Studies of Internal Excitation of Reaction Products*. Applied Optics, Supplement 2: Chemical Lasers:128–144, 1965.
- [48] ANDRZEJ KOWALSKI AND MICHAEL MENZINGER: *Electronic energy partitioning in reactions occurring on more than one potential energy surface: Metastable $Mg(^3P)$ atoms with halogen molecules*. Journal of Chemical Physics, 78(9):5612–5620, 1982.

- [49] P. KIERZKOWSKI, B. PRANSZKE, P. WOLIŃSKI A. KOWALSKI: *Electronic branching ratios in the chemiluminescent reactions of $Ca(^1S)$ and $Ca(^3P)$ with ICl and IBr* . Chemical Physics Letters, 251:323–329, 1996.
- [50] P. KIERZKOWSKI, B. PRANSZKE, A. KOWALSKI AND M. MENZINGER: *Electronic Energy Partitioning in the Reactions of Metastable $Mg(^3P_j)$ Atoms with F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , IBr* . Zeitschrift für Naturforschung, 55a:433–440, 2000.
- [51] A.N. NESMEYANOV: *Vapour Pressure of the Elements*. Infosearch Ltd., 1963.
- [52] G. MILAZZO: *Über das Absorptionsspektrum einzelner Alkyliodide im äusseren Quarzultraviolett*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 33:111, 1936.
- [53] GMELIN: *Handbuch der anorganischen Chemie*, Band 8, Seite 611. Springer Verlag, 8 Auflage, 1974.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Vermiedene Kreuzung	8
2.2	Das Magee-Modell	9
2.3	Ionisation und Dissoziation des zweiatomigen Moleküls	10
3.1	Übersicht über den Versuchsaufbau	12
3.2	Die Vakuumkammer	13
3.3	Der Primärofen	16
3.4	Die Sekundärdüse	18
3.5	Der Langmuir-Taylor-Detektor	18
3.6	Der Ellipsoidspiegel	22
3.7	Newton-Diagramm	25
3.8	Brute-Force-Aufbau	26
3.9	Äquipotentiallinien im Streuzentrum	26
3.10	Der Messzyklus	27
4.1	Konturplot der Streuung von K an $C(CH_3)_3I$	30
4.2	Anregungsquerschnitte bei der Streuung von K an $C(CH_3)_3I$	32
4.3	Streuung von K an $C(CH_3)_3I$	32
4.4	Painted-Sphere-Modell	34
4.5	Sterische Effekte der Kalium-Stoßanregung	36
4.6	Sterischer Effekt in Abhängigkeit von der Strahltemperatur	37
4.7	Achsenverteilung des t-Butyljodids	37
4.8	Potentialdiagramm $K - C(CH_3)_3I$	40
4.9	Flugbahn des Kaliumatoms	40
5.1	Orbitalstruktur des Strontiumchlorids	42
5.2	Die Vibrationspotentiale der $SrCl$ -Molekülzustände	46
5.3	Die Vibrationsübergänge $A, B \rightarrow X$ von $SrCl$	46
5.4	Vibrationswellenfunktion des $SrCl$	47
5.5	Franck-Condon-Faktoren	48
5.6	Hund'sche Kopplungsfälle a und b	49
5.7	Übergänge der Rotationsniveaus bei $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	51

5.8	Fortrat-Parabeln für $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	52
6.1	Energien des Systems $Sr + ICl$	57
6.2	Streuspektrum zwischen 380-430 nm und zwischen 600-700 nm	58
6.3	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 1.16 eV	62
6.4	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.46 eV	63
6.5	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.47 eV	64
6.6	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.49 eV	65
6.7	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.61 eV	66
6.8	Chemilumineszenzspektrum bei einer Stoßenergie von 2.87 eV	67
6.9	Atomarer Strontiumübergang	68
6.10	Elektronische Zustandsverteilung von $SrCl$	69
6.11	Vibration der $SrCl$ -Moleküle	70
6.12	Rotation der $SrCl$ -Produktmoleküle	71
6.13	Translationsenergie der Produktmoleküle	73
6.14	Simulationsabweichung und SrI -Spektrum	74
6.15	Sterischer Effekt in Abhängigkeit von der Feldstärke	75
6.16	Painted-Sphere-Modell mit Akzeptanzkonus	76
6.17	Sterischer Effekt in Abhängigkeit vom Seedgas-Staudruck	77
6.18	Signifikanz der Anpassungsrechnung	78
6.19	Summe der quadratischen Abweichungen	79
6.20	Simulation thermischer Spektren	80
6.21	Korrelationsdiagramm der Reaktion $Sr + ICl \rightarrow SrCl + I$	81
6.22	Orbitalstruktur des Jodchlorids	82
6.23	Situation unmittelbar nach dem Elektronensprung	84
6.24	Gemessene und errechnete maximale Drehimpulsquantenzahlen	85
6.25	Reaktionsweg für angeregtes Strontium	86
6.26	Klassisches Bild des Reaktionsmechanismus	87
A.1	Dampfdruckkurve des Kaliums	94
A.2	Dampfdruckkurve des Strontiums	94
A.3	Dampfdruckkurve des t-Butyljodids	95
A.4	Dampfdruckkurve des Jodchlorids	95
A.5	Exemplarische Kalium-Flugzeitverteilung	96
A.6	Exemplarische t-Butyljodid-Flugzeitverteilung	96
A.7	Flussdiagramm des Simulationsprogrammes	97

Tabellenverzeichnis

3.1	Betriebsdrücke der Vakuumapparatur	14
3.2	Ofentemperaturen und Primär-Dampfdrücke	17
3.3	Time-of-Flight-Aufbau	20
3.4	Effizienz der Lichtdetektion	23
3.5	Orientierbarkeit der Moleküle	24
4.1	Kalium-Interferenzfilter	31
4.2	Strahldaten und Anregungsquerschnitte des Systems $K + IC(CH_3)_3$	33
4.3	Sterische Effekte der Kalium-Stoßanregung	36
5.1	Zeitkonstanten von $SrCl^*$ und SrI^*	43
5.2	Molekülkonstanten des $SrCl$ -Moleküls	45
5.3	Molekülkonstanten des SrI -Moleküls	47
5.4	Rotationskonstanten des $SrCl$ für den X , den A und den B -Zustand	50
6.1	Energien des Systems $Sr + ICl$	56
6.2	Mögliche Prozesse bei der Streuung von Sr an ICl	57
6.3	Stoßenergien der Spektralmessungen	59
6.4	Parameter des Anpassungsalgorithmus	61
6.5	Mittlere Vibration der $SrCl$ -Produktmoleküle	70
6.6	Energiebilanzen für die Reaktion $Sr + ICl \rightarrow I + SrCl^*$	72

Danksagung

Ich möchte all denen danken, die durch ihre Unterstützung, durch Rat und Tat oder auch nur durch ihren moralischen Beistand zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Prof. Dr. H. J. Loesch für die Stellung des Themas, die Betreuung und finanzielle Ausstattung des Experiments,
- Prof. Toshio Kasai für seine wegweisende Mithilfe,
- Dr. Karsten Rott, Dr. Thomas Kaps, Dr. Giuseppe Sciorba und Dr. Jochen Möller für ihre wertvollen Ratschläge,
- allen jetzigen und früheren Mitarbeitern der Etage für ihre Geduld und die gute, stets freundschaftliche Zusammenarbeit,
- den Mitarbeitern der Mechanik-, der Elektronik- und der glastechnischen Werkstatt,
- meiner Familie und meinen Freunden für ihre Geduld und ihre Unterstützung.