

Forschung, Wissenschaft

Kalte Moleküle und schmalbandige Laser *

Herbert Stafast und J. Robert Huber **

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

Abstract

The molecular beam technique is a beautiful tool to explore in great detail physical and chemical processes in molecules and in molecular systems. Over the last 15 years this method has provided new and fundamental data to the problem of how a chemical reaction is proceeding on a microscopic level.

With the introduction of pulsed and tunable narrow-band lasers, the pulsed molecular beam (supersonic jet) became the appropriate beam source, considerably enlarging the scope of this technique. The present article describes – from the chemist's point of view – the characteristics of different types of molecular beams and their applications to chemical problems.

1. Der Laser oder die geordneten Photonen

In den zwanziger Jahren, als die Spektroskopie noch eine wichtige Domäne der Physik war, hätten sie – so schreibt *E. Segrè* in seinem Buch «Die grossen Physiker und ihre Entdeckungen» [1] – oft darüber gewitzelt, dass gute Physiker im Himmel mit Apparaturen belohnt würden, die auf Knopfdruck elektromagnetische Strahlung jeder gewünschten Frequenz, Intensität, Polarisierung und Fortpflanzungsrichtung aussenden können. Den heutigen Physikern und Chemikern (und nicht nur den guten) steht in Form des Lasers eine Lichtquelle zur Verfügung, die jenem Wunschapparat recht nahe kommt. Seit der theoretischen Beschreibung durch C.H. Townes und A.L. Schawlow und der ersten praktischen Ausführung durch T.H. Maiman im Jahre 1960 reist die Folge von Weiter- und Neuentwicklungen an dieser aussergewöhnlichen Lichtquelle nicht ab. Die Kürze der Laserwellenlängen und der Lichtpulse, die spektrale Reinheit und Schmalbandigkeit des kohärenten Lichts, die Energie und Repetitionsrate der Laserpulse sowie die technische Betriebssicherheit der Lasersysteme werden stetig verbessert. Kaum beginnen die Metaldampflaser, allen voran der Kupferdampflaser, das Interesse der Photochemiker zu wecken, so sind bereits wieder die Vorzüge von freien Elektronenlasern intensiv im Gespräch. Die Eigenschaften derzeit verfügbarer, gepulster Lasersysteme sind in Tabelle 1 im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in der Photochemie, der chemischen Kinetik, der analytischen Chemie und Spektroskopie [2] zusammen-

gestellt. Für eine Übersicht über Laseranwendungen in Chemie und Analytik sei auf unseren vorangegangenen Artikel in dieser Zeitschrift hingewiesen [3].

2. Der Molekülstrahl oder die geordneten Moleküle

Befinden wir uns mit den modernen Lasern schon weitgehend im «Himmel der Physiker», so muss der Chemiker seine Suppe zumeist noch in der «Hölle» kochen, selbst bei Experimenten in der vergleichsweise gut überschaubaren Gasphase. Die Moleküle eines Gases besitzen unter thermischen Bedingungen eine Energieverteilung entsprechend der Boltzmann-Statistik. Eine Untersuchung wird also an einem Ensemble vorgenommen, das Moleküle in verschiedenen Energiezuständen enthält. Dies erschwert oder verhindert gar die Erfassung von Molekülen in einem wohldefinierten Zustand. Demzufolge ist ein Ensemble von isoenergetischen Molekülen wünschenswert, bei dem sich alle Moleküle in demselben elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Zustand befinden und sich mit derselben Geschwindigkeit in derselben Richtung bewegen. Dieser Wunschvorstellung eines idealen Ensembles kommt der Überschall-Molekülstrahl sehr nahe. Mit Hilfe dieser Strahltechnik gelingt es, praktisch isoenergetische Moleküle in relativ hoher Teilchendichte zu präparieren, wobei die gleichgerichtete Bewegung der Moleküle bei nahezu identischer Geschwindigkeit Stossfreiheit im Versuchsraum gewährleistet [4].

Bei der Molekülstrahltechnik wird die thermische Energie im statistischen Gas (ungeordnete Bewegung der Teilchen in der Strahlquelle) teilweise in gerichtete Bewegungsenergie im Strahl umgewandelt. Diese von den Physikern schon lange auf Atome und zweiatomige Moleküle angewandte Technik ist in den letzten Jahren auch für Chemiker attraktiv geworden, nachdem der Überschallstrahl in Verbindung mit gepulsten Molekülstrahlquellen die Untersuchung grösserer Moleküle zulässt. Für einen schnellen Überblick sind die am häufigsten angewandten Typen von Molekülstrahlen in Abb. 1 vergleichend gegenübergestellt. Die Austrittswahrscheinlichkeit aus der thermischen (effusiven) Strahlquelle nimmt für die einzelnen Teilchen mit ihrer

* Eingegangen am 13. Oktober 1983.

** Korrespondenz-Adressat: Prof. Dr. J. R. Huber.

Tabelle 1: Technische Daten einer Auswahl von gepulsten Lasern im UV und sichtbaren Wellenlängenbereich: Abstimmbarkeit (kontinuierlich, diskret), Laserwellenlänge(n) λ , Spektrale Bandbreite $\Delta\lambda$, Lichtenergie E_p und Anzahl Photonen N_p pro Laserpuls, Pulsdauer τ , Pulsrepetitionsrate R und mittlere Laserleistung L (die Zahlen sind grössenordnungsmässige Angaben für kommerzielle Lasersysteme).

Laser	Abstimmbarkeit	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	E_p (mJ)	N_p	τ (ns)	R (s ⁻¹)	L (W)
F ₂	–	157	0.5	10	10 ¹⁶	10	1–100	0.01–1
ArF	–	193	2	250	5 · 10 ¹⁷	15	1–100	0.1–20
KrCl	–	222	2	30	5 · 10 ¹⁶	10	1–100	0.1–2
KrF	–	249	2	250	5 · 10 ¹⁷	10	1–100	0.1–20
Nd (4xv)	–	266	–	50	10 ¹⁷	10	2–20	0.1–1
XeCl	–	308	2	200	5 · 10 ¹⁷	10	1–100	0.1–15
Farbstoff ¹⁾ (2xv)	kont.	240–400	0.1–0.001	–	–	–	–	–
N ₂	–	337	0.01	5	10 ¹⁶	5	1–100	0.5
XeF	–	351	2	100	10 ¹⁷	10	1–100	0.1–5
Nd (3xv)	–	355	–	100	10 ¹⁷	10	2–20	0.2–2
Kr-Ionen ²⁾	diskr.	406–676	0.005	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	10 ¹³ –10 ¹⁵	0.2–15	10 ⁶ –10 ⁸	1
Ar-Ionen ²⁾	diskr.	458–530	0.005	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	10 ¹³ –10 ¹⁵	0.2–15	10 ⁶ –10 ⁸	1
Farbstoff ¹⁾	kont.	330–900	0.1–0.001	–	–	–	–	–
Cu-Dampf	diskr.	511, 578	–	10	5 · 10 ¹⁶	20	5 · 10 ³	50
Nd ³⁾ (2xv)	–	532	–	500	10 ¹⁸	10	2–20	1–10
Au-Dampf	–	628	–	5	10 ¹⁶	20	5 · 10 ³	25

¹⁾ Viele Farbstofflasereigenschaften sind durch die optische Pumpquelle (Blitzlampe oder Laser) bestimmt. Etwa 10 % des Pumplichtes (ca. 1 % bei Frequenzverdopplung) werden als abstimmbares Laserlicht erhalten.

²⁾ Dauerstrichlaser, die mit hoher Frequenz moduliert sind.

³⁾ Grundwellenlänge bei 1.06 μm (mehrere Laserlinien zwischen 1.058 und 1.066 μm).

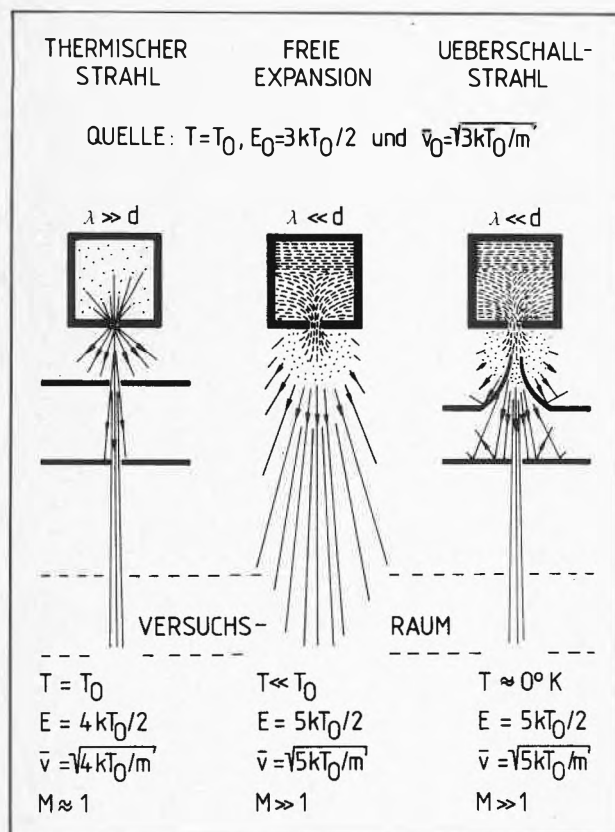


Abb. 1: Vergleich eines kollimierten, thermischen Molekülstrahles mit einer freien Expansion ins Vakuum (supersonic free jet) und einem kollimierten Überschallstrahl. Bei gleicher Temperatur T_0 , kinetischer Energie E_0 und mittlerer Geschwindigkeit $\bar{v}_0$ in der Strahlquelle führt das unterschiedliche Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zum Düsen-Öffnungsdurchmesser d , zu verschiedenen Werten von T , E , $\bar{v}$ und der Machzahl M im Molekülstrahl (s. Text).

Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung zu, so dass die mittlere kinetische Energie der Teilchen im Strahl gegenüber denen in der Strahlquelle erhöht ist. Im Überschallstrahl ist sie mit der Geschwindigkeit der kontinuierlichen Gasströmung durch die Düsenöffnung gegeben. Der entscheidende Unterschied zwischen den Strahltypen liegt aber weniger in den verschiedenen Translationsenergien als vielmehr in der Teilchendichte sowie der Gasabkühlung und dem damit verbundenen Anstieg der Machzahl im Überschallstrahl. Die Gasabkühlung – eine Folge der adiabatischen Expansion ins Vakuum – hält so lange an, bis durch die abnehmende Teilchendichte aus der kontinuierlichen Gasströmung mit vielen Stößen und damit grosser Wechselwirkung eine geradlinige, molekulare Bewegung ohne Stösse geworden ist. Die Wechselwirkungszone mit dem Kühleffekt erstreckt sich von der Düse stromabwärts auf einige Düsendurchmesser und wird durch einen hohen Staudruck in der Strahlquelle und eine Düsenöffnung begünstigt, die relativ gross zur mittleren freien Weglänge ist. Der Überschalleffekt entsteht durch die abnehmende Schallgeschwindigkeit $a = \sqrt{c_p RT/c_v M}$ und wird durch die Machzahl $M_0 = \bar{v}/a$ ausgedrückt. Dabei sind c_p und c_v die Molwärmen bei konstantem Druck und Volumen und M ist das Molekulargewicht (g/Mol). Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{5 RT_0/M}$ ist lediglich um $\sqrt{5/4}$ höher als im thermischen Strahl, obwohl andererseits die Machzahl um ein Vielfaches grösser ist. Nach einer einfachen Umrechnung erhält man den Zusammenhang zwischen der Machzahl und der Temperatur: $M_0 = \sqrt{5c_v T_0/c_p T}$ (für ein Edelgas mit $c_v/c_p = 3/5$, das von 300 K auf 1 K heruntergekühlt worden ist, beträgt somit $M_0 = 30$). Die lokale Tempera-

tur T im Strahl kann aus der gemessenen Geschwindigkeitsverteilung bestimmt werden.

Auf den ersten Blick erscheinen grosse, für den Chemiker interessante Moleküle ungeeignet für Überschallstrahlen, da ihr allgemein geringer Dampfdruck und ihr grosser molekülinterner Energieinhalt einer effektiven Abkühlung entgegenstehen. Durch Zugabe eines inerten Trägergases (meist Edelgas) kann jedoch nicht nur ein hoher Staudruck erzeugt werden, sondern die Trägergasatome reissen die Probesubstanz mit und bilden ein kühlendes Bad für die grossen Moleküle (seeded beam). Der Unterhalt eines kontinuierlichen Überschallstrahles erfordert einen grossen Substanzstrom und setzt eine schnelle Verdampfung beträchtlicher, fester oder flüssiger Mengen an Probesubstanz voraus. Dies kann durch die Verwendung einer gepulsten Molekülstrahlquelle, die sich bei gepulster Laseranregung ohnehin anbietet, elegant umgangen werden. Die bisher kürzesten Strahlpulse werden von dem in Abb. 2 dargestellten Pulsquellentyp geliefert. Bei diesem «schnellen Ventil» wird die Abstossung zwischen zwei elektrischen Leitern mit gegenläufiger Stromrichtung zur kurzzeitigen Öffnung der Düse ausgenutzt [5].

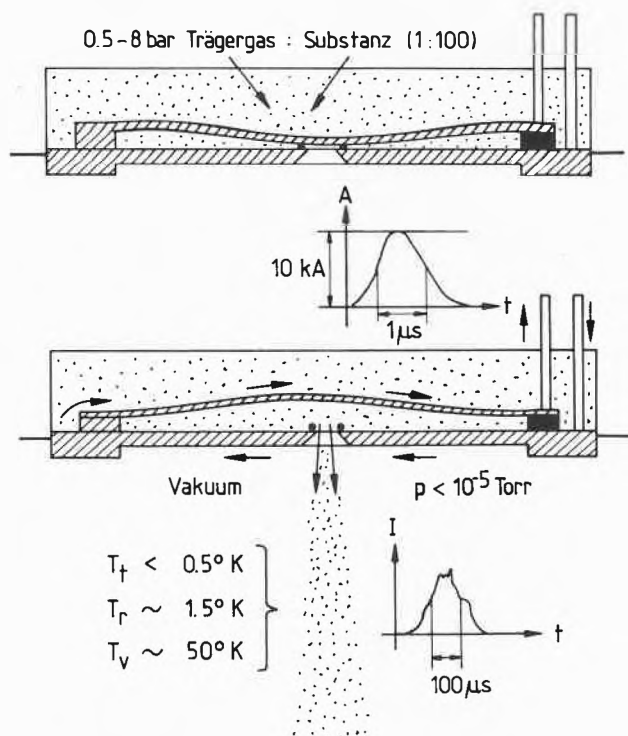


Abb. 2: Schnitt durch die gepulste Molekülstrahlquelle nach W. R. Gentry und C. F. Giese [5]. Ein elektrischer Strompuls (≥ 10 kA, Pulsdauer ~ 1 μ s) durchläuft die Bodenplatte des Ventilkörpers und in entgegengesetzter Richtung eine darauf befestigte, verbiegbare Metallschiene. Dadurch wird die Metallschiene entsprechend ihrer Elastizität kurzzeitig nach oben gebogen (Abstossung zweier elektrischer Leiter mit gegenläufiger Stromrichtung), so dass die in der Bodenplatte vorhandene Öffnung frei wird und das Gas im Ventilkörper ausströmen kann. Auf diese Weise können unter günstigen Bedingungen Molekülstrahlpulse von nur 10 μ s Halbwertsbreite erzeugt werden.

Erst die Verwendung gepulster Molekülstrahlquellen ermöglicht in vielen Fällen die Untersuchung ausgewählter Moleküle, die ansonsten aus technischen Gründen (z.B. thermische Belastbarkeit der zu verdampfenden Substanz) oder wegen des finanziellen Aufwandes (z.B. isotonenreine Präparate) scheitern müsste. Daneben sind die Unterschiede in den Anforderungen an die Pumpkapazitäten für kontinuierliche und gepulste Strahlen enorm. Für einen kontinuierlichen Strahl ist bei dem grossen Unterschied zwischen dem Staudruck in der Strahlquelle (0.1–10 bar) und dem Hintergrunddruck im Versuchsraum ($< 10^{-8}$ bar) differentielles Pumpen unumgänglich. Dagegen kann die gepulste freie Expansion direkt ins Hochvakuum erfolgen, da bei kurzer Pulslänge und grosser Gefässdimension der Druckanstieg im Versuchsraum erst nach Abschluss des Messprozesses erfolgt. Ein kontinuierlicher Überschallstrahl erfordert gegenüber einem gepulsten Strahl (10 Pulse/s von $\tau = 100$ μ s) zur Erzeugung derselben Teilchendichte im Versuchsraum nicht nur die 1000-fache Substanzmenge sondern eine über 100-fache Pumpkapazität, um das Hintergrundvakuum aufrecht zu erhalten. Für weniger begüterte Physikochemiker und Chemiker sind Überschallstrahlapparaturen deshalb erst mit der Einführung gepulster Strahlquellen erschwinglich geworden.

Für viele Experimente genügt die technisch sehr einfache freie Expansion ins Hochvakuum, bei der die Moleküle ähnlich einer Brause aus der Düse strömen [6]. Bei anspruchsvolleren Versuchen erfordert die Erzeugung eines intensiven, kollimierten Überschallstrahles, dass der zentrale Teil des kontinuierlichen Gasstromes nahe der Strahlquelle herausgeschält wird. Hierzu dienen trichterförmige Blenden (skimmer), bei denen bereits eine Unebenheit von wenigen Mikrometern an der Trichteröffnung oder eine um Bruchteile von Millimetern ungenaue Positionierung im Gasstrom zu Wirbelbildungen führt, die die Intensität des Überschallstrahles beträchtlich vermindern. Als Belohnung für diesen Aufwand erhält der Experimentator mit dem kollimierten Überschallstrahl ein dem Ideal sehr nahe kommendes, isoenergetisches Ensemble von isolierten Molekülen.

3. Laser und Molekülstrahl vereint

Spektroskopische Molekülstrahluntersuchungen

In Abb. 3 ist eine einfache, gepulste Molekülstrahlapparatur schematisch aufgezeigt. Sie ist für kinetische Laserspektroskopie ausgelegt und enthält als wesentliche Bestandteile eine gepulste Überschallstrahlquelle mit freier Expansion ins Hochvakuum, einen damit synchronisierten, gepulsten und kontinuierlich abstimmbaren Anregungslaser, digitale Datenerfassung und -verarbeitung sowie einen Prozessrechner zur Steuerung der Messungen. Als Primärinformation erhält man eine Emissions-Zerfallskurve, die im Idealfall die Zerfallskinetik eines individuellen Rotationszustandes im aus-

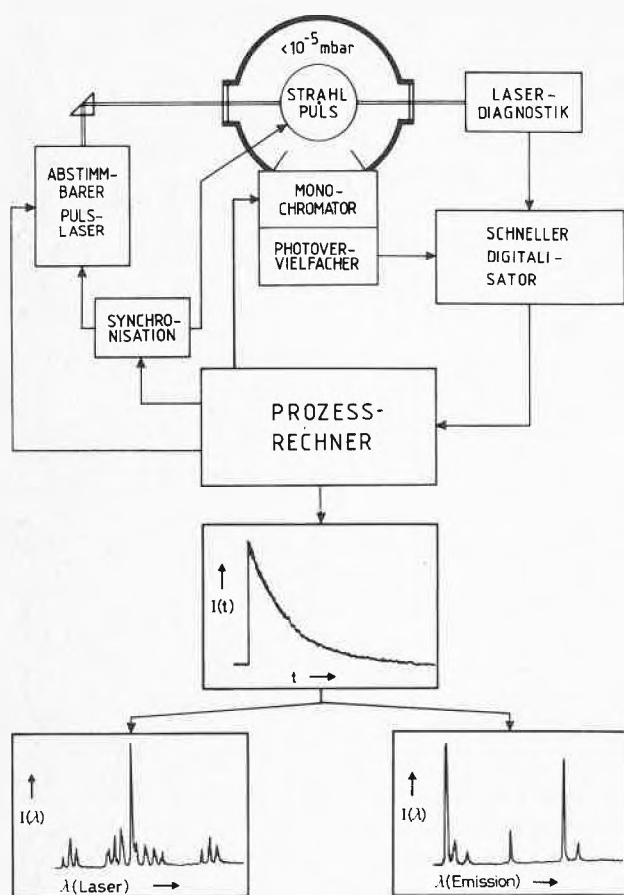


Abb. 3: Schema einer Molekülstrahlapparatur für kinetische Laserspektroskopie. Vom Prozessrechner wird die gepulste Molekülstrahlquelle geöffnet und synchronisiert dazu ein abstimmbarer Puls-Laser getriggert. Dieser kreuzt im rechten Winkel den Molekülstrahl (supersonic jet). Die Laserdiagnostik (Diode) startet einen schnellen Digitalisator, der das Emissionssignal der laserangeregten Moleküle über einen Photovervielfacher aufnimmt. Je nachdem, ob die Laseranregungswellenlänge oder die Beobachtungswellenlänge (Monochromatoreinstellung) variiert wird, liefert der Rechner nach Aufsummieren der Zerfallskurven und Subtraktion des Streulichts das Anregungsspektrum (links) oder das Emissionsspektrum (rechts).

gewählten Schwingungsniveau vom elektronisch angeregten Zustand des polyatomaren Probemoleküls dokumentiert. Durch Variation der Beobachtungswellenlänge kann das zugehörige Emissionsspektrum oder bei Veränderung der Anregungswellenlänge das (Fluoreszenz-)Anregungsspektrum, vorzugsweise bei spektral integrierter Beobachtung, aufgenommen werden. Nach der Datenauswertung wird wahlweise (siehe Abb. 3) die Amplitude $[I(t=0)]$ des Emissionszerfalls ($\hat{=}$ Intensität des Absorptionsüberganges) oder das Zeitintegral $\int_0^\infty I(t)dt$ der Zerfallskurve ($\hat{=}$ relativer Emissionsquantenausbeute) gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen.

Bei diesem apparativen Aufbau durchkreuzt der Anregungslaserstrahl den gesamten Querschnitt der «Molekülbrause». Ist der Durchmesser des Laserstrahles klein

gegenüber dem Durchmesser der Brause, so erfolgen die Molekülanregung und die Emission praktisch ausschliesslich im Zentrum des Gasstrahles mit seiner hohen Teilchendichte und niedrigen Temperatur. Die Beiträge aus der wärmeren und «dünneren» Randzone sind deshalb vernachlässigbar. Die im Überschallstrahl erzielte Gasabkühlung erweist sich dabei als sehr vorteilhaft, zumal sie nicht nur die Translation, sondern, mit unterschiedlicher Wirkung, auch die internen Molekülfreiheitsgrade betrifft. In guter Näherung gilt, dass die Schwingungsfreiheitsgrade untereinander, wie auch die Rotationsfreiheitsgrade untereinander im Gleichgewicht stehen. Die Schwingungstemperatur T_{vib} kann aus der Intensität heisser vibronischer Banden bestimmt werden und die Rotationstemperatur T_{rot} aus der Intensitätsverteilung in der Rotationsfeinstruktur. Allgemein gilt die Reihenfolge $T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$ für die einzelnen Freiheitsgrade, deren partielle Entkopplung eine Folge des zeitlich begrenzten Kühlprozesses (Flug aus der Wechselwirkungszone) mit unvollständiger thermodynamischer Gleichgewichtseinstellung ist. Gegenüber der Tieftemperatur-Matrixtechnik mit vollständiger Gleichgewichtseinstellung sind die Moleküle im Überschallstrahl jedoch wirklich isoliert und enthalten in ihren Spektren die informationsträchtigen Rotationsfeinstrukturen.

Abb. 4 zeigt ein Anregungsspektrum mit aufgelöster Rotationsstruktur für das Molekül Propinal (HCCCHO) im Überschallstrahl im Vergleich zum Absorptionsspektrum aufgenommen bei Zimmertemperatur. Die Rotationsfeinstruktur des letzteren wird infolge der starken Bandenüberlagerungen bei polyatomaren Molekülen (grosse Besetzung der angeregten Rotationsniveaus im Grundzustand) vollständig «verwaschen» und kann auch mit schmalbandigen Spektroskopielasern nicht aufgelöst werden. Gegenüber dem Absorptionsspektrum bei 300 K ist das Anregungsspektrum im Überschallstrahl von heissen vibronischen Banden niederfrequenter Molekülschwingungen befreit. Zudem sind bei der tiefen Rotationstemperatur nur wenige Rotationsniveaus bevölkert und deshalb nur einige Übergänge anregbar. Folglich können sogar eng benachbarte vibronische Übergänge voneinander unterschieden werden, wie dies in Abb. 4 für eine Bandentrennung von nur 2.4 cm^{-1} aufgezeigt ist. Ist die gesamte Rotationsfeinstruktur spektral aufgelöst, dann wird die gezielte Besetzung individueller, zugeordneter Rotationszustände zugänglich. Nach dieser spektroskopischen Vorarbeit im Molekülstrahl kann das Emissionsverhalten der angeregten Moleküle spektral und kinetisch in zustandsselektiver Weise unter stossfreien Bedingungen untersucht werden. Bei der kinetischen Untersuchung der Emission zeigen die Zerfälle unseres Demonstrationsmoleküls Propinal nicht nur eine Abhängigkeit von der angeregten Schwingungsmode sondern auch vom besetzten Rotationszustand [7]. Neben unterschiedlichen Lebenszeiten $\tau = 1/k_m$, werden auch qualitativ verschiedene Emissionszerfälle beobachtet, wie die Gegenüberstellung einer glatten und einer oszillierenden Zerfallskurve in Abb. 5 veran-

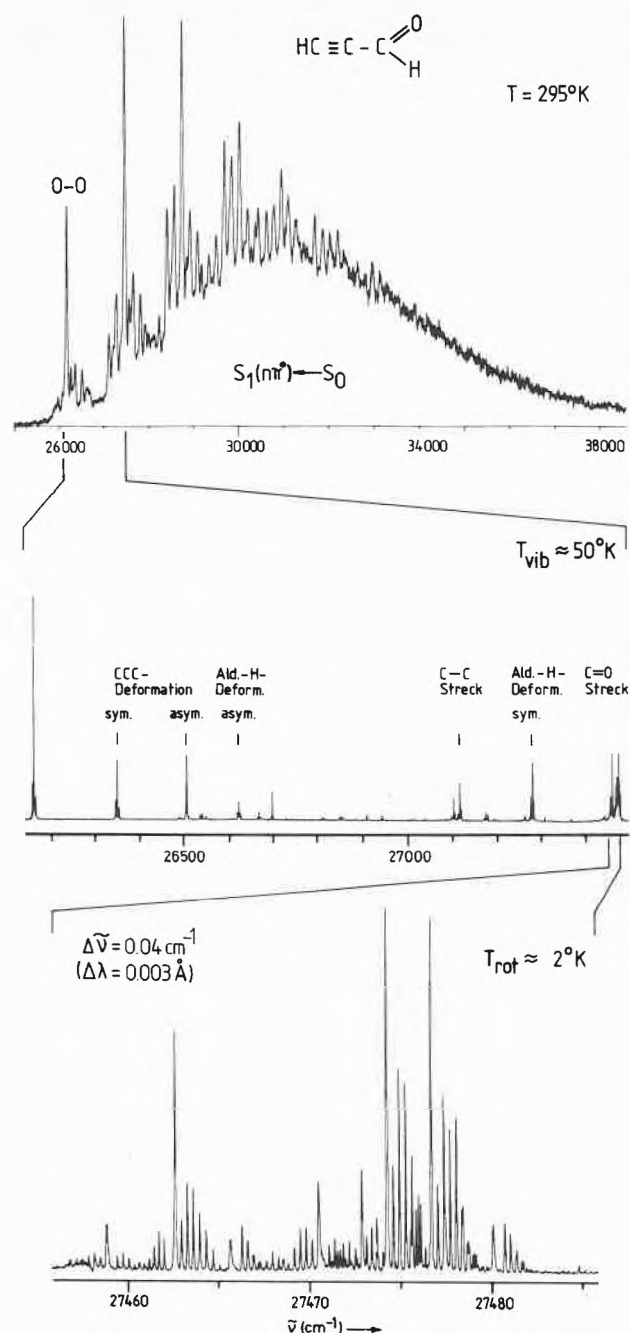


Abb.4: Vergleich eines $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektrums von Propinal bei Raumtemperatur (oben) mit Ausschnitten der Laser-Anregungsspektren von kaltem Propinal nach einer freien Expansion. Im Übersichts-Anregungsspektrum in der Bildmitte sind einzelne vibronische Banden anhand der angeregten Molekülschwingungen charakterisiert. Der unterste Ausschnitt zeigt die aufgelösten Rotationsstrukturen von drei benachbarten vibronischen Banden in energetischen Abständen von 11.7 cm^{-1} und sogar nur 2.4 cm^{-1} (rechts).

schaucht. Die Modulation des Emissionszerfalls, der sogenannte «quantum beat» [8], entsteht hier durch die kohärente Laseranregung von S_1 - und T_1 -Rotationszuständen, die miteinander in Wechselwirkung stehen, und macht die zeitlich abwechselnde Besetzung des emittie-

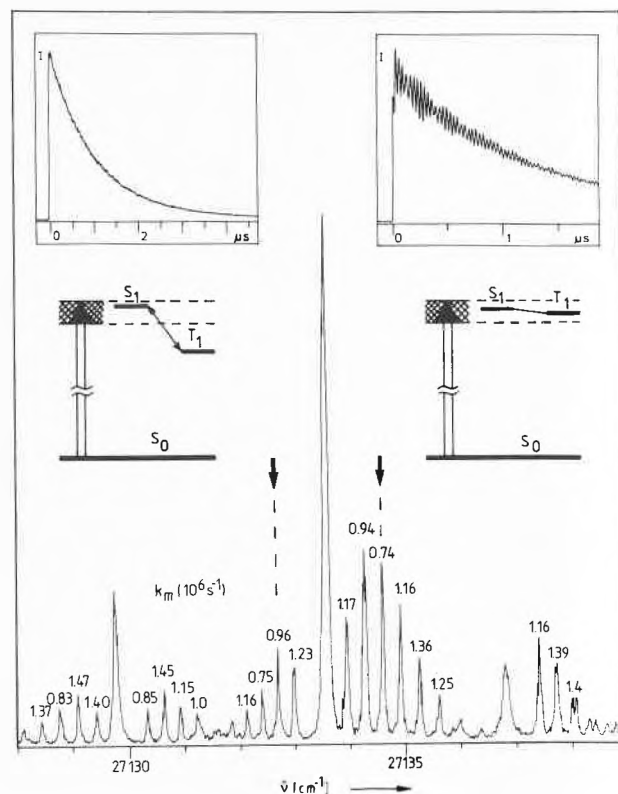


Abb.5: Rotationsstruktur der 6_0^1 -Banden ($\nu_6 \cong \text{C-C-Streck}$ -schwingung) im S_1 - S_0 -Fluoreszenz-Anregungsspektrum von kaltem $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ ($T_{\text{rot}} \sim 2^\circ\text{K}$) zusammen mit Emissionszerfallskurven, vereinfachten Termschemata und kinetischen Daten. Die inversen Lebenszeiten $k_m = 1/\tau$ beziehen sich auf individuelle Rotationszustände im angeregten Schwingungszustand $\nu_6 = 1$ des S_1 -Zustandes. Die aufgezeigten Emissionszerfälle resultieren aus der Anregung in die mit Pfeilen markierten Rotationslinien. Der glatte exponentielle Zerfall entspricht dem Pumpen eines (reinen) S_1 -Zustandes, während der oszillierende Zerfall rechts auf die kohärente Anregung von S_1 - und T_1 -Zuständen zurückgeht. Dies ist in den Termschemata veranschaulicht, wobei die Schraffierung die spektrale Kohärenzbreite des Anregungslasers andeutet.

renden S_1 -Zustandes und des vergleichsweise «dunklen» T_1 -Zustandes unmittelbar ersichtlich [9].

Aus den Anregungsspektren und Zerfallskurven – aus den letzteren wurden die Spektren ja aufgebaut – lassen sich die Molekülschwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Moleküls auf Bruchteile von Wellenzahlen genau bestimmen. Mittels der Rotationskonstanten erkennen wir Änderungen der Molekülgeometrie in den einzelnen Schwingungszuständen und aus dem dynamischen Verhalten wird deutlich, welche Rolle die verschiedenen Molekülschwingungen und -rotationen für die Desaktivierung des angeregten Moleküls spielen.

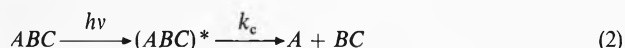
Chemische Molekülstrahlexperimente

Betrachten wir den unimolekularen Zerfall eines Moleküls, dem wir die zum Bindungsbruch notwendige Ener-

gie in Form von Licht zugeführt haben,



so wird für den produktorientierten Chemiker die wichtigste Frage sein: «Was sind die Fragmente?». Der Reaktionskinetiker hingegen, der den mikroskopischen Verlauf der Reaktion aufklären möchte, wird nach der konzeptionellen Trennung von Anregungs- und Zerfallsprozess gemäss



detaillierte Auskünfte verlangen: «Welche molekularen Grössen sind bei der Energieaufnahme wichtig? Welche Rolle spielen bei der Energieverteilung im aktivierten Molekül ABC^* die internen Freiheitsgrade, vor allem die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade? In welchem Masse tragen schliesslich die einzelnen Freiheitsgrade zum Bindungsbruch bei?». Erst diese Informationen werden es ermöglichen, Zusammenhänge zwischen *Energie*, *Struktur* und *Dynamik* eines Moleküls aufzuklären [10]. Für derart präzise Auskünfte über eine chemische Reaktion – hier einer Photofragmentierungsreaktion – benötigen wir einen engen und parallelen Molekülstrahl wie er sich, wie oben beschrieben, mit Hilfe eines Skimmers sowie einer oder mehrerer Blenden erzeugen lässt.

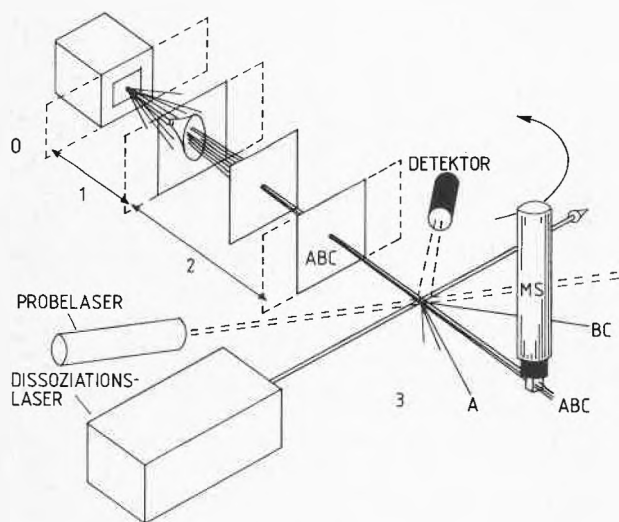
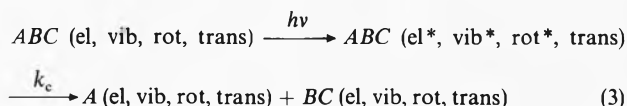


Abb. 6: Schematischer Aufbau eines kollimierten Überschall-Molekülstrahles für Photofragmentierung mit Produktanalyse. Nach dem Verlassen der Strahlquelle (0) werden die Moleküle ABC im Zentrum des Strahles mittels trichterförmigem «Skimmer» in Kammer 1 (Druck $\sim 10^{-3}$ mbar) herausgeschält, in Kammer 2 (Druck $\sim 10^{-5}$ mbar) durch Lochblenden kollimiert und in Kammer 3 (Druck $\sim 10^{-7}$ mbar) mit dem Dissoziationslaser angeregt. Unveränderte Moleküle ABC sowie Photofragmente A und BC werden vom Massenspektrometer MS in verschiedenen Winkelstellungen erfasst, identifiziert und so die Translationsenergien der Fragmente bestimmt. Der interne Energieinhalt der Fragmente kann zusätzlich durch Anregung mit einem Probeleraser und Beobachtung mit einem geeigneten Detektor abgefragt werden.

Den experimentellen Aufbau für einen solchen kollimierten Überschallstrahl zeigt Abb. 6 zusammen mit Fragmentierungslaser und Detektorsystem für die Fragmente. Letzteres setzt sich zusammen aus einem Massenspektrometer und einem Probeleraser. Der Massenspektrometer wird wahlweise als Quadrupol- oder Flugzeitmassenspektrometer betrieben und ermöglicht die chemische Analyse. Die Bestimmung der Energieverteilung auf den Fragmenten erfolgt mit Hilfe ihrer zustandsselektiven Anregung mit dem Probeleraser. Mit dieser experimentellen Anordnung können nun die Moleküle ABC in einem wohldefinierten Zustand präpariert und ihre Photofragmente mit der erforderlichen Feinheit untersucht werden. Die zwei in entgegengesetzten Richtungen auseinanderfliegenden Fragmente A und BC teilen die total zur Verfügung stehende Energie $E = h\nu - D$, wobei D die Dissoziationsenergie bedeutet. Ein Teil der Energie entfällt dabei auf die Anregung ihrer internen Freiheitsgrade, d. h. der Schwingungsfreiheitsgrade, der Rotationsfreiheitsgrade und eventuell der elektronischen Freiheitsgrade, während der Rest in translatorische Energie umgewandelt wird:



Die Energieverteilung auf die internen Freiheitsgrade der Fragmente kann beispielsweise über laserinduzierte Fluoreszenz abgefragt werden [11]. Ihr Translationsenergieinhalt zeigt sich in ihrer Flugbahn, bei der sich die Bewegung aus der Dissoziation mit der ursprünglichen Molekülstrahlbewegung überlagert. Mit zunehmender Translationsenergie weicht die Flugkurve der Fragmente von der Strahlrichtung ohne Fragmentierung ab und ist anhand des Ablenkungswinkels quantitativ erfassbar. Für eine gute Winkelauflösung ist eine enge Geschwindigkeitsverteilung im Molekülstrahl günstig (Vorzug des Überschallstrahles) sowie eine räumliche Begrenzung der Dissoziationszone (lokalisierte Bestrahlung, schnelle Dissoziation). Beispielhafte Fragmentierungsexperimente im Molekülstrahl sind in neuester Zeit insbesondere in den Arbeitsgruppen von *Y. T. Lee* (Berkeley) und *R. Bersohn* (Columbia) ausgeführt worden [12]. Ihre Untersuchungen betreffen die Zersetzung nach IR-Multiphotonenanregung wie auch die UV-Photodissoziation und umfassen verschiedenartige Fragmentierungsprozesse vom einfachen Bindungsbruch bis zur Eliminierung grösserer Fragmente über konzertierte Mehrzentrenreaktionen.

In einer weiteren Entwicklungsstufe der Molekülstrahltechnik werden zwei Molekülstrahlen miteinander gekreuzt [13]. Je nach Versuchsanlage sind die Strahlen kontinuierlich oder gepulst, thermisch oder stark gekühlt. Die Experimente reichen von der nicht-reaktiven Streuung über die Komplexbildung der stossenden Partner bis hin zur bimolekularen chemischen Reaktion. Zur Aktivierung können die Atome oder Moleküle vor dem

Kreuzungspunkt der beiden Strahlen (selektiv) angeregt werden. Die Produktanalyse erfolgt nach den gleichen Methoden wie im Falle nur eines Molekülstrahles.

Die stossfreien Molekülstrahlbedingungen und die kurzzeitige Laserbestrahlung der isolierten Moleküle sichern physikalisch wohldefinierte Reaktionsbedingungen, die vom präparierten Anfangszustand zu den Primärprodukten in ihren reaktionsbedingten Energiezuständen führen und zwar ohne Verfälschungen durch Sekundärreaktionen. Bei den gekreuzten Molekülstrahlen sind in analoger Weise die Ausgangszustände der Reaktionspartner vor dem Stoss (und nur *einem* Stoss) sowie nach der (reaktiven) Wechselwirkung direkt messbar. So gesehen entsprechen die Experimente im Molekülstrahl denjenigen Reaktionsbedingungen, wie sie in der chemischen Formelsprache in idealisierter Weise ausgedrückt sind, bei grosszügiger Vernachlässigung beispielsweise von Lösungsmittel- und Oberflächeneffekten.

4. Erzeugung von «Exoten»

In den Überschall-Molekülstrahlapparaturen lassen sich nicht nur kalte Moleküle und (Photo-)Fragmente in isolierter Form erzeugen, sondern auch neue Molekülsysteme synthetisieren. Bei geeigneter Wahl der Expansionsbedingungen kommt es während der adiabatischen Abkühlung zur Kondensation von Molekülstrahlteilchen [14], die teilweise *in situ* hergestellt werden [15]. Dies führt zur Bildung exotischer Aggregate, die anschliessend mittels spektroskopischer Methoden identifiziert, untersucht und zur chemischen Reaktion gebracht werden können. Zu derart gebildeten Systemen zählen Dimere und Oligomere von Atomen und Molekülen [15], gemischte Van-der-Waals-Komplexe [17] von Bestandteilen des Gasgemisches sowie Cluster [18] aus sehr vielen gleich- oder verschiedenartigen Atomen und Molekülen. Durch die tiefe Temperatur im Überschallstrahl sind diese Aggregate stabilisiert und stehen während ihrer stossfreien Flugzeit vielseitigen Experimenten zur Verfügung.

Von den neuartigen Spezies im Überschallstrahl beeindrucken den theoretischen Chemiker die bislang wenig erforschten Systeme mit Metall-Metall-Bindungen [19], die Cluster als Übergangsstufe zwischen Einzelatomen und Festkörpern [20] oder die Van-der-Waals-Moleküle mit vielfach unerwarteter und unverständlicher Geometrie [21]. Der chemische Kinetiker erwartet aus Untersuchungen solcher Spezies Einsicht in die Wirkung von Katalysatoren, von Oberflächen ganz allgemein oder auch von «Lösungsmittelkäfigen», die quasi-kontinuierlich durch die steuerbare Kondensation im Strahl aufgebaut werden können [22].

Wie diese letzten Beispiele verdeutlichen, werden in Zukunft mit dieser Methode neuartige Experimente zu sehr relevanten chemischen Fragestellungen möglich. Dass die Molekülstrahltechnik bereits praktische Anwendung findet, zeigt der Einsatz der Molekülstrahl-Epitaxie in der Halbleiterherstellung.

Dankadresse

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung ihrer Forschungsvorhaben im Rahmen der Laserspektroskopie und Laserchemie im Molekülstrahl. Frl. M. Hofmann sei für die Anfertigung der Zeichnungen gedankt.

Literaturübersicht

- 1 E. Segre: «Die grossen Physiker und ihre Entdeckungen» (Piper, München 1982).
- 2 s. auch: W. Demtröder: «Laser Spectroscopy», Springer Series in Chemical Physics, Vol. 5, 2. edition (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1983).
- 3 H. Stafast und J. R. Huber: *Chimia* 36, 109 (1982).
- 4 H. Ashkenas und F. S. Sherman: Proc. Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, 4th, Toronto 1964, Vol. 2, edit. by J. H. de Leeuw (Academic Press, New York 1966) p. 84; J. B. Anderson, R. P. Andres und J. B. Fenn: *Adv. Chem. Phys.* 10, 275 (1966); J. B. Anderson: in «Gasdynamics», Vol. 4, edit. by P. P. Wegener (Marcel Dekker, New York 1974) p. 1; T. C. English und J. C. Zorn: in «Methods of Experimental Physics», Vol. 3, Part B, edit. by D. Williams (Academic Press, New York, London 1974) p. 669 sowie K. L. Saenger: *J. Chem. Phys.* 75, 2467 (1981) und darin zitierte Literatur.
- 5 W. R. Gentry und C. F. Giese: *Rev. Sci. Instrum.* 49, 595 (1978).
- 6 D. H. Levy, L. Wharton und R. E. Smalley: in «Chemical and Biochemical Applications of Lasers», Vol. II, edit. by C. B. Moore (Academic Press, New York, San Francisco, London 1974) p. 1; D. H. Levy: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 31, 197 (1980) sowie R. Bersohn, U. Even und J. Jortner: *J. Chem. Phys.* 78, 2163 (1983).
- 7 H. Stafast, H. Bitto und J. R. Huber: *J. Chem. Phys.* 79, 3660 (1983).
- 8 Dieser Effekt wurde für polyatomare Moleküle erstmals an Biacetyl demonstriert von J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick und J. D. McDonald: *Chem. Phys. Letters* 61, 195 (1979); vgl. auch J. Chaiken, M. Gurnick und J. D. McDonald: *J. Chem. Phys.* 74, 106 (1981).
- 9 H. Bitto, H. Stafast, P. Russegger und J. R. Huber: *Chem. Phys.*, im Druck.
- 10 K. R. Wilson: in «Chemistry of the Excited States», edit. by J. N. Pitts, Jr. (Gordon and Breach, New York 1970); R. Bersohn und S. H. Lin: *Adv. Chem. Phys.* 16, 67 (1969); R. N. Zare: *Molec. Photochem.* 4, 1 (1972); W. Gelbart: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 28, 323 (1977) sowie M. Shapiro und R. Bersohn: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 33, 409 (1982).
- 11 C. C. Hayden, D. M. Neumark, K. Shabotake, R. K. Sparks und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 76, 3607 (1982) sowie J. Pfab, J. Häger und W. Krieger: *J. Chem. Phys.* 78, 266 (1983).
- 12 Aa. S. Sudbø, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 70, 912 (1979); P. A. Schulz, Aa. S. Sudbø, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 30, 379 (1979); P. Ho, D. J. Bamford, R. J. Buss, Y. T. Lee und C. B. Moore: *J. Chem. Phys.* 76, 3630 (1982); S. J. Lee und R. Bersohn: *J. Phys. Chem.* 86, 728 (1982); F. Huisken, D. Krajnovich, Z. Zhang, Y. R. Shen und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 78, 3806 (1983); L. J. Butler, D. Krajnovich, Y. T. Lee, G. Ondry und R. Bersohn: *J. Chem. Phys.* 79, 1708 (1983) sowie I. P. Herman, F. Magnotta, R. J. Buss und Y. T. Lee: *J. Chem. Phys.* 79, 1789 (1983).

- 13 *D. R. Herschbach*: Adv. Chem. Phys. 10, 319 (1966);
W. R. Gentry: in «Electronic and Atomic Collisions», edit.
by *N. Oda* und *K. Takayanagi* (North-Holland Publishing
Co. 1980) p. 807 sowie *T. Trickl* und *J. Wanner*: J. Chem.
Phys. 78, 6091 (1983).
- 14 *F. Hagen*: in «Gasdynamics», Vol. 4, edit. by *P. P. Wegener*
(Marcel Dekker, New York 1974) p. 93.
- 15 *T. G. Dietz*, *M. A. Duncan*, *D. E. Powers* und *R. E. Smalley*:
J. Chem. Phys. 74, 6511 (1981) sowie *J. W. Farthing*, *I. W.*
Fletcher und *J. C. Whitehead*: J. Phys. Chem. 87, 1663
(1983).
- 16 *M. A. Hoffbauer*, *K. Liu*, *C. F. Giese* und *R. W. Gentry*:
J. Chem. Phys. 78, 5582 (1983);
C. A. Haynam, *D. V. Brumbough* und *D. H. Levy*: J. Chem.
Phys. 79, 1581 (1983) sowie *L. Young*, *C. A. Haynam* und
D. H. Levy: ibid. 79, 1592 (1983).
- 17 *M. A. Hoffbauer*, *C. F. Giese* und *W. R. Gentry*: J. Chem.
Phys. 79, 192 (1983);
K. Rademann, *B. Brutschy* und *H. Baumgärtel*: Chem. Phys.
80, 129 (1983);
F. A. Baiocchi, *J. H. Williams* und *W. Klemperer*: J. Phys.
Chem. 87, 2079 (1983).
- 18 *A. Herrmann*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*: J. Chem. Phys.
68, 2327 (1978);
A. Herrmann, *S. Leutwyler*, *E. Schumacher* und *L. Wöste*:
Helv. Chim. Acta 61, 453 (1978);
J. Mühlbach, *P. Pfau*, *K. Sattler* und *E. Recknagel*: Z. Phys.
B47, 233 (1982);
R. H. Heenan und *L. S. Bartell*: J. Chem. Phys. 78, 1270, 1275
(1983);
E. L. Quitevis, *K. H. Bowen*, *G. W. Liesegang* und *D. R.*
Herschbach: J. Phys. Chem. 87, 2076 (1983);
D. E. Powers, *S. G. Hansen*, *M. E. Geusic*, *D. L. Michalopoulos*
und *R. E. Smalley*: J. Chem. Phys. 78, 2866 (1983).
- 19 *S. Leutwyler*, *T. Heinis*, *M. Jungen*, *H.-P. Haerri* und
E. Schumacher: J. Chem. Phys. 76, 4290 (1982) sowie
J. B. Hopkins, *P. R. R. Langridge-Smith*, *M. D. Morse* und
R. E. Smalley: J. Chem. Phys. 78, 1627 (1983).
- 20 *D. E. Powers*, *S. G. Hansen*, *M. E. Geusic*, *D. L. Michalopoulos*
und *R. E. Smalley*: J. Chem. Phys. 78, 2866 (1983).
- 21 *F. A. Baiocchi* und *W. Klemperer*: J. Chem. Phys. 78, 3509
(1983);
R. S. Altmann, *M. D. Marshall*, *W. Klemperer* und *A. Krup-*
nov, J. Chem. Phys. 79, 52 (1983) sowie *R. S. Altmann*,
M. D. Marshall und *W. Klemperer*, J. Chem. Phys. 79, 57
(1983).
- 22 *P. M. Felker* und *A. H. Zewail*: J. Chem. Phys. 78, 5266
(1983).