

MO 8: Poster: Electronic Spectroscopy

Time: Tuesday 16:00–18:30

Location: Lichthof

MO 8.1 Tu 16:00 Lichthof

Fourier-transform spectroscopy on Sr₂ — ●ALEXANDER STEIN, HORST KNÖCKEL, and EBERHARD TIEMANN — Institut für Quantenoptik, Leibniz Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover

There is a high interest in cooling and trapping of cold strontium atoms. Additionally, ultracold Sr₂ molecules are proposed to offer good opportunities for new and exciting experiments as the detection of the time variation of the electron-proton mass ratio (T. ZELEVINSKY AND S. KOTOCHIGOVA AND J. YE, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 043201 (2008)). Nevertheless there was no sufficiently precise molecular ground state potential available for the Sr₂ molecule allowing the direct calculation of collisional properties like the scattering length, and still only few of the excited states are spectroscopically investigated at least to a small part.

We now report on new spectroscopic investigations using laser induced fluorescence out of a heat pipe and a Fourier transform spectrometer. Our results on excited states, which were previously experimentally unknown at least from the gas phase, like the state $1^1\Sigma_u^+$ and the state $1^1\Pi_u$, show strong deviations to the available ab initio calculations. The current status of the experiment and improved potentials of the $X^1\Sigma_g^+$ ground state (including the asymptotic region) and excited states as the states 1 and $2(A)^1\Sigma_u^+$ and the state $1^1\Pi_u$ will be presented, together with improved estimations of the ground state scattering lengths for all combinations of natural abundant isotopes.

MO 8.2 Tu 16:00 Lichthof

Temperaturbestimmung an Flammen brennender Metalle mittels Emissionsspektroskopie zweiatomiger Moleküle — ●SEBASTIAN KNAPP¹, ROLAND WESTER², WILHELM ECKL¹, VOLKER WEISER¹ und STEFAN KELZENBERG¹ — ¹Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) 76327 Pfnztal-Berghausen — ²Albert-Ludwigs-Universität Freiburg 79104 Freiburg

Bei der Verbrennung von Metallen ist die Temperatur innerhalb der Reaktionszone eine wichtige physikalische Kenngröße für thermodynamische Betrachtungen und wesentlich für ein besseres Verständnis des Verbrennungsvorgangs. Eine Methode zur berührungslosen Bestimmung der Temperaturen heißer Gase ist die wellenlängenaufgelöste Analyse der emittierten Strahlung. Hierzu wurden verschiedene Metalle unter Sauerstoff verbrannt (Al, Mg, Ti), die Flamme mittels zeitlich aufgelöster Emissionsspektroskopie im UV/VIS-Bereich untersucht und die Temperatur in der Gasphase bestimmt. An den gemessenen Spektren der Flamme wurden die Schwingungs-Rotationsübergänge der einfachen Metalloxide, also der zweiatomige Moleküle AlO, MgO, TiO, beobachtet. Die Intensitätsverteilung der emittierten Strahlung ist stark temperaturabhängig. Die Auswertung erfolgte über einen Least-Squares-Fit von berechneten Spektren an die experimentell gemessenen. Dabei erhält man bei Aluminiumoxid und Titanoxid eine besonders gute Übereinstimmung von gemessenen und errechneten Spektren. Erste Berechnungen ergaben Temperaturen von 2415K bis 3048K für Aluminiumoxid, 2033K bis 2611K für Magnesiumoxid und 1898K bis 2379K für Titanoxid.

MO 8.3 Tu 16:00 Lichthof

Stark effect measurements on the NaK molecule — ●ANDREAS GERDES, HORST KNÖCKEL, and EBERHARD TIEMANN — Welfengarten 1, 30167 Hannover

Polar alkali molecules are presently highly studied particles for ultracold ensembles in which the anisotropic long range dipole-dipole interaction are investigated. We took NaK as an example and measured lines of three vibrational bands $B^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$ in an electric field for deriving the dipole moment.

The observed Stark splitting is composed out of the linear contribution of the excited state B state and the second order effects from both B and X states.

A quantum chemistry approach using effective core potentials predicts a dependency on the vibrational quantum number from the dipole moment functions of ground and excited state.

Our measurements allow for a comparison which shows a fairly good agreement with the calculations for the excited state, which characterizes the quality of the calculation.

MO 8.4 Tu 16:00 Lichthof

Fourier-transform spectroscopy of the mixed alkali - alkaline earth molecule LiCa — ●ALEXANDER STEIN¹, ASEN PASHOV², MILENA IVANOVA², HORST KNÖCKEL¹, and EBERHARD TIEMANN¹ — ¹Institut für Quantenoptik, Leibniz Universität Hannover, Welfengarten 1, 30167 Hannover — ²Department of Physics, Sofia University, 5 James Bourchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria

The mixed alkali - alkaline earth molecules gain importance in the ultracold physics because ultracold ensembles of alkali atoms and alkaline earth atoms are produced in several international labs. However the spectroscopic information is almost completely missing. We succeeded in producing and observing in a wide range of vibrational and rotational quantum numbers with Fourier transform spectroscopy the molecule LiCa.

First results on the potential energy curves of the ground state and of one excited state will be presented, which are the essential prerequisites for modeling cold collisions in mixed ultracold ensembles of alkali and alkaline earth atoms.

MO 8.5 Tu 16:00 Lichthof

Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) von HS₂⁻ und DS₂⁻ — ●MICHAELA ENTFELLNER und ULRICH BOESL — Technische Universität München, Physikalische Chemie, 85748 Garching

Schwefelverbindungen trugen maßgeblich zur Atmosphärenchemie der frühen Erde bei. In Gesteinen, älter als 2090 Millionen Jahre, wurden masse-unabhängige Schwefel-Isotopenverteilungen gefunden. Damit diese Isotopenverteilungen auftreten konnten, mussten Austauschreaktionen zwischen Schwefelverbindungen im festen und gasförmigen Zustand stattfinden. Da über das HS₂-Radikal eine Isomerisierungsreaktion ablaufen kann, könnte es zu diesem Austausch beigetragen haben. In dieser Arbeit wurden PD-PE-Spektren des Grundzustands und erstmalig des 1. angeregten Zustands von HS₂ und DS₂ aufgenommen [1]. Die erhaltenen Elektronenaffinitäten stimmen gut mit älteren Werten überein [2]. Photodetachment (PD) in den Grundzustand führt zu einer Anregung der S-S-Streck-, PD in den 1. angeregten Zustand zu einer Anregung der S-S-H-Biege-, sowie schwach der S-H-Streck-Schwingung. In den Spektren von HS₂ und DS₂ wurden zusätzlich S₂-Peaks detektiert, die belegen, dass Photodissoziation von HS₂⁻ und DS₂⁻ bei 448 nm (2,77 eV) auftritt. Nimmt man 2,77 eV als höchstmögliche Dissoziationsenergie für die S₂⁻-H-Bindung an, erhält man als kleinstmöglichen Wert $\Delta_f H^0$ (HS₂ (g)) = 100,80 kJ/mol. Auf diese Weise erreicht man eine genauere Eingrenzung des Literaturwertes.

[1] M. Entfellner, U. Boesl, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 2657
[2] S. Moran, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 1794.

MO 8.6 Tu 16:00 Lichthof

Time resolved spectroscopy of single calix[4]arene-linked perylene bisimide dimers — ●ABEY ISSAC¹, DOMINIQUE ERNST¹, CATHARINA HIPPIUS², FRANK WÜRTHNER², and JÜRGEN KÖHLER¹ — ¹Experimental Physics IV and Bayreuth Institute für Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany — ²Institut für Organische Chemie and Röntgen Research Center for Complex Material Systems, Universität Würzburg, 97074 Würzburg, Germany

Initial studies of single calix[4]arene linked perylene bisimide dimers revealed intensity transients featuring two distinct levels of the signal [1]. The highest intensity level is associated with an efficient energy transfer between the two bisimide units whereas the lower intensity level presumably reflects the photoreduction of one of the bisimides. Here we report about experiments where we monitored the emission intensity and the fluorescence lifetime of the emitting species simultaneously. From these experiments we expect to obtain unambiguous information about the character of the emitting state.

[1] D.Ernst, R.Hildner, C. Hippius, F. Würthner, J. Köhler, *Chem.Phys.Lett.* 482 (2009) 93

MO 8.7 Tu 16:00 Lichthof

Proton formation in [2+1]-REMPI of HCl: A 3D Velocity Mapping study — S. KAUCZOK, ●C. MAUL, and K.-H. GERICKE — Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig
HCl was excited via Q lines of the two-photon transitions

$F^1\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ (1,0), $V^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ (14,0) and $f^3\Delta_2 \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0). Spatial proton velocity distributions produced in subsequent one-photon processes were studied by 3D velocity mapping.[1]

Increased H^+ and Cl^- ion formation in some $F \leftarrow X$ and $f \leftarrow X$ rovibrational transitions was reported and explained by the vicinity of rovibrational levels of the $V^1\Sigma^+$ state.[2] Thus, the known $V^1\Sigma^+$ dissociation dynamics should also leave a fingerprint in the proton velocity distribution emerging from the photodissociation of those states.

For the $f \leftarrow X$ transition, we found that for the near resonant Q(5) line the $HCl^+(v \geq 5)$ photodissociation channel is effectively switched off and that the Cl spin-orbit state changes from $^2P_{3/2}$ to $^2P_{1/2}$ while off-resonant excitation results in 1) autoionization to $HCl^+(5 \leq v^+ \leq 8)$ and 2) non-adiabatic dissociation into $H(n=2) + Cl(^2P_{3/2})$.

The $F \leftarrow X$ band showed significant proton formation for Q(8) only with a speed distribution similar to $V \leftarrow X$ Q(8) while in the angular distribution the excitation history is conserved.

[1] A. Chichinin, S. Kauczok, K.-H. Gericke, C. Maul, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 607 (2009)

[2] A. Kvaran, H. Wang, K. Matthiasson, A. Bodi, E. Jonsson, *J. Chem. Phys.*, **129**, 164313 (2008), A. Kvaran, K. Matthiasson, H. Wang, *J. Chem. Phys.*, **131**, 044324 (2009)

MO 8.8 Tu 16:00 Lichthof

Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) von $H_2S_2^-$ und $H_2S_2^-(H_2O)_n$ ($n = 1-3$) — ●MICHAELA ENTFELLNER und ULRICH BOESL — Technische Universität München, Physikalische Chemie, 85748 Garching

Nach neueren Simulationen entsteht H_2S_2 in größeren Mengen beim Claus-Prozess, einem industriellen Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus H_2S . Deshalb wird neuerdings angenommen, dass H_2S_2 am molekularen Wachstum des Schwefels in der Gasphase beteiligt ist [1]. Auch für die Thermolyse von H_2S und die Sulfidierung von H_2 wird ein Mechanismus vorgeschlagen, an dem maßgeblich diese Verbindung Anteil hat [2]. Die $H_2S_2(H_2O)_n$ -Komplexe hingegen scheinen für die extreme Korrosion von Stahlpipelines bei der Förderung von H_2S -reichem Erdgas verantwortlich zu sein [3]. In dieser Arbeit wurden diese Verbindungen zum ersten Mal mittels PD-PES untersucht. Besondere Bedeutung kommt hier dem ersten angeregten Zustand, einem Triplettzustand des H_2S_2 -Moleküls zu, da dieser bisher nur durch Rechnungen nachgewiesen wurde. Auch auf die Photochemie des H_2S_2 -Anions und der $H_2S_2^-(H_2O)_n$ -Komplexe wird eingegangen. Für diese Komplexe wurden ebenfalls die bisher unbekanntten verschiedenen isomeren Strukturen, die Ladungsverteilung in diesen Isomeren und ihre vertikalen Detachmentenergien berechnet.

[1] I. A. Gargurevich, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 7706.

[2] K. Sendt, M. Jazbec, B. S. Haynes, *Proc. Combust. Inst.*, 2002, 29, 2439.

[3] R. Steudel, *Top. Curr. Chem.*, 2003, 231, 99.

MO 8.9 Tu 16:00 Lichthof

A vibrationally resolved $S\ 2p^{-1}$ Auger spectrum of OCS — ●VLADIMIR SEKUSHIN¹, RALPH PÜTTNER¹, REINHOLD FINK², MICHAEL MARTINS¹, YUHAI JIANG¹, HELENA AKSELA³, SEPPO AKSELA³, and GÜNTER KAINDL¹ — ¹Institut für Experimentalphysik,

Freie Universität Berlin — ²Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg — ³University of Oulu, Department of Physical Sciences, Oulu, Finland

The high-resolution Auger spectra of OCS subsequent to the $S\ 2p^{-1}$ photoionization recorded at the photon energies of 200 eV, 220 eV, and 240 eV are reported along with the corresponding photoelectron spectra. In addition, theoretical results which take the core-hole orientation of the different spin-orbit and molecular-field split $S\ 2p^{-1}$ states into account are also presented. Auger transitions to seven quasi-stable dicationic final states are observed and assigned on the basis of the theoretical results. By performing a Franck-Condon analysis and assuming Morse potentials for all states the equilibrium distances $R_e(C-O)$ and $R_e(C-S)$, the vibrational energies $\hbar\omega$, and the anharmonicities $x\hbar\omega$ for the observed quasi-stable dicationic final states are derived and compared with theoretical results available from literature.

MO 8.10 Tu 16:00 Lichthof

Spectroscopic analyses of the electronically excited states of metal/ligand complexes containing six coinage metal atoms — ●YVONNE SCHMITT¹, THOMAS JOZAK², WERNER THIEL², and MARKUS GERHARDS¹ — ¹TU Kaiserslautern, Physikalische und Theoretische Chemie, Erwin-Schrödingerstr. 52, 67663 Kaiserslautern — ²TU Kaiserslautern, Anorganische Chemie, Erwin-Schrödingerstr. 54, 67663 Kaiserslautern

For enantioselective catalysis chiral ligands are of great interest. Here we use a ligand that contains a pyrazole and a binaphthyl moiety. This ligand is able to form a complex that contains six coinage atoms (Cu, Ag or Au). By applying absorption and emission spectroscopy in solution, energy and also lifetimes of electronically excited states of the complexes and the pure ligand are investigated and discussed. The investigations are performed in different polar (acetonitrile) and non-polar (toluene) aprotic solvents indicating strong dependencies of the fluorescence spectra.

MO 8.11 Tu 16:00 Lichthof

Investigation of the lifetime vibrational interference during the $NO\ 2\sigma^{-1} \rightarrow 2\pi(v_r)$ resonance decay by dispersed fluorescence of NO^+ — ●ANDRÉ KNIE, WITOSLAW KIELICH, PHILIPP REISS, PHILIPP DEMEKHIN, and ARNO EHRESMANN — Institute of Physics and CINSaT, University of Kassel, Heinrich-Plett-Str. 40, 34132 Kassel, Germany

Spectra of dispersed fluorescence from fragments formed after the de-excitation of the $1s^{-1}\pi^*$ resonances of N^*O molecules have been measured by photon induced fluorescence spectroscopy (PIFS) in the spectral ranges from 130 nm to 150 nm (UV) and 425 nm to 470 nm (visible).

The excitation was performed by synchrotron radiation from the UE56/2 PGM2 beamline at BESSY II. This device allows the investigation of the difference in the system's behaviour after excitation with horizontally and vertically polarized light.

While the visible fluorescence region is dominated by lines of atomic carbon and oxygen fragments, the UV fluorescence shows molecular lines of the $A^1\Pi(v') \rightarrow X^1\Sigma^+(v'')$ bands of the NO^+ ion resulting from the participator Auger decay of the $1s^{-1}\pi^*$ resonances.