

Forschung, Wissenschaft

Zwei-Photonen-Spektroskopie innerhalb der Dopplerbreite — ein neuer Weg zur Untersuchung von innermolekularen Energieumverteilungsprozessen*

H.J. Neusser

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München,
Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching

Abstract

A review on recent progress of high-resolution laser spectroscopy in the investigation of intramolecular vibrational redistribution (IVR) processes is given. Doppler-free two-photon spectroscopy is shown to offer the possibility to resolve rotational lines even within the dense electronic spectra of polyatomic molecules. In this way the influence of coupling to «dark» background states can be studied at different excess energies and the evolution of IVR from static coupling to a dynamic process is discussed. Both, the spectral perturbations observed at low excess energies as well as the homogeneous line broadening found for high excess energies point to Coriolis coupling as a responsible coupling mechanism in the IVR process of the prototype molecule benzene.

I. Einleitung

Bei dem mikroskopischen Verständnis von Reaktionen spielen heute die statistischen Theorien, speziell die RRKM** Theorie [1] oder die Quasiequilibriums-Theorie [2] eine wichtige Rolle. Es wird also vor dem Eintreten der Reaktion eine statistische Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade des Moleküls angenommen und mit diesem Ansatz eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt. Eine wichtige, über die letzten Jahrzehnte hinweg untersuchte Fragestellung ist es deshalb: wie kommt die statistische Verteilung der Energie im Molekül zustande? Ist die Verteilung auf bestimmte Teile des Phasenraumes beschränkt? Der für die Verteilung der Energie verantwortliche Prozess ist die im Innern des Moleküls ohne Wechselwirkung mit benachbarten Molekülen stattfindende intramolekulare Schwingungsumverteilung, kurz IVR (Intramolecular Vibrational Redistribution) genannt [3].

Experimentelle Information über IVR wurde in letzter Zeit hauptsächlich in hochangeregten Molekülen im elektronischen Grundzustand z.B. durch Schwingungs-Oberton-Spektroskopie gewonnen [4]. Vor allem die rasante Entwicklung von Laserlicht-

quellen im sichtbaren und UV-Bereich führt jetzt zu einer Ausweitung der experimentellen Untersuchungen auf IVR in elektronisch angeregten Zuständen. Hierbei spielt die höchstauflösende Laserspektroskopie eine wichtige Rolle, da sie zur Klärung des Mechanismus der innermolekularen Schwingungsumverteilung Beiträge liefern kann.

Exakte Information über die Relaxationsprozesse im Inneren eines Moleküls werden wir nur dann erwarten können, wenn es gelingt, reine Quantenzustände des Moleküls anzuregen, d.h. solche Zustände, die in allen Quantenzahlen definiert sind. Das bedeutet, dass neben der elektronischen und der Schwingungsquantenzahl auch die Rotationsquantenzahl eindeutig festgelegt sein muss. Bei einem grösseren mehratomigen Molekül ist dies mit konventionellen spektroskopischen Methoden nicht mehr möglich, da sich mehrere Rotationslinien innerhalb ihrer Dopplerbreite überlagern. Die Dopplerbreite kommt durch die regellose Bewegung der Moleküle in der Gasphase zustande und stellt eine natürliche Grenze für die Auflösung der Gasphasenspektroskopie dar. Untersuchungen zum IVR müssen in der verdünnten Gasphase durchgeführt werden, um zu gewährleisten, dass keine Störungen durch Nachbarmoleküle die Vorgänge im Innern des Moleküls beeinflussen. Unter diesen Bedingungen wird die Linienbreite der Übergänge hauptsächlich durch die Dopplerbreite bestimmt, die typischerweise für ein Molekül der Grössenordnung des Benzols (C_6H_6), im Falle des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs bei etwa 40000 cm^{-1} , 1,7 GHz beträgt.

Das Erscheinen des Lasers führte in den letzten Jahren zur Entwicklung einiger experimenteller Methoden, wie der Sättigungsspektroskopie, der optischen Doppelresonanz-Spektroskopie etc. [5], die es prinzipiell gestatten, die Dopplerbreite eines optischen Übergangs zu verringern und damit diese natürliche Grenze für die spektrale Auflösung zu überwinden. Im Jahre 1970 wurde von *Vasilenko et al.* [6] eine weitere vielversprechende Möglichkeit vorgeschlagen, die Dopplerbreite zu umgehen: es handelt sich um die

* Nach einem Vortrag in der Chemischen Gesellschaft Zürich (18. Juli 1984)

** RRKM: Rice, Rampserger, Kassel, Marcus.

Zwei-Photonen-Absorption in zwei gegenläufigen, extrem monochromatischen Lichtbündeln. In einer Reihe von Arbeiten [7] konnte unsere Arbeitsgruppe dann erstmals zeigen, dass gerade die dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie eine praktikable Methode darstellt, um in den grösseren mehratomigen Molekülen, die für das Studium von IVR von Bedeutung sind, rotationsaufgelöste dopplerfreie Spektren zu erhalten. Die wesentlichen Vorteile dieser Methode liegen zum einen in der Möglichkeit, frequenzscharfes sichtbares Licht von kontinuierlich arbeitenden (cw) Farbstofflasern zur Beobachtung der meistens im UV gelegenen molekularen Übergänge verwenden zu können; zum anderen ist die extrem hohe Auflösung ($\nu/\Delta\nu > 10^8$) von Vorteil, welche die Beobachtung der homogenen Linienbreite nach Eliminierung der inhomogenen Dopplerbreite erlaubt. Der homogenen Linienbreite kommt bei der Untersuchung von innermolekularen Relaxationsprozessen eine besondere Bedeutung zu, da sie Information über das dynamische Verhalten des Moleküls liefert. Mit der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie steht eine Methode zur Verfügung, die selbst in grösseren Molekülen die Anregung reiner Quantenzustände erlaubt. Damit sind alle Voraussetzungen erfüllt, die zur Verfolgung der Relaxationsprozesse im Inneren solcher in eindeutigen Zuständen präparierter Moleküle notwendig sind.

II. Die experimentelle Technik der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie

Dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption wurde erstmals 1974 an Atomen realisiert [8]. Die Übertragung dieser Technik auf grössere mehratomige Moleküle führt zu erheblichen experimentellen Schwierigkeiten. Im Molekül verteilt sich nämlich die Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang auf viele vibronische Übergänge. Ausserdem sind etwa 10^3 bis 10^4 Ro-

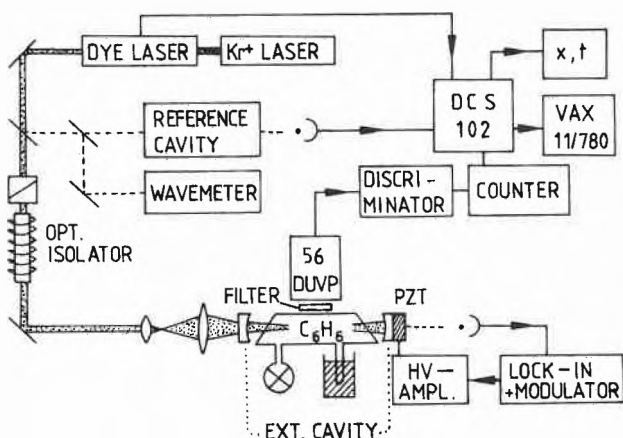


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung zur Messung von Molekülspektren mit ultrahoher Auflösung. Die Dopplerverbreiterung wird durch Zwei-Photonen-Absorption im frequenzscharfen Laserlicht innerhalb eines externen Resonators eliminiert.

tationszustände besetzt, so dass bei einer geringen effektiven Moleküldichte gearbeitet werden muss. Zudem ist die Zwei-Photonen-Absorption ein schwacher Effekt höherer Ordnung, dessen Beobachtung hohe Lichtintensitäten erfordert [9].

Eine Möglichkeit, dennoch zu ausreichenden Signalstärken bei der Beobachtung der schwachen Zwei-Photonen-Absorption zu kommen, ist in der Versuchsanordnung der Abb. 1 dargestellt [10]. Ein kontinuierlich arbeitender Einmoden-Ring-Farbstofflaser liefert Licht von hoher Frequenzscharfe ($\Delta\nu = 1 \text{ MHz} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$). Die absolute Wellenlänge des Laserlichts wird mit Hilfe eines «Wavemeters» gemessen und relative Frequenzänderungen werden über ein Interferometer (Reference Cavity) sehr genau bestimmt. Das zu untersuchende molekulare Gas befindet sich in einer Fluoreszenzzelle unter dem geringen Druck von weniger als 1 Torr, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen weitgehend auszuschalten. Diese Zelle wird in einen externen Resonator gebracht, so dass die dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption in einer stehenden Lichtwelle stattfindet, die aus zwei entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln zusammengesetzt ist. Absorbiert nun ein Molekül je ein Photon aus den beiden entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln, so wird die Dopplerverschiebung der Übergangsfrequenz für jedes Molekül unabhängig von seiner Geschwindigkeitskomponente kompensiert und ein dopplerfreies Spektrum bei der Summe der beiden Photonenenergien beobachtet. Durch Verwendung eines externen Resonators kann die Lichtintensität erheblich erhöht werden, was zu einer Steigerung des von der Lichtintensität quadratisch abhängenden Zwei-Photonen-Signals um mehrere Grössenordnungen führt.

Die erfolgte Zwei-Photonen-Absorption wird über die danach emittierte UV-Fluoreszenz mit Hilfe eines Photomultipliers nachgewiesen. Bei Veränderung der Laserlichtfrequenz muss die Länge des externen Resonators über eine elektronische Regelung synchron mit der Laserlichtfrequenz geringfügig verändert werden, damit die Resonanzbedingung für die jeweilige Wellenlänge erfüllt bleibt. Ein Datenverarbeitungssystem erlaubt die Speicherung des Signals und die Ausgabe der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektren im gewünschten Maßstab.

III. Beschreibung der intramolekularen Schwingungsverteilung

Bei der theoretischen Beschreibung von Molekülen geht man von den sogenannten Zuständen 0. Ordnung, etwa den Normalschwingungszuständen aus, die in erster Näherung keinerlei Wechselwirkung untereinander besitzen sollen. Könnte ein Molekül durch Anregung mit einem Laserimpuls in einen solchen Zustand gebracht werden, so bliebe das isolierte Molekül

so lange in diesem Zustand, bis es die Energie in Form von Emission wieder abgibt. Die frequenz aufgelöste Beobachtung der Emission [11] zeigte jedoch, dass in realistischen Fällen grösserer Moleküle die Emission nicht aus einem Zustand 0. Ordnung erfolgte, sondern aus einem anderen Zustand, dem Eigenzustand des Moleküls, in den verschiedenste Zustände 0. Ordnung eingemischt sind. Diese Ergebnisse machen klar, dass die Zustände 0. Ordnung tatsächlich nicht isoliert voneinander sind, also keine wirklichen Eigenzustände des Systems darstellen, sondern dass Kopplungen zu anderen Zuständen 0. Ordnung im Molekül existieren. (In Wirklichkeit besteht neben der Wechselwirkung von Schwingungszuständen innerhalb des S_1 Zustandes, die in Abb. 2 und 3 betrachtet wird, auch eine Wechselwirkung zu anderen elektronischen Zuständen. In den hier diskutierten Fällen ist man jedoch aufgrund der im S_0 oder T_1 -Zustand bereits sehr hohen Zustandsdichte immer im statistischen Grenzfall, so dass diese Situation durch eine Lorentzverbreiterung der in Abb. 2 und 3 dargestellten Zustände berücksichtigt werden kann). Die in Abb. 2 und 3 dargestellten Zustände 0. Ordnung sind jedoch nicht nur ein theoretisches Hilfsmittel, sondern sie haben auch eine realistische Bedeutung. Dies liegt daran, dass durch kohärente Anregung mit einem kurzen Laserimpuls kurzzeitig durch kohärente Superposition der Eigenzustände des Moleküls ein Zustand 0. Ordnung erzeugt werden kann, der jedoch nicht stationär ist, sondern sich zeitlich in die Eigenzustände weiterentwickelt.

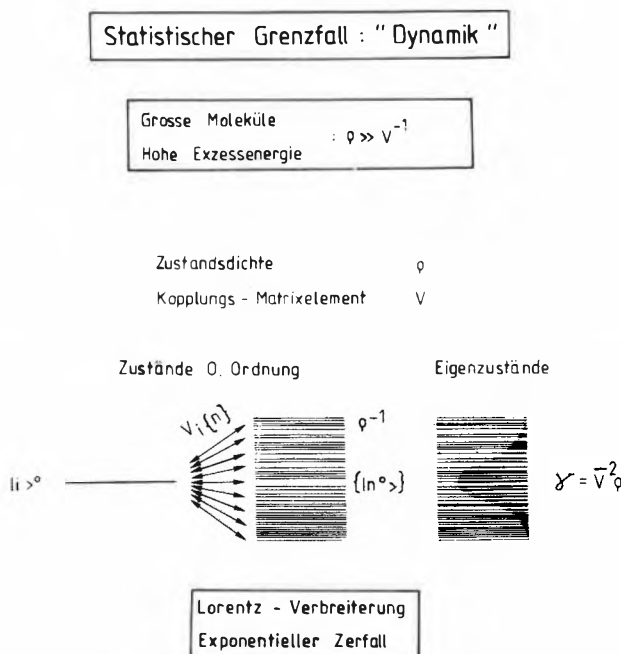


Abb. 2: Schematische Darstellung des statistischen Grenzfalls eines nichtstrahlenden Prozesses. Die Kopplung eines Zustandes $|i^0\rangle$ an ein Quasikontinuum $\{|n^0\rangle\}$ führt zu einem irreversiblen Relaxationsprozess und zu einer lorentzverbreiterten Linie.

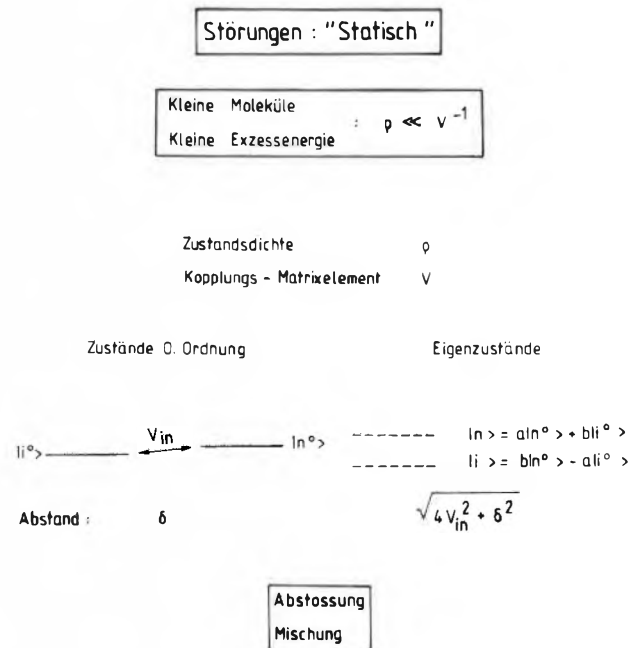


Abb. 3: Schematische Darstellung der Kopplung zweier Zustände $|i^0\rangle$ und $|n^0\rangle$, die zu einer Mischung und Abstossung dieser Zustände führt.

Eine Präzisierung der Fragestellung ist mit Hilfe der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse in Molekülen möglich [12]. Besonders anschaulich sind die beiden Grenzfälle, die in Abb. 2 und Abb. 3 dargestellt sind. Abb. 2 zeigt den sog. «statistischen Grenzfall». Hier befinden sich innerhalb der Breite des Kopplungs-Matrixelements eines Zustandes 0. Ordnung $|i^0\rangle$ sehr viele Zustände, die ein Quasikontinuum bilden und zu denen eine Kopplung besteht. Der Fall der Kopplung an ein Kontinuum ist bei Ionisations- und Dissoziationsprozessen wohl bekannt, kann aber als Grenzfall auch bei der intramolekularen Schwingungsumverteilung in grossen Molekülen aufgrund der mit der Exzessenergie stark anwachsenden Dichte ρ der Schwingungszustände auftreten. Im einfachsten Fall trägt nur der Zustand $|i^0\rangle$ Oszillatorstärke, ist also optisch erreichbar und damit «hell», während die Mannigfaltigkeit der Zustände $\{|n^0\rangle\}$ «dunkel» ist. Führen wir eine Messung mit geringer Kohärenzbreite (etwa mit kontinuierlichem frequenzscharfem Laserlicht) durch, so erwarten wir in diesem Fall eine lorentzverbreiterte Linie, die durch die Projektion des «hellen» Anteils auf die Eigenzustände entsteht. Andererseits ist es möglich, durch kurzzeitige Anregung mit einem Laserimpuls grosser Kohärenzbreite den «hellen» Zustand 0. Ordnung $|i^0\rangle$ zu erzeugen, der sich dann aufgrund der hohen Zustandsdichte exponentiell und irreversibel in die Eigenzustände entwickelt. Dies ist der Fall, den wir als «Dynamik» bezeichnen.

Gänzlich anders ist die Situation, wenn die Dichte der Zustände so gering ist, dass nur zwischen zwei Zuständen 0. Ordnung $|i^0\rangle$ und $|n^0\rangle$ eine Kopplung be-

steht (siehe Abb. 3). Dieser Fall ist in der Natur für kleine Moleküle oder für sehr niedrige Exzessenergien grosser Moleküle gegeben. Wie aus der Spektroskopie bekannt ist, führt eine solche Kopplung zur Abstossung und Mischung der Zustände. Hier findet bei kohärenter kurzzeitiger Anregung beider Eigenzustände keine irreversible Relaxation statt, sondern eine Oszillation der Population zwischen dem «hellen» Zustand 0. Ordnung $|i^0\rangle$ und dem dunklen Zustand 0. Ordnung $|n^0\rangle$ (Quantum Beats [13]). Die Abstossung der Zustände 0. Ordnung führt zu einer «vermiedenen Kreuzung» der Lage der Eigenzustände, die im Spektrum beobachtet werden kann (statische Störung).

Diese kurze Einführung in die theoretische Beschreibung der nichtstrahlenden Prozesse zeigt, dass die intramolekulare Dynamik auf den Fall der in der Spektroskopie bekannten statischen Kopplungen zurückgeführt werden kann, wenn bei niedrigeren Exzessenergien die Zustandsdichte geringer wird. Offene Fragen und damit Gegenstand der heutigen Forschung sind folgende Punkte:

i) Wann beginnt der statistische Grenzfall? Wie sieht der Übergangsbereich zwischen statischer Störung und Dynamik im statistischen Grenzfall aus?

ii) Welche Kopplungsmechanismen sind für die intramolekulare Schwingungsumverteilung verantwortlich? Ist nur anharmonische Kopplung zwischen den Schwingungszuständen von Bedeutung, oder spielt auch die Rotation des Moleküls in Form von Rotations-Vibrations-Kopplung eine Rolle?

iii) Ist die Kopplung selektiv? Findet eine Umverteilung nur innerhalb einer bestimmten Gruppe von Zuständen statt?

Für die experimentelle Klärung dieser Problemstellungen ist es von Bedeutung, dass ein Molekül gewählt wird, in dem durch Variation der Exzessenergie die Zustandsdichte so verändert werden kann, dass die beiden oben beschriebenen Grenzfälle beobachtbar sind. Nur in diesem Falle ist eine detaillierte Information zu erwarten, die auch quantitative Rückschlüsse auf die Art der Kopplung zulässt. Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist ein in diesem Sinne geeignetes Molekül das Benzol mit seinen 30 Schwingungsfreiheitsgraden, denn die beiden Grenzfälle sind erreichbar, wenn die Exzessenergie im optisch zugänglichen Bereich des S_1 -Zustandes bis auf etwa 4000 cm^{-1} erhöht wird und über die dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie die Anregung einzelner Zustände garantiert ist.

IV. Dopplerfreie Spektren und ihre Information über intramolekulare Schwingungsumverteilung

Am ausgewählten Beispiel des Benzolmoleküls sind wir in der Lage, verschiedene Bereiche des Spektrums zu untersuchen, die eine stark unterschiedliche Dichte

der Schwingungszustände aufweisen. Konkret untersucht wurden die Schwingungsbande 14^1_0 und die Progressionen $14^1_01^1_0$ und $14^1_01^2_0$ dieser Banden bei höheren Exzessenergien. Diese Schwingungsbanden entsprechen totalsymmetrischen Zwei-Photonen-Übergängen aus dem Grundzustand [14], da jeweils ein Quant der Schwingung ν_{14} (b_{2u}) mit 1570 cm^{-1} Energie im S_1 -Zustand angeregt wird. Die Progressionen entstehen durch Hinzufügen von Quanten der totalsymmetrischen CC-Streck-Schwingung ν_1 (a_{1g}) und führen zu Exzessenergien von 2492 (14^11^1) und 3412 cm^{-1} (14^11^2). Nach Abb. 2 und 3 entsprechend die Endzustände der drei diskutierten Übergänge «hellen» Zuständen 0. Ordnung im S_1 -Zustand des Moleküls. Die Dichte aller Zustände 0. Ordnung steigt von $1,2$ (14^1) über 17 (14^11^1) auf 165 (14^11^2) pro cm^{-1} . Diese Hintergrundzustände sind jedoch im Spektrum direkt nicht sichtbar, da sie kaum Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang besitzen. Dennoch beeinflussen sie durch Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen 14^1 , 14^11^1 und 14^11^2 in charakteristischer Weise das Spektrum, wie im folgenden gezeigt werden wird.

Bei etwa 3000 cm^{-1} ändert sich auch das elektronische Relaxationsverhalten des Moleküls, wie aus der plötzlichen Abnahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute geschlossen wurde [15]. Offensichtlich wird hier ein schneller nichtstrahlender Relaxationskanal («Channel Three») aktiv, dessen Ursprung bisher nicht bekannt ist. Der Zusammenhang dieser schnellen elektronischen Relaxation mit Schwingungskopplung und Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand wird anhand der spektroskopischen Ergebnisse in diesem Energiebereich diskutiert werden.

Im folgenden soll anhand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt werden, wie sich die mit der Exzessenergie stark zunehmende Dichte der Hintergrundzustände auf das Spektrum auswirkt und wie diese Beobachtungen mit der Theorie der intramolekularen Schwingungsumverteilung in Einklang zu bringen sind.

Der Bereich niedriger Exzessenergie mit geringer Zustandsdichte

Im oberen Teil der Abb. 4 ist das Zwei-Photonen-Spektrum der gesamten Schwingungsbande 14^1_0 des Benzols dargestellt. In dieser Form stellt sich die Bande dar, wenn die Auflösung nur durch die Dopplerverbreiterung begrenzt wird und damit $1,7\text{ GHz}$ oder $0,057\text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die beobachtete Struktur kommt durch die Überlagerung von mehreren Rotationslinien zustande. Damit ist offensichtlich, dass in der konventionellen dopplerlimitierten Spektroskopie die Anregung einzelner definierter Rotationszustände für Moleküle dieser Grösse nicht möglich ist. Zum Vergleich ist je ein kleiner Bereich des Q-Zweigs und des S-Zweigs unten stark vergrössert dargestellt und repräsentiert das Ergebnis der dopplerfreien Zwei-

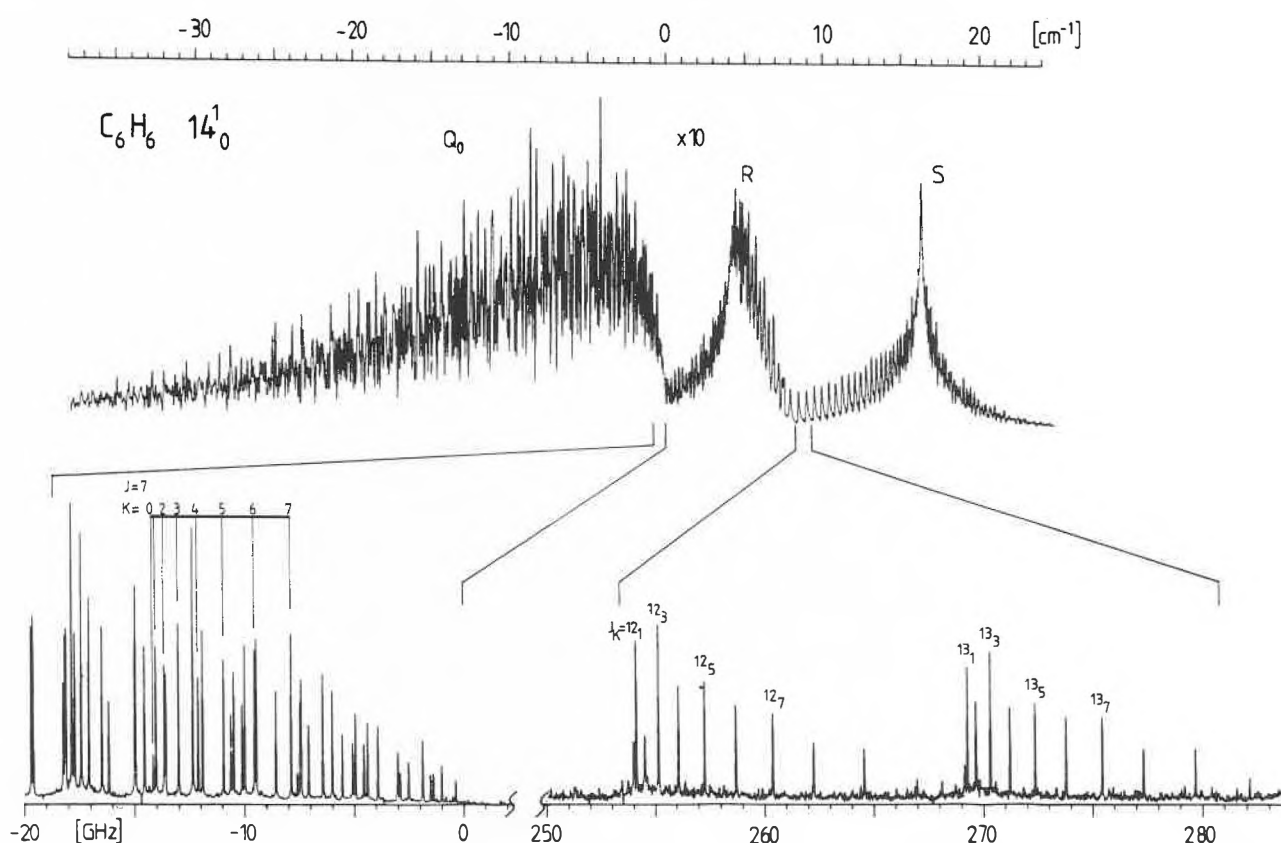


Abb. 4: oben: Zwei-Photonen-Spektrum der Schwingungsbande 14^1_0 im $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang des Benzols unter einer Auflösung, die durch die Dopplerverbreiterung begrenzt wird. Die Auflösung einzelner Rotationslinien ist hier nicht möglich. unten: Zwei Bereiche aus dem Q- und S-Zweig mit aufgelösten Rotationslinien. Das dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektrum wurde mit Hilfe der Anordnung in Abb. 1 gemessen.

Photonen-Spektroskopie. Hier kann das Spektrum wirklich in seine einzelnen Bestandteile, die Rotationslinien, zerlegt werden. Das für ein grosses Molekül typische Bandenspektrum geht in ein Linienspektrum über, wie es bisher nur für wesentlich kleinere Moleküle messbar war. Sowohl im S- als auch im Q-Zweig lässt sich nun die K-Struktur der Rotationslinien mit bestimmten J auflösen — ein Ergebnis, das von besonderer Bedeutung für die Analyse des Spektrums ist und sehr genaue Werte für die Rotationskonstanten liefert, mit denen dann grosse Teile der Rotationsstruktur präzise erklärbar sind. Hierbei ist J der gesamte Drehimpuls des symmetrischen Kreiselmoleküls Benzols und K dessen Projektion auf die Hauptträgheitsachse [16].

Bei höheren Rotationsenergien treten irreguläre, scheinbar unsystematische Abweichungen zwischen der gemessenen und der anhand der ermittelten Rotationskonstanten vorhergesagten Rotationsstruktur auf, die nicht mit einem neuen Satz von Rotationskonstanten oder mit Zentrifugalverzerrungskonstanten stetig erklärbar sind. Es handelt sich hier um Störungen im Spektrum, die auf die Wechselwirkung mit einem dunklen Hintergrundzustand hindeuten. Die Abweichung der beobachteten Position von der theo-

retisch vorhergesagten Position ist in Abb. 5 für die gestörten Linien, die alle ein gemeinsames $K = 17$ be-

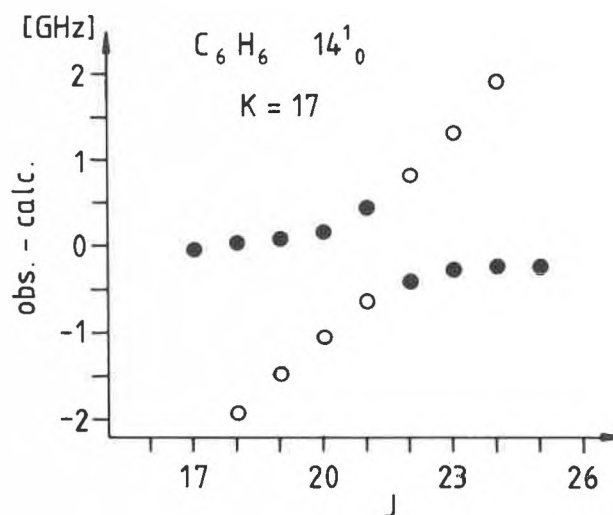


Abb. 5: Abweichung der gemessenen Position von Rotationslinien mit $K = 17$ von der erwarteten Position in Abhängigkeit von J. Die erhaltene Kurvenform stellt eine vermiedene Kreuzung zweier Termkurven dar und entsteht durch die Kopplung und Abstossung zweier Zustände, wie sie für die niedrige Zustandsdichte bei kleinen Exzessenergien in Benzol erwartet wird.

sitzen, als Funktion von J dargestellt [17]. Die so erhaltene Kurvenform zeigt, dass die Abweichung systematisch ist, und stellt das typische Bild einer «vermiedenen Kreuzung» dar, wie sie für den Fall erwartet wird, dass ein «heller» Zustand mit einem einzigen «dunklen» Hintergrundzustand koppelt (siehe Abb. 3). Bei der Exzessenergie von 1570 cm^{-1} ist die Zustandsdichte mit 1,2 Zuständen pro cm^{-1} so gering, dass wir offensichtlich den Fall einer statischen Kopplung beobachten. Deren Folge ist nach Abb. 3 nicht nur eine starke Abstossung, die in Abb. 5 tatsächlich beobachtet wird, sondern auch eine Mischung der beiden koppelnden Zustände. Diese Mischung verursacht, dass der «dunkle» Hintergrundzustand Oszillatorstärke vom «hellen» Zustand bekommt und auf diese Weise sichtbar wird. Dies führt dazu, dass in Abb. 5 in der Nähe des vermiedenen Kreuzungspunktes tatsächlich zwei Komponenten sichtbar werden, deren stärkere mit (●) gekennzeichnet ist. Die Grösse des Kopplungs-Matrixelements ergibt sich zu 0.55 GHz aus dem Abstand der Eigenzustände im Kreuzungspunkt [17].

Eine nähere Analyse des Spektrums zeigt, dass Linien mit $K = 16$ keinerlei Störung aufweisen. Dieses Resultat lässt Schlüsse auf den Mechanismus der Wechselwirkung zu: das experimentelle Ergebnis ist keinesfalls nur durch anharmonische Wechselwirkung zwischen den Schwingungen erklärbar, sondern es muss gefolgert werden, dass Coriolis-Kopplung eine entscheidende Rolle spielt. Coriolis-Kräfte treten in rotierenden Molekülen auf und können zur Kopplung zweier Schwingungszustände über die Rotation des Moleküls führen [18].

Die hohe Auflösung in der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie erlaubt es, eine Aussage über die homogene Linienbreite der beobachteten Linien zu machen [19]. Im Gegensatz zur inhomogenen Dopplerverbreiterung liefert die homogene Linienbreite Information über das dynamische Verhalten der Moleküle. In dem Bereich niedriger Exzessenergien tritt aufgrund der niedrigen Zustandsdichte kein irreversibler Relaxationsprozess innerhalb von S_1 auf, der nach Abb. 2 zu einer lorentzverbreiterten Linie führen würde. Die Breite der beobachteten Linien wird in diesem Fall also nur durch elektronische Relaxationsprozesse, wie ISC (Intersystems Crossing) oder IC (Internal Conversion) und zum geringen Teil durch die strahlende Relaxation bestimmt. Tatsächlich lässt sich innerhalb der Messgenauigkeit keine Änderung der Linienbreite der verschiedenen Rotationslinien in der Schwingungsbande 14^1_0 beobachten. Dies zeigt, dass der elektronische Relaxationsprozess für den beobachteten Schwingungszustand konstant und unabhängig von der Rotation ist und deshalb in erster Näherung bei der Deutung der Ergebnisse im Hinblick auf die innermolekulare Schwingungsumverteilung ausser acht gelassen werden kann. (Eine elektronische

Relaxation führt natürlich auch zu einer Schwingungsumverteilung. Dies ist aber im elektronischen Grundzustand, der für thermische chemische Reaktionen ausschliesslich von Bedeutung ist, nicht möglich, so dass in diesem Zusammenhang das Interesse dem reinen IVR Prozess ohne elektronische Relaxation gilt.) Die experimentellen Ergebnisse bei geringer Exzessenergie zeigen also, dass sich das Benzolmolekül bezüglich der Kopplungen im S_1 -Zustand bei 1570 cm^{-1} wie ein kleines Molekül verhält: die meisten Zustände sind ungestört, es treten allenfalls Kopplungen zu jeweils einem einzigen Hintergrundzustand auf. Eine irreversible innermolekulare Schwingungsrelaxation ist in diesem Energiebereich noch nicht möglich. Ein qualitativ ähnliches Bild bietet sich bei dem nächsthöheren Schwingungszustand 14^1_1 mit einer Exzessenergie von 2492 cm^{-1} und einer Zustandsdichte von 17 Zuständen pro cm^{-1} . Auch hier treten Störungen im Spektrum auf, verursacht durch Kopplungen mit dunklen Hintergrundzuständen; ein dynamischer Prozess der innermolekularen Schwingungsrelaxation ist jedoch auch hier noch nicht zu beobachten.

Der Bereich hoher Exzessenergien und grosser Zustandsdichten

Eine erhebliche Änderung ist im Spektrum festzustellen, wenn die Exzessenergie durch Hinzufügen von zwei Quanten der totalsymmetrischen Schwingung ν_1 auf 3412 cm^{-1} erhöht wird. In Abb. 6 ist im oberen Teil des Bildes das Anregungsspektrum eines Teils der ersten Progression mit einer niedrigen Exzessenergie von 2492 cm^{-1} dargestellt, im unteren Teil des Bildes der entsprechende Teil des Anregungsspektrums der zweiten Progression bei der hohen Exzessenergie von 3412 cm^{-1} . Beide Spektren sollten ähnlich sein, da die

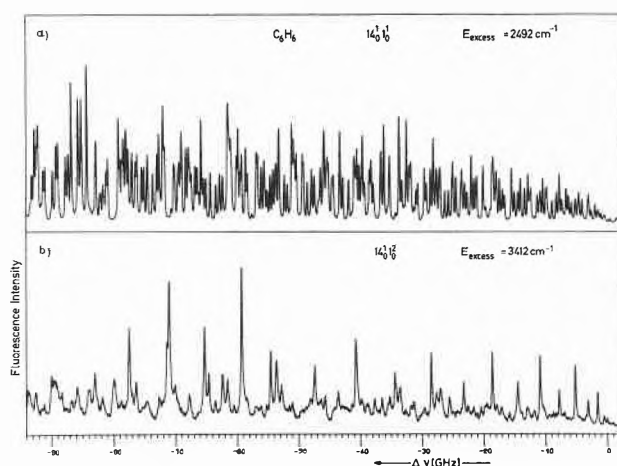


Abb. 6: Vergleich der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektren der Schwingungsbande $14^1_0^1_0$ bei einer niedrigen Exzessenergie (oben) mit der Schwingungsbande $14^1_0^2_0$ bei einer hohen Exzessenergie (unten). Obwohl beide Spektren ähnlich sein sollten, fehlen die meisten Rotationslinien im unteren Spektrum. Wie im Text erläutert wird, ist hierfür ein bei hohen Exzessenergien einsetzender rotationsabhängiger intramolekularer Relaxationsprozess verantwortlich.

Auswahlregeln des Zwei-Photonen-Übergangs für beide B an den identisch sind. Tatsächlich stellen wir aber fest, dass die meisten Linien im Spektrum der $14_0 12_0$ Bande fehlen. Die verbleibenden Linien zeigen eine auffallende alternierende Struktur, die zu ihrer Identifizierung als Linien mit $K = 0$ führt [20]. Wie erklärt man das Verschwinden aller Linien mit $K \neq 0$? Offensichtlich findet bei dieser Exzessenergie ein nichtstrahlender Prozess statt, der stark von der Rotation des Moleküls abhängt. Aus dem Ergebnis der Linienbreiten-Untersuchungen bei niedrigen Exzessenergien (14_0) im vorigen Abschnitt ist bekannt, dass der elektronische Relaxationsprozess allein nicht von der Rotation abhängt. Dies führt zu der Erklärung, dass der elektronischen Relaxation, die zum Verschwinden der Fluoreszenz von Zuständen mit $K \neq 0$ führt, in diesem Fall ein intramolekularer Schwingungsumverteilungs-Prozess im S_1 -Zustand vorgeschaltet sein muss, der die starke Abhängigkeit von der Rotation besitzt. Anhand der beobachteten Rotationsabhängigkeit kann gezeigt werden, dass parallele Coriolis-Kopplung der für IVR innerhalb von S_1 verantwortliche Kopplungsmechanismus ist [20]. Die Kernfrage ist nun, ob der Umverteilungsprozess im S_1 bereits im statistischen Grenzfall vorliegt, d.h., ob bei dieser Exzessenergie bereits eine irreversible Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand stattfindet. Ein Test ist möglich anhand der homogenen Linienbreite der beobachteten Linien (siehe Abb. 2). Die Linienbreite, verursacht durch den elektronischen Relaxationsprozess, sollte, wie für die Fundamentalbände 14_0 bei niedriger Exzessenergie bereits verifiziert wurde, nicht von der Rotation abhängen.

Die gemessene Linienform von drei Rotationslinien $J_K = 2_0, 6_0$ und 14_0 aus der Schwingungsbände $14_0 12_0$ ist in Abb. 7 unter extrem hoher Auflösung dargestellt [19]. Es ist klar ersichtlich, dass sich die gemessene Linienbreite von 12,7 auf 53,2 MHz vergrößert und stark mit J zunimmt. Ausserdem entspricht die gemessene Linienform mit hoher Genauigkeit einer Lorentzlinie. (Die durchgezogene Linie stellt eine an die Messpunkte angepassten Lorentzlinie dar.)

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei niedrigen Exzessenergien findet man also bei hohen Exzessenergien, dass die Linienbreite stark von der Rotation des Moleküls abhängig ist. Diese Rotationsabhängigkeit kann nicht auf den elektronischen Relaxationsprozess zurückgeführt werden (s.o.), sondern muss durch die Kopplung im S_1 zustande kommen. Die Lorentzform der Linien spricht zudem für eine irreversible Schwingungsrelaxation im statistischen Grenzfall. Eine quantitative Analyse der Ergebnisse zeigt [19], dass auch in diesem Bereich hoher Exzessenergien Coriolis Kopplung und nicht nur anharmonische Kopplung zur Wechselwirkung der Schwingungszustände innerhalb von S_1 führt und in entscheidender Weise am IVR Prozess beteiligt ist. Dieses Ergebnis bezüglich

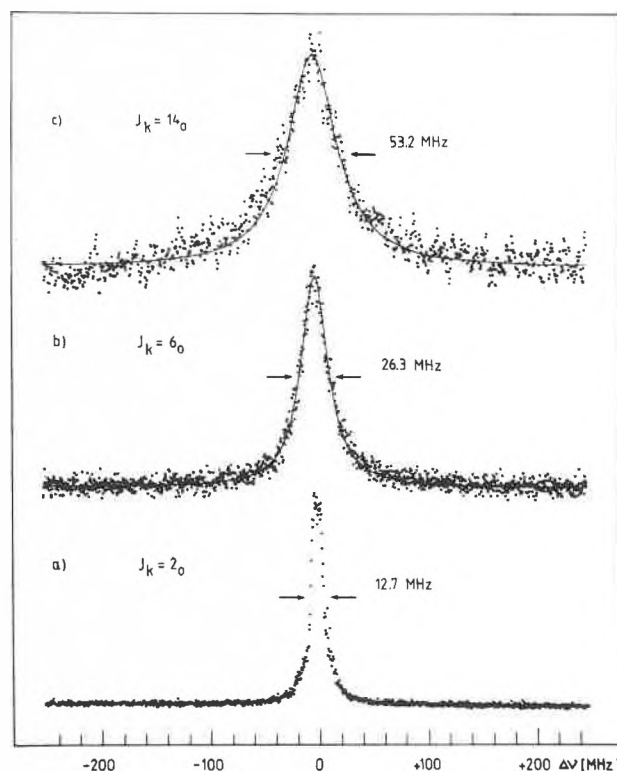


Abb. 7: Drei Rotationslinien mit unterschiedlichem J und $K = 0$ aus der Schwingungsbände $14_0 12_0$ bei hoher Exzessenergie unter ultrahoher Auflösung. Die Lorentzform der Linien und die starke Zunahme der Linienbreite mit J lassen erkennen, dass die Rotation des Moleküls in Form von Coriolis-Kopplung bei der innermolekularen Schwingungsrelaxation eine wichtige Rolle spielt.

der innermolekularen Schwingungsumverteilung und des Kopplungsmechanismus sollte sich prinzipiell auf den elektronischen Grundzustand übertragen lassen, da sich S_1 - und S_0 -Zustand bezüglich der Kopplungen und der Zustandsdichte ähnlich verhalten. Spezifisch für den S_1 -Zustand ist nur der schnelle elektronische Relaxationskanal («Channel Three»), für den IVR den ratenbestimmenden Primärprozess darstellt.

V. Zusammenfassung und Ausblick

In der chemischen Reaktionsdynamik kommt den Energieumverteilungsprozessen als Primärprozessen von chemischen Reaktionen eine entscheidende Bedeutung zu. Das detaillierte Verständnis dieser Prozesse sollte es in Zukunft ermöglichen, chemische Reaktionen in entscheidender Weise zu beeinflussen oder gar zu steuern. Aus diesem Grund ist es verständlich, dass in den letzten Jahrzehnten erhebliche Aktivitäten auf dem Gebiet der intramolekularen Schwingungsumverteilung zu verzeichnen waren. Während das generelle theoretische Verständnis von intramolekularen Schwingungsumverteilungsprozessen anhand der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse möglich ist, besteht ein erheblicher Mangel an detaillierten experimentellen Ergebnissen. Durch

die rapide Entwicklung neuer experimenteller Methoden der Laserspektroskopie scheinen jetzt jedoch alle Bedingungen dafür erfüllt zu sein, einen wesentlichen Schritt bei der Klärung des Mechanismus der innermolekularen Schwingungsumverteilung voranzukommen. In diesem Artikel wurde anhand eines Testmoleküls gezeigt, dass hierbei der höchstauflösenden Spektroskopie eine nicht unerhebliche Bedeutung zukommen wird. Die Eliminierung der Dopplerverbreiterung gestattet es, auch an grösseren Molekülen spektroskopische Untersuchungen mit einer Präzision durchzuführen, wie sie bisher nur an wesentlich kleineren Molekülen möglich war. Damit ist es möglich, die Entwicklung der intramolekularen Schwingungsumverteilung von der für ein kleines Molekül typischen Situation bis hin zum grossen Molekül mit hoher Zustandsdichte an einem einzigen Molekül zu verfolgen. Die so gewonnenen Ergebnisse werden auch einen quantitativen Vergleich mit theoretischen Modellen erlauben und einen tieferen Einblick in die stattfindenden Kopplungsmechanismen liefern.

Erste Ergebnisse der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie zeigen, dass sich das Molekül Benzol mit 30 Schwingungsfreiheitsgraden einerseits bei niedriger Exzessenergie im S_1 -Zustand wie ein kleines Molekül mit einem scharfen Linienspektrum verhält, während andererseits bei hohen Exzessenergien über 3000 cm^{-1} der statistische Grenzfall erreicht wird, der typisch für ein grosses Molekül ist. Die Analyse dieser ersten Ergebnisse liefert das überraschende Ergebnis, dass als verantwortlicher Kopplungsmechanismus nicht nur, wie bisher angenommen, anharmonische Kopplung in Betracht gezogen werden muss, sondern dass auch die Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung in Form von Coriolis Kopplung eine wesentliche Rolle spielt.

Angesichts der Vielfalt an untersuchten Molekülen würde es einen erheblichen Fortschritt bedeuten, wenn es gelänge, einen vereinheitlichenden Mechanismus zum IVR zu finden, der ein generelles Verständnis und die allgemeine Beschreibung dieses physikalischen Elementarprozesses einer chemischen Reaktion erlaubt.

Dankadresse

Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung seiner Forschungsarbeiten.

Herrn Dr. E. Riedle sei für seine wertvollen Hinweise bei der Verfassung dieses Artikels gedankt.

Herrn Professor E. W. Schlag gebührt Dank für die stete und wohlwollende Förderung der Forschungsarbeiten des Autors.

Literatur

- 1 D. W. Noid, M. L. Koszykowski and R. A. Marcus: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 267 (1981).
- 2 H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **38**, 667 (1952).
- 3 Eine Übersicht gibt: C. S. Parmenter: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **75**, 7 (1983).
- 4 Der neueste Stand auf diesem Gebiet ist in *Faraday Discuss. Chem. Soc. Vol. 75* (1983) zusammengefasst.
- 5 W. Demtröder: «*Laser Spectroscopy*», Springer Series in Chemical Physics, Vol. 5, 2. edition, Springer, Berlin, 1983.
- 6 L. S. Vasilenko, V. P. Chebotayev and A. V. Shishaev: *JETP Letters* **12**, 113 (1970).
- 7 E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Chem. Phys.* **75**, 4231 (1981); E. Riedle, R. Moder and H. J. Neusser: *Opt. Commun.* **43**, 388 (1982); E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *Appl. Phys. B* **28**, 118 (1982).
- 8 F. Biraben, B. Cagnac and G. Grynberg: *Phys. Rev. Letters* **32**, 643 (1974); M. D. Levenson and N. Bloembergen: *Phys. Rev. Letters* **32**, 645 (1974); T. W. Hänsch, K. Harven, G. Meisel and A. L. Schawlow: *Optics Commun.* **11**, 50 (1974).
- 9 Siehe auch: H. J. Neusser und E. W. Schlag: *Chimia* **31**, 15 (1977); S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser und E. W. Schlag: «*Multiphoton Spectroscopy of Molecules*», Academic Press, 1984.
- 10 E. Riedle, H. Stepp and H. J. Neusser in *Laser Spectroscopy VI*, Springer Series in Optical Science, Vol. 40, eds. H. P. Weber and W. Lüthy, p. 144, Springer, Berlin, 1983.
- 11 Einen Überblick gibt: C. S. Parmenter: *J. Phys. Chem.* **86**, 1735 (1982).
- 12 G. W. Robinson: *J. Chem. Phys.* **47**, 1967 (1967); M. Bixon and J. Jortner: *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1968).
- 13 Die theoretische Beschreibung dieses Effekts geben: J. Jortner and R. S. Berry: *J. Chem. Phys.* **48**, 2757 (1968). Der experimentelle Nachweis an mehratomigen Molekülen gelang erstmals: J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick and J. D. McDonald: *Chem. Phys. Letters* **61**, 195 (1979). Siehe auch: H. Stafast und J. R. Huber: *Chimia* **38**, 1 (1984).
- 14 L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Chem. Phys.* **66**, 386 (1977).
- 15 J. H. Callomon, J. E. Parkin and R. Lopez-Delgado: *Chem. Phys. Letters* **13**, 125 (1972); L. Wunsch, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *Z. Naturforsch. A* **36**, 1340 (1981); Eine Übersicht über strahlungslose Prozesse im Benzol gibt: C. S. Parmenter: *Adv. Chem. Phys.* **22**, 365 (1972).
- 16 Zur näheren Erläuterung dieser Begriffe siehe: G. Herzberg: «*Molecular Spectra and Molecular Structure*», Van Nostrand, Princeton, 1966, Vol. III.
- 17 E. Riedle, H. Stepp and H. J. Neusser: *Chem. Phys. Letters*, **110**, 452 (1984).
- 18 I. M. Mills: *Pure Appl. Chem.* **11**, 325 (1965).
- 19 E. Riedle and H. J. Neusser: *J. Chem. Phys.* **80**, 4686 (1984).
- 20 E. Riedle, H. J. Neusser and E. W. Schlag: *J. Phys. Chem.* **86**, 4847 (1982).