

Laser in der Chemie – wo stehen wir heute?

Von Karl Kleinermanns und Jürgen Wolfrum*

In den letzten Jahren sind verschiedene Methoden entwickelt worden, um den Ablauf chemischer Reaktionen mit Hilfe von Laserstrahlung zu beobachten und gezielt zu beeinflussen. Durch Steuerung der relativen Geschwindigkeit und Orientierung der Reaktionspartner sowie durch Rotations- und Schwingungsanregung mit abstimmbaren Infrarot- oder UV-Lasern können Einblicke in die mikroskopischen Abläufe bei der Öffnung und Neuknüpfung chemischer Bindungen erhalten werden. Als Beispiele für den Einsatz des Lasers in der Synthese werden die Erzeugung von Monomeren wie Vinylchlorid und Polymeren wie Polyethylen sowie von biologisch aktiven Substanzen wie Vitamin-D₃ besprochen. Darüber hinaus werden die Trennung von Isotopen, Entfernung von Verunreinigungen, Herstellung von Katalysatoren, Gläsern und Keramiken sowie Oberflächenbehandlungen durch Abscheidung oder Abtragung von Material mit Hilfe von Lasern vorgestellt. Abschließend wird auf Anwendungen des Lasers in der Medizin eingegangen.

1. Einleitung

Durch Einstrahlung von Licht kann der Ablauf chemischer Reaktionen stark beeinflußt werden. Das bekannteste Beispiel dafür ist die Photosynthese der Pflanzen. Daneben ist die elektromagnetische Strahlung auch das wichtigste Hilfsmittel, um Struktur, Eigenschaften und Verhalten von Molekülen zu bestimmen. Trotz großer Erfolge konnten die mit herkömmlichen Lichtquellen arbeitenden spektroskopischen Verfahren viele interessante Fragen nicht beantworten. Erst die Umsetzung des erstmals von Einstein formulierten Prinzips der erzwungenen Emission^[1] in die Praxis brachte 1955 im Mikrowellenbereich^[2] und 1960 im sichtbaren Spektralbereich^[3] einen entscheidenden Fortschritt. Wie in anderen Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik hat der Laser auch in der Chemie eine Vielzahl neuer Möglichkeiten geschaffen^[4]. Insbesondere abstimmbare Laserlichtquellen, z. B. der Farbstofflaser^[5], sowie lineare und nichtlineare optische Techniken wie Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), Resonante Mehrphotonen-Ionisation (REMPI), Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS), Laser-Raman-Spektroskopie an Oberflächen (SERS), Photoakustische Spektroskopie (PAS), Lasermagnetische Resonanzspektroskopie (LMR) und Dopplerfreie Absorptionsspektroskopie ermöglichen es, praktisch jeden Zustand eines Atoms oder Moleküls spektroskopisch mit hoher Auflösung zu erfassen (vom langwelligen Infrarot mit Wellenlängen von einigen Millimetern bis zum Vakuum-Ultraviolet mit Wellenlängen im Bereich von Nanometern)^[6]. Neben einer höheren Empfindlichkeit, die in Form der Ultraanalytik bis zum Nachweis einzelner Atome reicht, ermöglicht die Laserspektroskopie ein berührungsloses Beobachten von rasch veränderlichen, chemischen Prozessen wie Verbrennungsvorgängen mit hoher zeitlicher, spektraler und räumlicher Auflösung^[7].

Die hohe Leistung von Laserlichtquellen innerhalb eines engen Spektralbereichs erlaubt, gezielt Freiheitsgrade von

Molekülen anzuregen, dadurch Reaktionen auszulösen oder zu beeinflussen und nach deren Ablauf die Produkte auf ihren Anregungszustand hin zu untersuchen. Auf diese Weise kann man die Relativgeschwindigkeiten von Reaktionspartnern über einen weiten Bereich einstellen, Moleküle langsamer oder schneller rotieren lassen, Atome in einem Molekül verschieden weit auslenken, mit polarisiertem Laserlicht die gegenseitige Orientierung der Teilchen während des Reaktionsablaufs festlegen und „Übergangszustände“ chemischer Reaktionen beobachten. Im ersten Teil dieses Beitrags soll die selektive Anregung und Beobachtung chemischer Umsetzungen mit Hilfe von Laserstrahlung an Reaktionen in der Gasphase näher beleuchtet werden.

Es wurde versucht, die im Laboratorium entwickelten Methoden zur Steuerung von Reaktionsabläufen durch Anregung mit Laserlicht bei der Herstellung neuer Produkte oder zur Verbesserung von Syntheseverfahren zu nutzen. Dabei zeigte sich, daß unter den in Reaktoren technischen Maßstabs herrschenden Bedingungen der Energieaustausch zwischen den Molekülen und die Desaktivierung der angeregten Moleküle sehr schnell sind und daß die „Erinnerung“ an den präparierten Zustand nur selten die Reaktion beeinflußt. Trotz dieser Einschränkungen sind in den letzten Jahren eine Reihe interessanter, laserinduzierter chemischer Prozesse beschrieben worden. Im zweiten Teil dieses Fortschrittsberichts werden ausgewählte Beispiele für den Einsatz von Lasern hoher Leistung zur Auslösung chemischer Reaktionen vorgestellt.

2. Einfluß der gezielten Anregung von Energiefreiheitsgraden auf den Ablauf chemischer Reaktionen

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der zugeführten Energie ist für den Chemiker eine alltägliche Erfahrung. Dabei kann oft die Energie der Reaktionspartner durch eine Temperatur und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch eine einfache Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Die Arrhenius-Parameter enthalten jedoch keine

[*] Prof. Dr. J. Wolfrum, Dr. K. Kleinermanns
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg

Information über die Beiträge einzelner Freiheitsgrade der Reaktionspartner zur Überwindung der Energiebarriere. In den folgenden Beispielen wird an Reaktionen in der Gasphase gezeigt, wie Informationen über den molekularen Reaktionsablauf in Experimenten mit Lasern erhalten werden können.

2.1. Anregung der Translation

Chemische Reaktionen schneller („heißer“) Atome aus Kernrückstoß- und Photolyseprozessen werden schon seit langem über die Analyse der stabilen Endprodukte untersucht^[8]: Bei Beschuß von ${}^6\text{Li}$ mit Neutronen entstehen Tritiumatome mit einer Rückstoßenergie von 2.7 MeV. Diese schnellen ${}^3\text{H}$ -Atome werden durch Stöße in den „chemischen“ Energierbereich um 20 eV abgebremst und weisen dann eine breite, kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung auf. Daher lässt sich die Reaktionsenergie hier nicht direkt kontrollieren. Mit schmalbandigen Lasern hoher Intensität und kurzer Pulsdauer ist es möglich, durch Photodissociation hohe Konzentrationen an Atomen mit definierten Geschwindigkeiten zu erzeugen (Abb. 1).

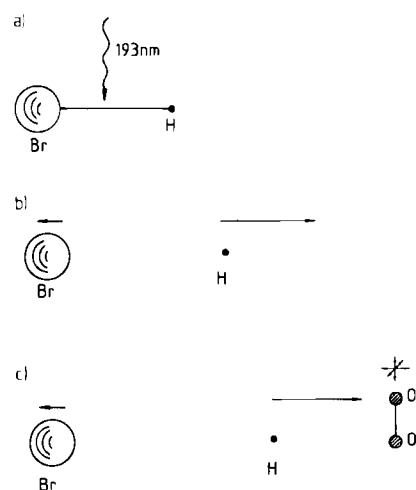
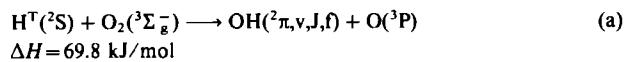


Abb. 1. Erzeugung schneller Wasserstoffatome durch Photolyse mit kurzwelliger Laserstrahlung. a) Der ArF-Excimerlaser photolysiert einen geeigneten Wasserstoffatom-Vorläufer wie HBr. b) Die eingestrahlte Energie $h\nu$ ist wesentlich größer als die Dissoziationsenergie von HBr und wird zu mehr als 98% in Translationsenergie des Wasserstoffatoms umgesetzt, weil das schwere Bromatom gegenüber dem leichten Wasserstoffatom nahezu in Ruhe bleibt. Die Wasserstoffatome fliegen dann mit 23 km s^{-1} durch den Reaktor, bis sie mit einem Sauerstoffmolekül zusammenstoßen. c) Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle bei Raumtemperatur ist um fast zwei Größenordnungen kleiner als die der Wasserstoffatome, so daß die Relativgeschwindigkeit zwischen H und O₂ in guter Näherung gleich der Geschwindigkeit der Wasserstoffatome ist. Daraus folgt eine Stoßenergie von 251 kJ mol^{-1} . Durch Änderung der Photolysewellenlänge und des Wasserstoffatom-Vorläufers kann man die Geschwindigkeit der Wasserstoffatome über einen weiten Bereich einstellen und Stoßenergien von 80 kJ mol^{-1} bis mehr als 400 kJ mol^{-1} erreichen.

Als Beispiel soll hier die Reaktion translationsangeregter Wasserstoffatome (H^T) mit Sauerstoff betrachtet werden [Gl. (a)]. Bei dieser endothermen Reaktion entstehen zwei aktive Radikale. Sie ist der wichtigste Kettenverzweigungsschritt bei zahlreichen Oxidations- und Verbrennungsprozessen^[9, 14].



v = Schwingungsquantenzahl, J = Rotationsquantenzahl, f = Feinstrukturquantenzahl

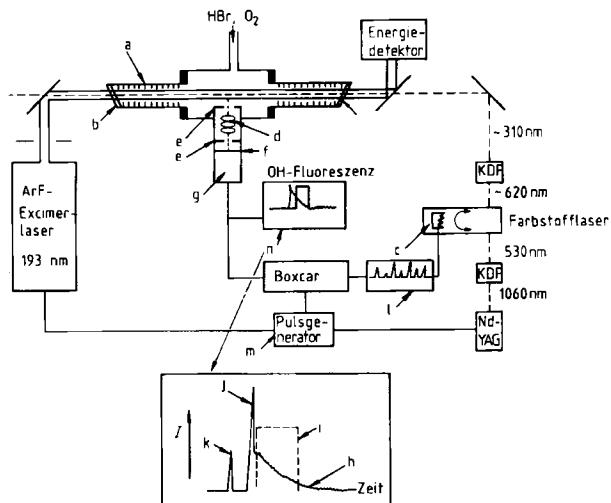


Abb. 2. Anordnung zur zustandsspezifischen und zeitaufgelösten Untersuchung von Reaktionen schneller Atome mit Molekülen. Der Photolysepuls des ArF-Excimerlasers (193 nm, Pulsennergie 200 mJ, Pulsdauer 15 ns) und der Analysepuls des Farbstofflasers durchlaufen den Strömungsreaktor ko-axial. Der Reaktor ist in den Seitenarmen mit Lochblenden a ausgestattet, die das Laserstreulicht an den Quarzfenstern b teilweise abfangen. Der Analyselaser (0.2 cm^{-1} spektrale Bandbreite, Pulsennergie 0.1–1 mJ, Pulsdauer 12 ns) arbeitet mit dem Farbstoff Rhodamin 640. Nach Frequenzverdopplung (Kaliumdiphosphat-Kristall) können die OH-Radikale mit Licht von 306 bis 311 nm (Abstimmung durch das „Gitter“ c) angeregt werden. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Analyselasers absorbieren und fluoreszieren die OH-Radikale verschieden stark, je nachdem, wie bevorzugt der jeweilige Rotationsschwingungszustand durch die Reaktion (a) besetzt wird. Die Intensität der Fluoreszenz n wird über ein Linsensystem d, Lochblenden e und ein Filter f auf einen Photondetektor g abgebildet. Das durch die Fluoreszenz ausgelöste Stromsignal h wird mit einem „Boxcar“-System in einem einstellbaren Zeitbereich („Tor“ oder „Box“ i) nach dem störenden Laserstreulicht j, k gemessen, über viele Laserpulse addiert und dann auf einem Schreiber l gegen die Wellenlänge des Analyselasers aufgetragen. Die Analysezeit variiert man, indem man die beiden Laser mit zeitlich etwas versetzten Signalpulsen m startet. Typische Analysezeiten sind 40–100 ns bei Partialdrücken von 5 mbar HBr und 50 mbar O₂. Durch die kurzen Analysezeiten und die niedrigen Teilchenkonzentrationen vermeidet man Folgereaktionen sowie eine Desaktivierung der schnellen Wasserstoffatome und der angeregten OH-Radikale durch Stöße.

Eine Anordnung, mit der man Reaktion (a) (und andere Reaktionen schneller Atome mit Molekülen) untersuchen kann, ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Sie besteht aus einem Strömungssystem in Verbindung mit einem Photolyse- und einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser zum zustandspezifischen, zeitaufgelösten Nachweis des OH-Radikals mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Die Messungen zeigen, daß die in Reaktion (a) gebildeten OH-Radikale sehr hoch rotationsangeregt sind^[10] (Abb. 3). Die experimentelle Rotationsverteilung kann nun mit einer berechneten verglichen werden. Zur Berechnung verfolgt man die Bewegung der drei Atome auf einer quantenmechanisch (ab initio) ermittelten H-O₂-Potentialhyperfläche^[11] durch schrittweise Integration der klassischen Bewegungsgleichungen bei unterschiedlichen Anfangsbedingungen (Relativgeschwindigkeiten, Orientierung der Stoßpartner, Rotations- und Schwingungszustände von O₂)^[12].

In qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment wird der größte Teil der relativen Translationsenergie der Reaktanten in Rotationsenergie des Produktmoleküls OH umgewandelt. Bei einem genauen quantitativen Vergleich zeigen sich jedoch deutliche Diskrepanzen (Abb. 3). Der theoretische Reaktionsquerschnitt, d. h. die über die Stoßparameter und andere Anfangsbedingungen integrierte Reaktionswahrscheinlichkeit, ist bei einer Stoßenergie von 251 kJ mol⁻¹ um einen Faktor drei kleiner als der experimentelle Wert. Die absolute Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (a) sollte bei hohen Temperaturen möglichst genau bekannt sein, da sie ein sehr wichtiger Parameter für die mathematische Modellierung von Verbrennungsprozessen ist^[10]. Der im Experiment gefundene größere Reaktionsquerschnitt wird durch neuere Messungen^[13] der Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (a) bei höheren Temperaturen (1500–2500 K) bestätigt, während die aus quantenmechanischen Potentialhyperflächen berechneten Werte deutlich zu niedrig liegen.

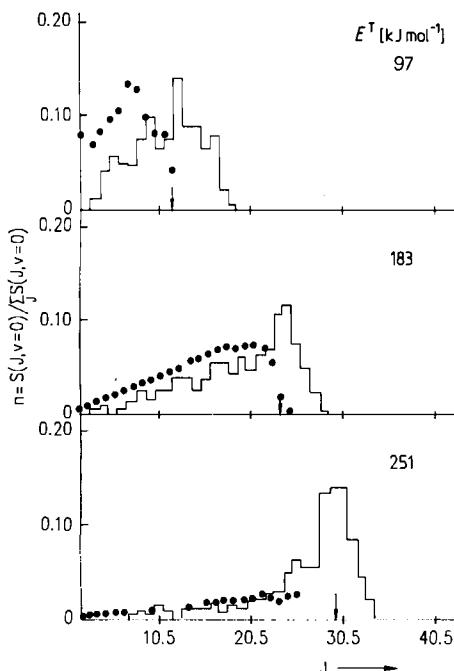


Abbildung 3. Anregung der Rotation von OH-Radikalen im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) aus Reaktion (a). Die Punkte zeigen die experimentellen und die Kurven (Histogramme) die berechneten Verteilungen bei Stoßenergien E^T von 97, 183 und 251 kJ mol⁻¹. Bei sehr hoher Anregung ($J > 23.5$) prädissoziert OH ($v=0$) aus dem $^2\Sigma$ -Zustand, in den es durch die Laserstrahlung angeregt wurde, und fluoresziert nicht mehr. Die Pfeile markieren die maximal mögliche Anregung, wenn die gesamte Reaktionsenergie in Rotation überführt wird. Die experimentellen Stoßenergien E^T haben eine Unsicherheit von $\pm 10\%$ [15].

Auch die Feinstrukturverteilung liefert interessante Informationen über die Reaktionsdynamik. So wird bei der OH- λ -Dublett-Anregung die π^+ -Komponente bevorzugt gebildet^[10, 15]. Wie in Abbildung 4 erläutert ist, bedeutet dies, daß die H^T-O₂-Reaktion bei hohen Stoßenergien im wesentlichen in einer Ebene abläuft. Durch Polarisation von Photolyse- und Analyselaser kann man die Flugrichtung der photolytisch erzeugten Wasserstoffatome festlegen und die Orientierung der OH-Radikale relativ zur Flugrichtung der Wasserstoffatome messen. Im Experi-

ment wurden starke Polarisationseffekte gefunden^[16] – der OH-Drehimpulsvektor J_{OH} ist orthogonal zum Geschwindigkeitsvektor der Wasserstoffatome v_H (Abb. 5).

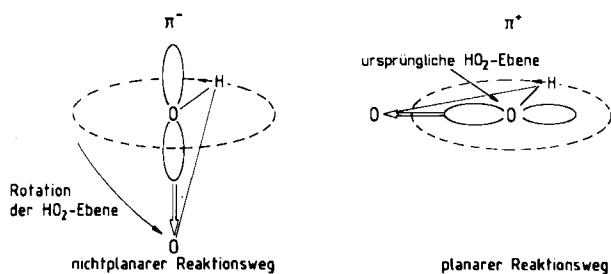


Abbildung 4. Der physikalische Unterschied zwischen den beiden λ -Dublett-Komponenten π^+ und π^- beruht auf einer Wechselwirkung des elektronischen Bahndrehimpulses mit der Molekülrotation. Bei schneller Rotation des OH-Radikals kann das ungepaarte Elektron im p-Orbital des Sauerstoffatoms der Bewegung der Atomkerne nicht mehr folgen. Wenn sich das p-Orbital in der OH-Rotationsebene befindet, verändert sich die Elektronenverteilung am Sauerstoffatom – sie wird zunehmend kugelsymmetrischer. Bei einer π^- -Konfiguration dagegen bewegt sich das Sauerstoffatom in der Knotenebene des p-Orbitals und „sieht“ deshalb auch bei schneller Rotation weiter eine hantelförmige Elektronenumgebung. Das führt zu einer Aufspaltung der Energien der π^+ - und π^- -Konfigurationen, die mit wachsender Rotationsanregung zunimmt. Experimentell wurden bei einer Stoßenergie von 183 kJ mol⁻¹ für jedes OH-Radikal im π^- -Zustand drei OH-Radikale im π^+ -Zustand gefunden [15]. Das zeigt, daß sich das ungepaarte Elektron, das nach dem O₂-Bindungsbruch entsteht, in einem Orbital in der Rotationsebene des OH-Radikals befindet. Während der Reaktion drehen die meisten HO₂-Komplexe nicht mehr aus der ursprünglichen Ebene heraus, was auf die kurze Reaktionszeit bei hohen Stoßenergien zurückzuführen ist.

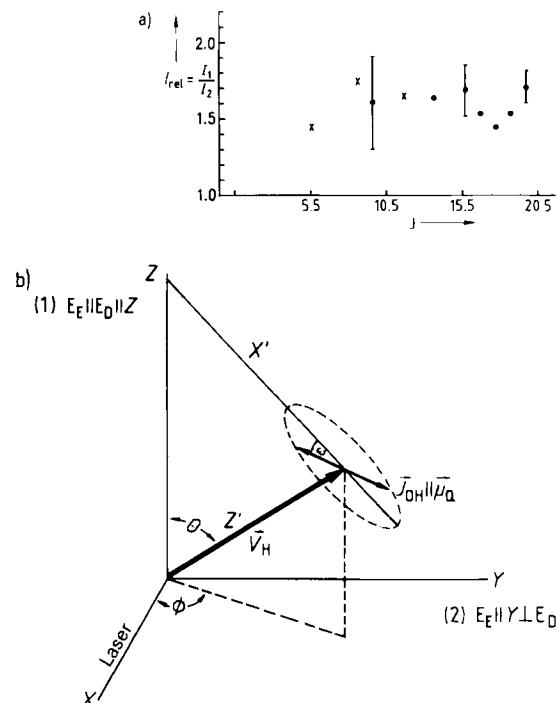


Abbildung 5. a) Experimentelle Polarisationseffekte bei einer Stoßenergie von 251 kJ mol⁻¹. J ist die Rotationsquantenzahl; auf der Ordinate ist das Verhältnis $I_{rel} = I_1 / I_2$ der Fluoreszenzintensitäten bei Polarisation des Photolyseslasers E_D parallel zum Analyselaser E_E und senkrecht dazu aufgetragen. Die elektrischen Vektoren der Laserstrahlung bei 193 (x) und 307 nm (•) werden unabhängig voneinander gedreht. b) Die Laser sind auf der X-Achse angeordnet, der Detektor befindet sich auf der Y-Achse. X' und Z' sind die molekularen Koordinaten, v_H ist der Geschwindigkeitsvektor der Wasserstoffatome, J_{OH} der Drehimpulsvektor im molekularen Koordinatensystem. Bei Anregung eines Q-Übergangs ($\Delta J=0$) des OH-Radikals kann man Fluoreszenzintensitäten und Polarisationsverhältnisse aus der Projektion des Q-Übergangsmoments μ_Q ($\parallel J_{OH}$ für hoch angeregte Rotationszustände) auf die Laborachsen berechnen [16]. Für die Orientierung $J_{OH} \perp v_H$ stimmt das Ergebnis der Rechnung mit dem experimentellen Polarisationsverhältnis von 1.60 überein.

2.2. Anregung der Rotation

Da Rotationszustände meist nur durch kleine Energielücken getrennt sind und rasch deaktiviert werden können, wird der Einfluß der Reaktantenrotation auf den Reaktionsablauf mit gekreuzten Molekularstrahlen untersucht. Infrarotübergänge eines HCl- oder HF-Moleküllasers werden zur selektiven Anregung von Rotationsschwingungszuständen in HCl- bzw. HF-Molekülen genutzt^[17]. Abbildung 6 zeigt typische Ergebnisse: Zunächst sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit mit steigender Rotationsanregung. Dieser Effekt kann folgendermaßen erklärt werden: Für den energetisch günstigsten Reaktionsweg ist eine bestimmte Orientierung der Reaktionspartner, z. B. kollinear, erforderlich; mit zunehmender Rotation des Moleküls sind die Potenzialkräfte aber immer weniger in der Lage, die Reaktionspartner günstig zueinander zu orientieren – das reagierende Atom wird zunehmend stärker vom Reaktionspartner „abgeschirmt“. Bei noch höherer Rotationsanregung spielt wegen der rasch ansteigenden Gesamtenergie des Systems die sterische Hinderung eine geringere Rolle, d. h. der „reaktive Winkelbereich“ wird schnell größer. Daneben werden durch die höhere Gesamtenergie mehr Zustände der Produktmoleküle zugänglich, was zu einem weiteren Anwachsen der Reaktionswahrscheinlichkeit führt.

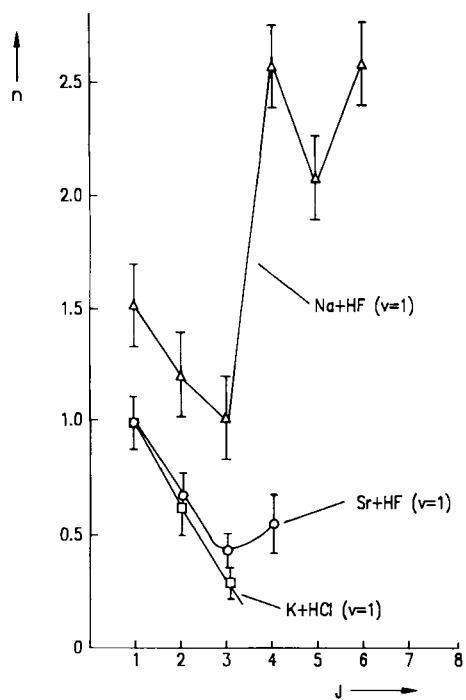
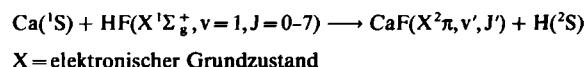


Abb. 6. Untersuchungen zur Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts von der Rotationsanregung in den Reaktionen $K + HCl (v=1, J) \rightarrow KCl + H$, $Sr + HF (v=1, J) \rightarrow SrF + H$ und $Na + HF (v=1, J) \rightarrow NaF + H$. $n =$ relativ Reaktionsquerschnitt; $J =$ Rotationsquantenzahl.

Wird bei der Reaktion ein langlebiger Übergangskomplex gebildet, so verteilt sich die zusätzliche Rotationsenergie statistisch auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Produkte, d. h. die „Erinnerung“ an die Energieform der

ursprünglichen Anregung geht weitgehend verloren. So beobachteten Zare et al.^[18] bei der Reaktion



eine statistische Anregung von CaF-Schwingungen, nachdem HF selektiv in Rotationsschwingungszustände angeregt worden war.

Mit der in Abschnitt 2.1 beschriebenen laserinduzierten Fluoreszenz konnten die Rotationszustände von Produktmolekülen für eine Vielzahl von Reaktionen untersucht werden. So wird bei Reaktionen von O(³P)-Atomen mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aminen und Aldehyden eine geringe Rotationsanregung des gebildeten OH-Radikals gefunden. Dies kann den geringen Drehkräften bei einer nahezu kollinearen, direkten Abstraktion des Wasserstoffatoms zugeschrieben werden^[19]. Demgegenüber ist die Rotationsanregung von OH aus den Reaktionen von angeregten Sauerstoffatomen O(¹D) mit H₂ und HCl extrem hoch. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen sind zwei Verteilungen überlagert, was auf eine direkte, kollinare Abstraktion (geringe Rotationsanregung) und einen dazu parallelen Reaktionsweg mit Einschub des O(¹D) in die C–H-Bindung (hohe Rotationsanregung über den Zerfall eines hochangeregten „Alkohols“) zurückgeführt werden kann^[20].

2.3. Anregung der Schwingung

Ein Zusammenhang zwischen chemischer Reaktivität und dem effektiven Austausch von Schwingungsenergie zwischen Molekülen wurde bereits vor mehr als 50 Jahren von Franck und Eucken^[21] postuliert. Systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden jedoch erst mit leistungsstarken abstimmbaren Infrarotlasern möglich^[22, 23]. Die Reaktion von Wasserstoffmolekülen mit Wasserstoffatomen oder deren Isotopen als einfachstes Beispiel einer bimolekularen Reaktion zwischen neutralen Teilchen eignet sich besonders für theoretische Untersuchungen zum Einfluß einer selektiven Schwingungsanregung reagierender Teilchen (Energiediagramm Abb. 7). Die Energie für eine Schwingungsanregung ist beim Wasserstoffmolekül beträchtlich größer als die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_a , die Schwellenenergie E_0 und auch als die Energiebarriere E_c der Reaktion im Schwingungsgrundzustand.

E_c wurde vor mehr als einem halben Jahrhundert erstmals von London^[24] quantenmechanisch berechnet. Der von ihm erhaltene Wert ist nicht sehr verschieden von den Ergebnissen moderner ab-initio-Rechnungen^[25]. Die gute Übereinstimmung verschwindet jedoch wieder bei einer genaueren Berechnung nach dem Londonschen Valence-Bond-Verfahren^[26]. Klassische Methoden zum Studium von Reaktionskinetiken lassen sich auf diese Reaktion nur schwer anwenden, da definierte Konzentrationen an schwingungsangeregten Wasserstoffmolekülen erzeugt und nachgewiesen werden müssen. Erst durch die CARS-Spektroskopie ist ein direkter, übersichtlicher Nachweis von Wasserstoffmolekülen in ausgewählten Schwingungs- und Rotationszuständen möglich geworden. Es zeigt sich, daß bei einer Anregung der Wasserstoffmoleküle in den ersten

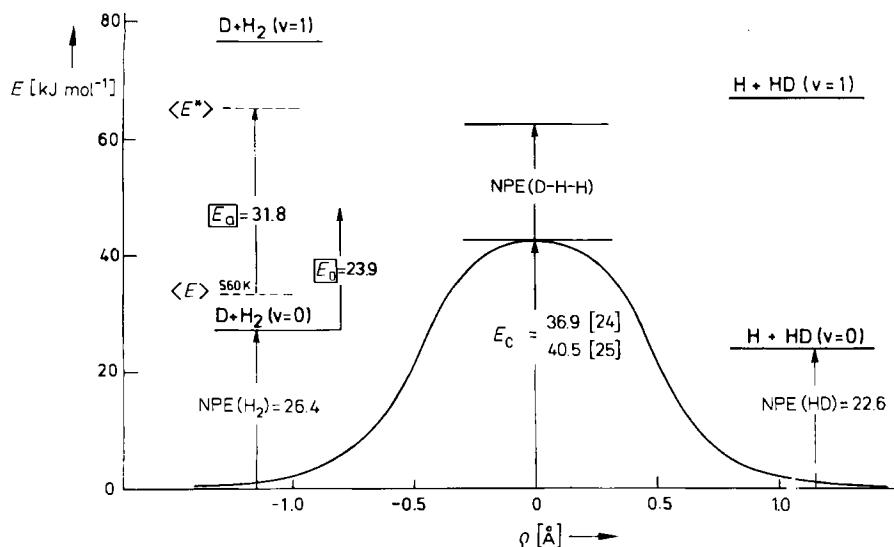
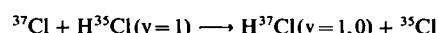


Abb. 7. Charakteristische Energieschwellen der Wasserstoffaustauschreaktion. E_0 ist die Arrhenius-Aktivierungsenergie, E_0 die minimale Stoßenergie, die zur Reaktion führt (Schwellenenergie), und E_c die Höhe der Energiebarriere der Reaktion im Schwingungsgrundzustand. $\langle E \rangle$ ist die mittlere thermische Energie aller Zweierstöße pro Zeiteinheit und $\langle E^* \rangle$ die mittlere kinetische Energie aller Stöße pro Zeiteinheit, die zur Reaktion führen. NPE ist die Nullpunktsenergie der Schwingung, ρ die Reaktionskoordinate.

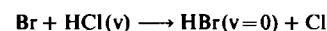
Schwingungszustand nur etwa ein Drittel der Schwingungsenergie zur Überwindung der Energiebarriere E_c eingesetzt wird^[27]. Daher weist auch die Reaktion mit schwingungsangeregten Wasserstoffmolekülen noch eine Energiebarriere auf, deren Höhe sowohl von klassischen als auch von quantenmechanischen Berechnungen des Reaktionsablaufs auf der ab-initio-Potentialhyperfläche in guter

Übereinstimmung mit den Experimenten vorhergesagt wird^[28]. Neue Messungen des Absolutwerts der Geschwindigkeitskonstante mit Hilfe der CARS-Spektroskopie^[29] stimmen gut mit den Ergebnissen quasiklassischer Trajektorien-Rechnungen überein^[30]. Dies gilt auch für die Ergebnisse von Experimenten mit translationsangeregten Wasserstoffatomen^[31].

Die aus der Wasserstoffaustauschreaktion erhaltenen Ergebnisse über die Wirksamkeit einer selektiven Schwingungsanregung können nicht einfach auf ähnliche Reaktionen übertragen werden. So zeigen Untersuchungen der ebenfalls thermoneutralen Reaktion



eine sehr effektive Nutzung der Schwingungsenergie für die Überwindung der Energiebarriere^[32]. Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung dieser Reaktion ist in Abbildung 8 skizziert. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion in den Zuständen $\text{HCl}(v=0)$ und $\text{HCl}(v=1)$ sind in Abbildung 9 dargestellt. Die hohe Effizienz, mit der die Schwingungsenergie für die Überwindung der Energiebarriere genutzt wird, bewirkt, daß die Reaktion mit steigender Temperatur bevorzugt über den angeregten Schwingungszustand abläuft. Daher weicht die Temperaturabhängigkeit der Reaktion deutlich von einer durch eine einfache Arrhenius-Gleichung beschriebenen ab. Die Dynamik der Reaktion konnte durch klassische, halbklassische und quantenmechanische Rechnungen simuliert werden^[33]. Besonders in sehr stark endothermen Reaktionen kann Schwingungsanregung effektiv zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden. So ist die Reaktion^[34]



nach Schwingungsanregung ($v=2$) mehr als zehn Größenordnungen schneller als zuvor ($v=0$). Dieser drastische

Abb. 8. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung von Reaktionen schwingungsangeregter Halogenwasserstoffmoleküle mit Hilfe der zeitaufgelösten Molekularstrahl-Massenspektrometrie. Ein Strömungsreaktor ist über ein Molekularstrahlprobenentnahmesystem direkt an die Ionenquelle eines Quadrupolmassenspektrometers angekoppelt. Die HCl -Moleküle werden durch die Infrarotstrahlung eines HCl -Moleküllasers isotopenselektiv schwingungsangeregt. Der Grad der Schwingungsanregung wird aus der Intensität der Infrarotemission bestimmt: Eine Filterzelle mit kaltem HCl absorbiert die Infrarotstrahlung des Übergangs $\text{HCl}(v=1) \rightarrow \text{HCl}(v=0)$ resonant und läßt die des Übergangs $\text{HCl}(v=2) \rightarrow \text{HCl}(v=1)$ durch. Aus dem Verhältnis der Infrarotintensitäten mit und ohne HCl -Zelle kann der Anregungsgrad der HCl -Moleküle direkt bestimmt werden. Chlor-, Brom- oder Sauerstoffatome, die durch Dissoziation in einer Mikrowellenentladung (MWE) erzeugt werden, reagieren im Strömungsreaktor mit den schwingungsangeregten HCl -Molekülen. Die Produkte werden massenspektrometrisch nachgewiesen.

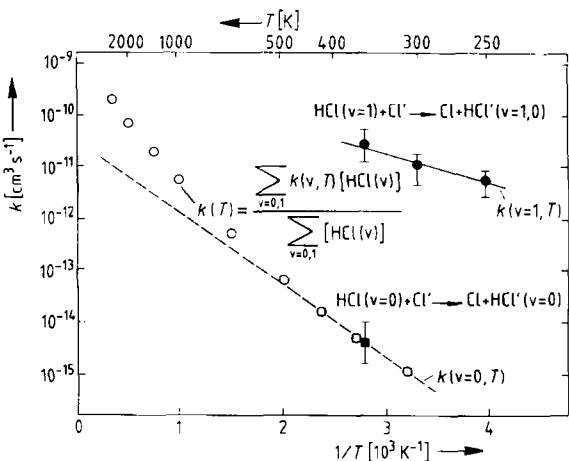


Abb. 9. Beiträge des Schwingungsgrundzustands ($v=0$) und des ersten angeregten Zustands ($v=1$) von HCl zur Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{Cl}' + \text{HCl}(v) \rightarrow \text{Cl} + \text{HCl}'(v)$. Der starke Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit nach Schwingungsanregung bewirkt bei höheren Temperaturen ($T > 500 \text{ K}$) deutliche Abweichungen von der Arrhenius-Geraden. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten: \square , \blacksquare für $\text{HCl}(v=0)$, \bullet für $\text{HCl}(v=1)$; \circ : berechnete Geschwindigkeitskonstanten aus den Anteilen von $\text{HCl}(v=0)$ und $\text{HCl}(v=1)$.

Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit kann zur Trennung von Chlor-Isotopen genutzt werden (Abb. 10): ^{35}Cl -Atome aus HCl werden in Br^{35}Cl überführt, das sich aufgrund seiner anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften leicht aus dem Reaktionsgemisch abtrennen läßt.

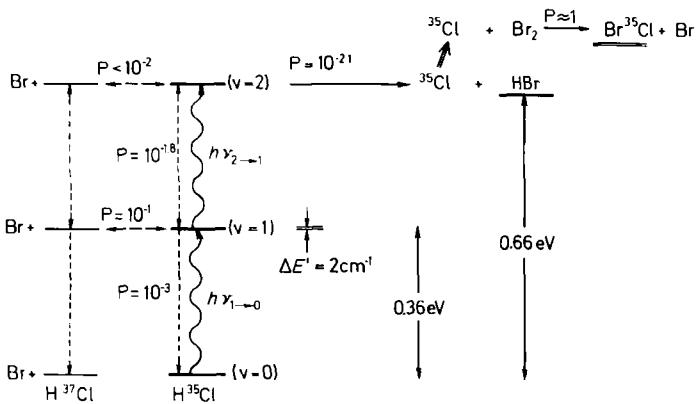


Abb. 10. Energiediagramm für die Reaktion von Bromatomen mit isotopenselektiv angeregten HCl-Molekülen. P gibt Wahrscheinlichkeiten für die Übertragung von Schwingungsenergie in Stößen zwischen laserangeregtem H^{35}Cl und H^{37}Cl und für den Ablauf einer Reaktion in den verschiedenen Schwingungszuständen an. Die Bromatome reagieren bevorzugt mit $\text{H}^{35}\text{Cl}(v=2)$. Dabei entstehen ^{35}Cl -Atome, die mit Brommolekülen zu leicht abtrennbarem Br^{35}Cl reagieren. $\Delta E'$ ist die Energiedifferenz zwischen $\text{H}^{35}\text{Cl}(v=1)$ und $\text{H}^{37}\text{Cl}(v=1)$.

Reaktionen mehratomiger Moleküle in spezifisch angeregten Schwingungszuständen sind sehr viel schwieriger zu untersuchen. Ein Hauptproblem ist, die Prozesse der Übertragung von Schwingungsenergie und die Prozesse, die zur Reaktion führen, zu entkoppeln. Interessante Modellmoleküle sind substituierte Methane^[35]. Als Beispiel ist in Abbildung 11 der Energiefluß in CH_3F nach Anregung der CF-Streckschwingung v_3 mit einem CO_2 -Laser gezeigt. Durch fast resonante Schwingungsenergieübertragung

werden in anschließenden Stößen rasch höher angeregte Zustände dieser Streckschwingung ($2v_3$, $3v_3$) besetzt. Es entsteht eine „metastabile“, modenselektive Anregung der CF-Streckschwingung. Durch lokale Coriolis-Resonanz zwischen dem zweiten Oberton von v_3 und der CH-Streckschwingung v_4 kann ein Teil der Energie auf diese CH-Streckschwingung übertragen werden. Parallel hierzu wird je nach Druckverhältnissen durch Stöße mit weiteren Molekülen thermische Energie des umgebenden Gases zur Anregung der CH-Deformationsschwingungen (v_6 , v_2 , v_5) genutzt. In der darauf folgenden resonanten Schwingungsenergieübertragung können höher angeregte Zustände dieser Schwingungen besetzt werden, von denen aus durch Fermi-Resonanz die CH-Streckschwingung v_1 angeregt werden kann. Beispiele für Reaktionen schwingungsangeregter mehratomiger Moleküle sind die Umsetzungen von laserangeregten Ozonmolekülen mit Stickoxid^[23, 36] und von Fluor mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in einer Matrix bei tiefen Temperaturen^[37].

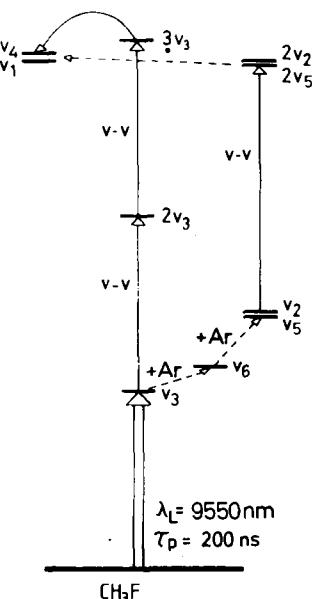


Abb. 11. Wege für die stoßinduzierte intramolekulare Schwingungsenergieübertragung in CH_3F . Laserwellenlänge λ_L und Pulsdauer τ_p .

2.4. Elektronische Anregung

Im folgenden soll nicht versucht werden, einen detaillierten Überblick über das Reaktionsverhalten elektronisch angeregter Atome und Moleküle zu geben. Vielmehr soll anhand ausgewählter Beispiele gezeigt werden, wie man durch elektronische Anregung mit Laserlicht Reaktanten spezifisch zueinander orientieren, Bereiche von „Übergangszuständen“ untersuchen und Reaktionsgeschwindigkeiten bei Anregung weit über die Energiebarriere hinaus messen kann.

Irgendwann während einer chemischen Reaktion werden neue Bindungen gebildet und alte Bindungen gebrochen, so daß man weder „Reaktanten“ noch „Produkte“

vorliegen hat. Die direkte Untersuchung solcher „Übergangszustände“ ist ein alter Traum der Chemiker. Abbildung 12a zeigt schematisch, daß man während einer Reaktion mit Licht einer Wellenlänge, die keiner Energiedifferenz zwischen Reaktanten- oder Produktzuständen entspricht, eine Anregung bewirken kann. Untersucht wurde neben anderen Reaktionen^[38] die Reaktion von K(4s²S)-Atomen mit NaCl bei Anregung mit Laserlicht in einem Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen (Abb. 12b)^[39]. Bei Annäherung der Reaktionspartner wechselwir-

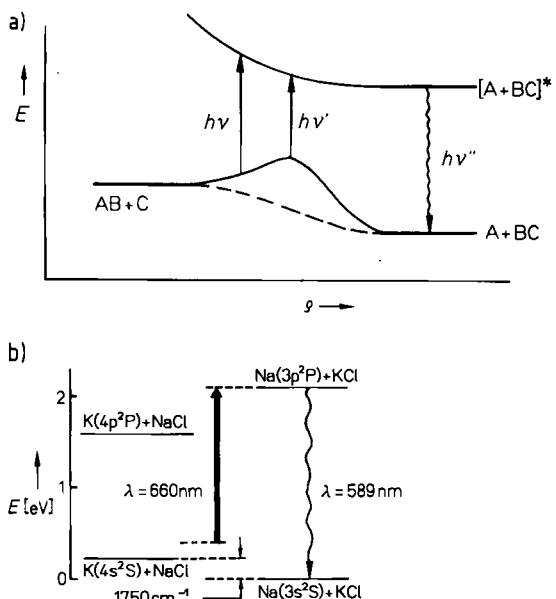


Abb. 12. a) „Übergangszustands“-Spektroskopie einer exothermen Reaktion. Die emittierte Frequenz ν'' ist höher als die eingestrahlten Frequenzen ν oder ν' . Die fehlende Energie kommt aus der Reaktionswärme und der thermischen Energie der Reaktanten. b) Energieniveaudiagramm der K-NaCl-Reaktion. 1750 cm^{-1} entspricht der Reaktionswärme.

ken die Teilchenzustände und ändern ihre Energie. Sobald die Energiedifferenz zum Zustand Na(3p²P)+KCl der Wellenlänge der Laserstrahlung entspricht, erfolgt Anregung in diesen Zustand. Aus ihm beobachtet man Emission bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ ($\text{Übergang } \text{Na}(3p^2\text{P}) \rightarrow \text{Na}(3s^2\text{S})$, Natrium-D-Linie) als Funktion der Anregungswellenlänge (Abb. 13), auch wenn für die Anregung energieärmeres

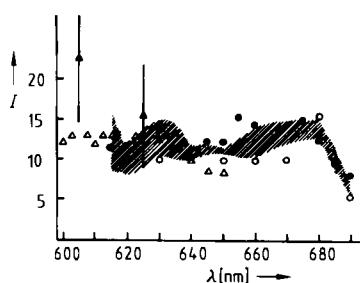


Abb. 13. Lumineszenzsignal aus der Reaktion $\text{K}(4s^2\text{S}) + \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}(3p^2\text{P}) + \text{KCl}$ mit gekreuzten Molekularstrahlen als Funktion der Anregungswellenlänge. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit aller drei Strahlen (K-, NaCl- und Laserstrahl) wird intensive Lumineszenz bei 589 nm beobachtet. Das in der Abbildung gestrichelte Gebiet umfaßt die Ergebnisse von zwei oder mehr Messungen. Die unterschiedlich markierten Meßpunkte gehören zu Messungen an verschiedenen Tagen.

Licht ($\lambda > 589 \text{ nm}$) verwendet wird. Die fehlende Energie kommt dabei aus der Reaktionswärme und der thermischen Energie der Reaktanten. Bei einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis sollten Strukturen im Spektrum zu erkennen sein, so daß Aussagen über wahrscheinliche Geometrien des Komplexes auf der Grundzustandshyperfläche möglich würden.

Neben Lichtemission aus laserangeregten „Übergangszuständen“ wurde auch Emission aus „Zwischenkomplexen“ chemischer Reaktionen beobachtet. Wie Abbildung 14 zeigt, konnten Polanyi et al.^[40] Fluoreszenz aus der Reaktion



noch weit von der Natrium-D-Linie entfernt nachweisen. Diese „Flügel“-Fluoreszenz stammt von Na^* in der Nähe von NaF (und damit unter anderem von FNaNa⁺⁺). Die höhere Intensität des langwelligen „Flügels“ führt daher, daß sich die beiden Potentialhyperflächen in der Nähe der Zwischenstufe relativ nahe kommen (vgl. Abb. 12a).

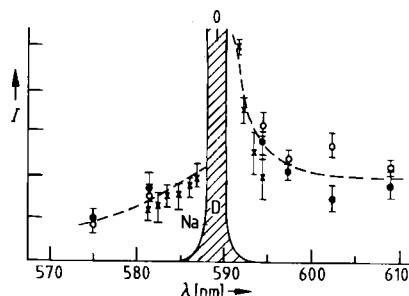


Abb. 14. Emission des „Zwischenkomplexes“ FNaNa^{++} aus der Reaktion $\text{F} + \text{Na}_2 \rightarrow \text{NaF} + \text{Na}^*$.

Nach Laseranregung in abstoßende Zustände wurden strukturierte Emissionsspektren beobachtet, obwohl der Anregung eine schnelle Dissoziation folgte^[41,42]. Aus diesen Fluoreszenzspektren sind Informationen über den bisher nicht direkt zugänglichen, zeitlichen Ablauf eines Bindungsbruchs ablesbar. Aus der Verschiebung der Emissionslinien relativ zur Anregungswellenlänge erhält man die Schwingungsfrequenzen im elektronischen Grundzustand bis in die Nähe der Dissoziationsgrenze (Abb. 15). Fluoreszenz tritt auf, wenn die Kontinuumswellenfunktion des abstoßenden Zustands günstig mit Schwingungswellenfunktionen des elektronischen Grundzustands überlappt. Bei einer direkten Dissoziation entsprechen spätere Zeiten im Ablauf der Photodissoziation größeren Bindungslängen, so daß man Übergänge in höhere Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands beobachtet (vgl. Abb. 15, vertikaler optischer Übergang). Beispielsweise dissoziert CH_3I nach Anregung mit $\lambda = 266 \text{ nm}$ innerhalb von Femtosekunden in CH_3 und I. Die Dissoziation ist ungefähr sechs Größenordnungen schneller als die spontane Emission – dennoch wird Fluoreszenz beobachtet. Optische Übergänge zu hoch angeregten Zuständen der CH_3 -„Regenschirmschwingung“ von CH_3I werden nur zusammen mit angeregten Cl-Streckschwingungen beobachtet^[42].

Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Cl-Bindung beträchtlich ausgelenkt sein muß, bevor sich die Methylgruppe von der Tetraedergeometrie in CH_3I zur planaren Form im CH_3 -Radikal öffnet.

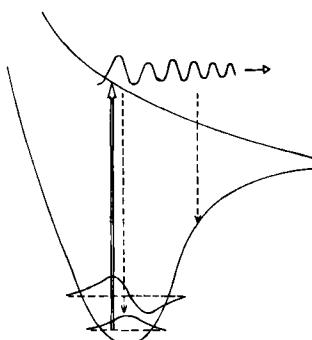


Abb. 15. Schema zur laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie abstoßender Zustände. Ein Molekül wird durch einen UV-Laser in einen dissoziativen Zustand angeregt. Trotz schnellen Zerfalls tritt Fluoreszenz (gestrichelte Linien) auf, wenn Kontinuumswellenfunktion und Schwingungswellenfunktionen günstig überlappen.

Der in Experimenten, bei denen Rotationen der Reaktanten angeregt werden, indirekt beobachtete Einfluß der Orientierung der Reaktionspartner zueinander kann mit Hilfe der Lasertechnik auch direkt beobachtet werden: Mit polarisiertem Laserlicht lassen sich gezielt Moleküle mit einer bestimmten Orientierung anregen, da die Wahrscheinlichkeit für die Lichtabsorption maximal ist, wenn das Übergangsdipolmoment und der elektrische Feldvektor parallel sind. Zare et al.^[17b, 43] konnten mit dieser Methode zeigen, daß die Reaktion von polarisiert angeregten Iodmolekülen mit Indiumatomen bei Kopf-Kopf-Stößen schneller ist als bei einem Angriff von der Seite (Abb. 16).

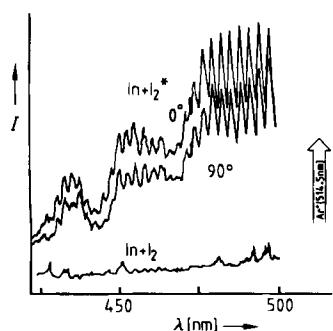


Abb. 16. LIF-Spektrum von InI aus der Reaktion $\text{In} + \text{I}_2^* \rightarrow \text{InI} + \text{I}$. Iod wurde mit einem linear polarisierten Ar^+ -Ionenlaser bei 514.5 nm in den $\text{B}(\pi)$ -Zustand angeregt. Das Übergangsmoment ist hier parallel zur Achse des Iodmoleküls. Bei Einstellung des elektrischen Feldvektors parallel zum In-Strahl (0°) ist die Reaktion schneller (Kopf-Kopf-Stoß) als bei senkrechter Einstellung (90°). Die unterste Kurve gibt die bei ausgeschaltetem Laser gemessene Fluoreszenz wieder.

Zur selektiven Auswahl von Molekülen nach ihrer Orientierung kann Licht verschiedenster Wellenlänge benutzt werden. So wird SrF aus der Reaktion von Strontiumatomen mit schwingungsangeregtem HF (Anregung nach $v=1, J=1$ durch einen polarisierten HF-Moleküllaser) bei einem Angriff von der Seite höher schwingungsangeregt gebildet als bei Kopf-Kopf-Stoßen. Rechnungen

zeigen^[44], daß bei einer Reaktion entlang der energetisch günstigeren, gewinkelten Alkalimetall-HF-Anordnung Energie bevorzugt auf die inneren Freiheitsgrade der Produktmoleküle übertragen wird.

Polarisiertes Laserlicht kann auch die Orientierung der Elektronenwolke im Atom beeinflussen: Bei der Anregung von $\text{Ca}(^1\text{S}_0)$ nach $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$ wird Ladung aus einem kugelförmigen s-Orbital in ein hantelförmiges p-Orbital überführt. Das Übergangsmoment weist in Richtung des Ca-p-Orbitals, so daß sich dieses Orbital am elektrischen Feldvektor des Laserlichts ausrichtet. Bei der Reaktion von $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$ mit HCl wird bei Ausrichtung des p-Orbitals senkrecht zum Calciumstrahl der $\text{CaCl}-\text{A}(\pi)$ -Zustand bevorzugt gebildet, bei paralleler Anordnung dagegen der $\text{CaCl}-\text{B}(\Sigma^+)$ -Zustand (Bildung eines σ_p -Orbitals in CaCl^*)^[45]. „Erinnerung“ an den Ausgangszustand wurde auch bei der Reaktion von $\text{O}(^3\text{P})$ -Atomen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet: Luntz und Andresen^[19a] konnten zeigen, daß $\text{O}(^3\text{P}_2)$ -Atome aus Symmetriegründen bevorzugt in $(^2\pi_{3/2})$ -Spinbahnzustände des OH-Radikals übergehen.

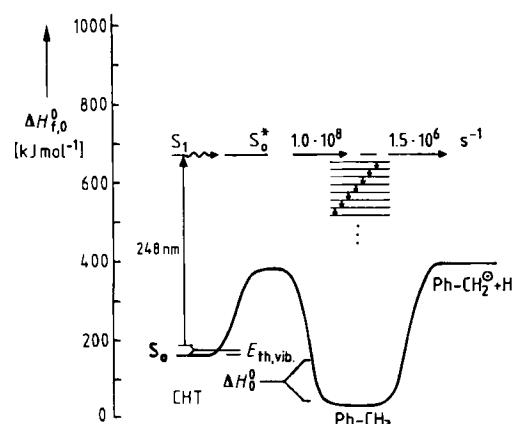


Abb. 17. Potentialenergieschema für die Photoisomerisierung von Cycloheptatrien (CHT). Der elektronischen Anregung in den S_1 -Zustand folgt eine schnelle Umwandlung in schwingungsangeregtes CHT im elektronischen Grundzustand (S_0^*), das mit zunehmender Anregungsenergie immer schneller zu Toluol isomerisiert.

Durch elektronische Anregung von Molekülen mit Lasern können spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ unimolekularen Reaktionen direkt gemessen werden: Troe et al. haben die thermische Isomerisierung^[46] sowie die stationäre^[47] und die zeitaufgelöste^[48] Photoisomerisierung verschiedener Cycloheptatriene untersucht. Bei Anregung der Cycloheptatriene mit UV-Licht folgt der Lichtabsorption ($S_0 + h\nu \rightarrow S_1$) ein schneller Übergang in hochangeregte Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands (S_0^* , Abb. 17). Diese „heißen“ Cycloheptatriene isomeren mit abnehmender Anregungswellenlänge zunehmend schneller. Aus der zeitlichen Änderung des Absorptionssignals läßt sich die spezifische Geschwindigkeitskonstante bestimmen. Abbildung 18 zeigt, daß ein statistisches Modell von $k(E)$ gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

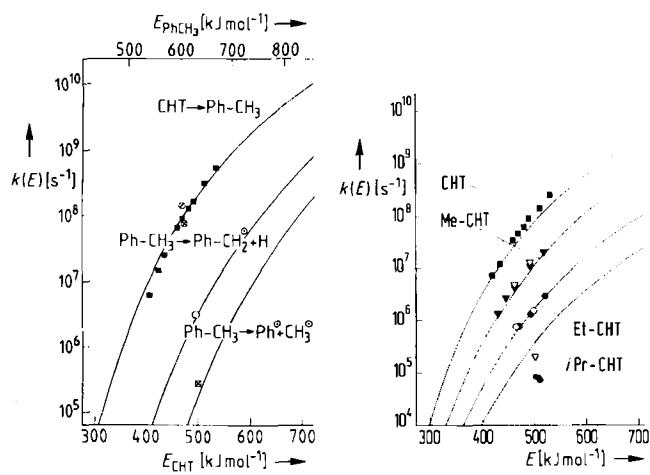


Abb. 18. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ der unimolekularen Isomerisierung von Cycloheptatrienen. O, \circ , \otimes , ∇ , \blacksquare : direkte, zeitaufgelöste Messungen durch Anregung mit Laserlicht; \bullet , \blacktriangledown , \blacksquare : stationäre Photoisomerisierungsexperimente (Stern-Volmer-Extrapolation); durchgezogene Linien: statistische Rechnungen.

3. Laser in der Synthese

Es liegt nahe, die beschriebenen Methoden der selektiven Steuerung von chemischen Reaktionen zur Herstellung neuer Produkte oder zur Verbesserung von Produktionsverfahren zu nutzen. Unter den für chemisch-technische Prozesse typischen Bedingungen - hohe Drücke, Reaktionen in flüssiger Phase, „große“ Moleküle - lässt sich jedoch meist ein selektierter Molekülzustand nicht bis zum eigentlichen Reaktionsschritt stabil erhalten, da die Energie zwischen den Freiheitsgraden innerhalb eines Moleküls und zwischen verschiedenen Molekülen in 10^{-13} bis 10^{-10} s ausgetauscht wird und die Reaktionszeiten meistens wesentlich länger sind. Dagegen können nichtthermische Isomeren- und Isotopenverteilungen oder nichtthermische Radikalkonzentrationen aus laserinduzierten Isomerisierungs- oder Dissoziationsprozessen durchaus aufrechterhalten und zur Herstellung neuer, besonders reiner oder mit geringerem Energieaufwand erzeugter Produkte verwendet werden. Dabei weist der Laser gegenüber konventionellen Lichtquellen eine Reihe von Vorteilen auf:

1. Eine Erweiterung des Bereichs verfügbarer Wellenlängen.
2. Aufgrund der geringen spektralen Bandbreite des Laserlichts die Möglichkeit der selektiveren Anregung nur einer Molekülart, z. B. zur Isotopentrennung oder Ultra-reinigung.
3. Durch den Pulsbetrieb und die starke Strahlbündelung eine räumlich und zeitlich gut kontrollierbare homogene Anregung des Reaktionsvolumens.
4. Durch die hohe Leistungsdichte die Möglichkeit einer Mehrphotonen-Anregung.

Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, sind zur Zeit als Lichtquellen für die industrielle Photochemie Hg- und Xe-Lampen deutlich kostengünstiger als Laser, wenn man die Investitions- und Betriebskosten, den Wartungsaufwand, die Dauerleistung und die Lebensdauer berücksichtigt. Wirtschaftlich ist der Laser erst, wenn die effektiven Ko-

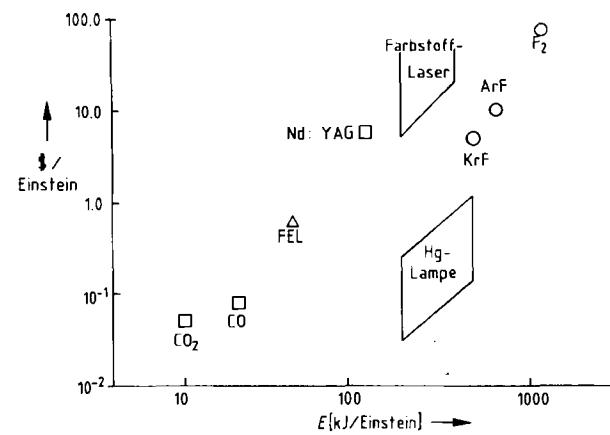


Abb. 19. Kosten für Laserphotonen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. 1 Einstein ist 1 mol Lichtquanten; FEL = Freie-Elektronen-Laser. Konventionelle Lampen sind zur Zeit als Lichtquellen noch deutlich billiger als Laser.

sten für die Photonen deutlich geringer sind als die Gesamtkosten für das gewünschte Produkt (Abb. 20). Dabei ist zu bedenken, daß der Produktpreis meist nur zu einem geringen Teil durch den photochemischen Verfahrensschritt bestimmt wird und Verfahren mit Lasereinsatz nicht nur mit konventionellen photochemischen Prozessen, sondern auch mit anderen Synthesewegen konkurrieren müssen. Da der Einsatz des Lasers möglichst mehrere Verbesserungen zugleich bewirken sollte (günstigeres Ausgangsmaterial, weniger oder höherwertige Nebenprodukte, weniger oder billigere Verfahrensstufen, u.a.), lohnt er sich für die Herstellung billiger Massenchemikalien nur bei sehr hohen Quantenausbeuten (Zahl der pro Photon erzeugten Produktmoleküle), wie sie in Radikalkettenreaktionen erreicht werden können.

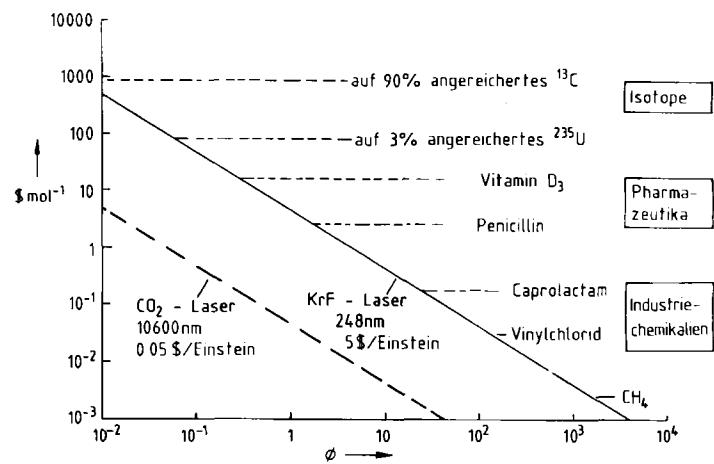
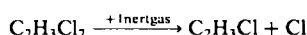


Abb. 20. Einfluß der Quantenausbeute ϕ auf die Produktkosten. Auf der Ordinate sind in Dollar die Kosten pro mol Produkt bei konventioneller Synthese aufgetragen.

3.1. Laserinduzierte Radikalkettenreaktionen

Vinylchlorid (VC), das Monomere des PVC, wird technisch vorwiegend durch thermische HCl-Abspaltung aus 1,2-Dichlorethan (DCE) in einer Kettenreaktion hergestellt. Mit einer weltweiten Produktion von über $25 \cdot 10^6$ Tonnen pro Jahr gehört VC zu den mengenmäßig führen-

den Produkten der chemischen Industrie. Der Vorteil eines photolytischen gegenüber dem thermischen Kettenstart ist, daß der unimolekulare Prozeß



mit seiner geringen Energieschwelle geschwindigkeitsbestimmend wird. Das führt zu einer niedrigeren Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion und damit zu niedrigeren Reaktortemperaturen, höherem Umsatz und weniger Nebenprodukten. Der Kettenstart durch Laserstrahlung erlaubt auch, die Kinetik der Reaktionen sehr detailliert zu untersuchen: In sehr kurzen Zeiten werden in einem weiten Konzentrationsbereich Radikale erzeugt, und der zeitliche Verlauf der Reaktionen wird verfolgt. Abbildung 21

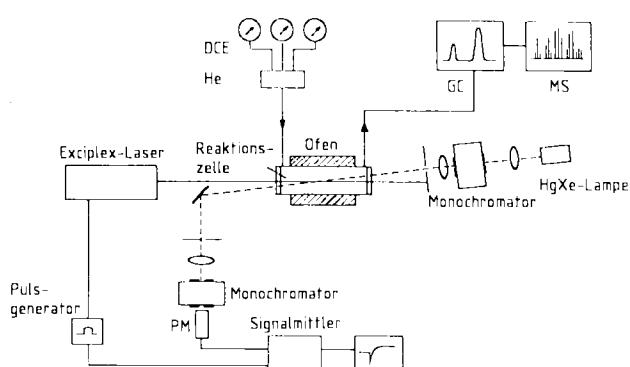


Abb. 21. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung von laserinduzierten Radikalkettenreaktionen bei der Synthese von Vinylchlorid. Die Produkte werden durch zeitaufgelöste UV-Spektroskopie, Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) nachgewiesen. PM = Photomultiplier.

zeigt eine entsprechende Anordnung. Die Bildung von Vinylchlorid lässt sich durch zeitaufgelöste UV-Spektroskopie beobachten. Das gesamte Produktspektrum wird mit einem GC-MS-System erfasst. Die experimentellen Daten können mit denen aus einem kinetischen Simulationsmodell verglichen werden, das für die gewählten Temperatur- und Druckbedingungen den gesamten Reaktionsablauf (Abb. 22) mit Hilfe der gekoppelten Differentialgleichungen der chemischen Elementarschritte simuliert. Durch Vergleich der experimentellen Daten mit den Vorhersagen

des Modells lassen sich noch fehlende Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter Elementarschritte ermitteln. Aus der so gewonnenen Temperatur- und Druckabhängigkeit der laserinduzierten VC-Bildung kann die Effizienz der DCE-VC-Umwandlung unter technischen Bedingungen vorhergesagt werden. Es ergibt sich eine deutliche Effizienzsteigerung durch Laserphotokatalyse. Kettenträger wie Chlor können die Quantenausbeute auf über 10^5 steigern. Eine zur Zeit im Bau befindliche Pilotanlage für die laserinduzierte DCE-VC-Umwandlung ist in Abbildung 23 schematisch dargestellt: DCE wird in einem Rohrreaktor

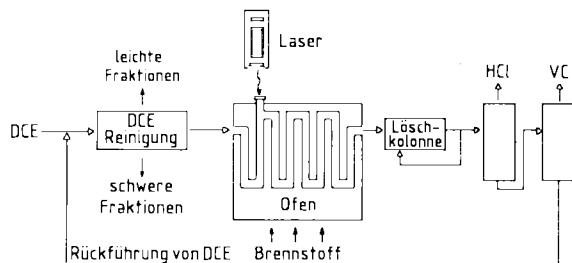
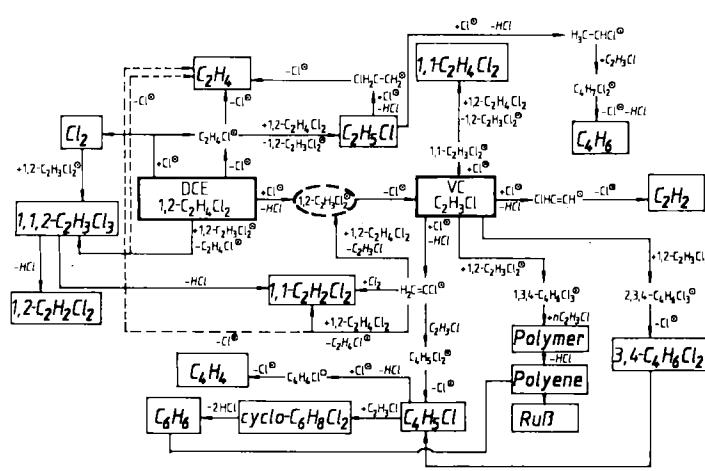


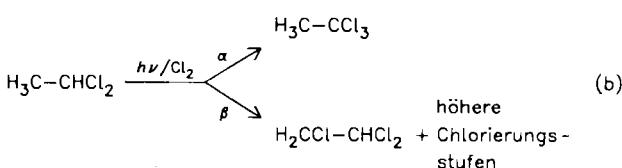
Abb. 23. Fließschema einer Pilotanlage zur Herstellung von Vinylchlorid mit Hilfe eines Excimerlasers.

aufgeheizt. Anschließend wird ein Segment des Reaktors mit einem leistungsstarken Excimerlaser bestrahlt, der auf eine Wellenlänge eingestellt ist, die möglichst wenig durch das Medium absorbiert wird. Durch die hohe Parallelität des Laserstrahls kann in einem großen Volumen eine gleichmäßig geringe Konzentration aktiver Chloratome und damit eine große Kettenlänge erzielt werden. Zugleich wird die Bestrahlung der Wand und damit die Auslösung heterogener Prozesse weitgehend vermieden. Die Laserbestrahlung ermöglicht gegenüber dem bisherigen Verfahren einen rascheren Umsatz bei niedrigeren Temperaturen. Dadurch sind höhere Gesamtumsätze bei gleichzeitig geringerer Bildung von Nebenprodukten möglich. Die laserinduzierte Herstellung von Vinylchlorid ist ebenso wie die thermisch eingeleitete Reaktion energieverbrauchend. Daher ist die Geschwindigkeit des Wärmetransports von der Wand in das Gas neben der Bestrahlungsintensität ein begrenzender Faktor für die Verkürzung der Reaktionszeit. Wechselwirkungen zwischen der Laserstrahlung und dem Reaktionsmedium – dazu gehören Strahlaufweitungen oder -fokussierungen durch die in durchströmten Reaktoren auftretenden Dichte- und Konzentrationsgradienten – müssen genau untersucht werden. Ein weiteres Problem bei der technischen Nutzung der Laserphotolyse ist die Verschmutzung des Fensters, durch das die Laserstrahlung in den chemischen Reaktor gelangt. Hier bietet sich eine Spülung des Fensters mit Inertgas an oder eine mit kaltem DCE, das infolge der starken Temperaturabhängigkeit der UV-Absorption wesentlich weniger absorbiert. Unter bestimmten Bedingungen kann der Laser durch die hohe Intensität seiner Strahlung die Fenster „freibrennen“. Verglichen mit konventionellen Photolyseanordnungen ist die notwendige Transmissionsfläche wesentlich kleiner. Gegenüber der bisher verwendeten Entladungslampe wird vor allem die gute räumliche und spektrale Bündelung der Laserstrahlung genutzt. Sie vermeidet zu hohe Radikal-Konzentrationen in der Nähe der Lichtquelle und ermög-



licht es, reaktionsfähige Radikale bei extremen Drücken und Temperaturen, wie sie in zahlreichen großtechnischen Prozessen auftreten, gezielt zu erzeugen.

Bei der Chlorierung von 1,1-Dichlorethan [Reaktion (b)] können Wasserstoffatome an zwei unterschiedlichen Positionen ersetzt werden. Das gewünschte Produkt der α -Substitution, 1,1,1-Trichlorethan, wird als Metallentfetter anstelle des giftigeren Trichlorethylens eingesetzt. Das Verhältnis $\alpha : \beta$ ist bei Lasereinsatz maximal 9:1 gegenüber 1:1 im klassischen thermischen Verfahren und ca. 4:1 bei Verwendung einer Hg-Lampe. Maximale Selektivität wird mit energiearmen Chloratomen als Ketenträgern erzielt (Photolyse von ICl aus zugesetztem Iod und Chlor bei 450 nm)^[49].

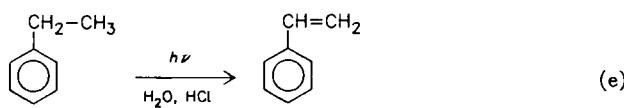


Ethylen kann aus Methan in Gegenwart von Chlor bei höheren Drücken und Temperaturen um 900°C über eine Kettenreaktion hergestellt werden [Gl. (c) und (d)]^[50].

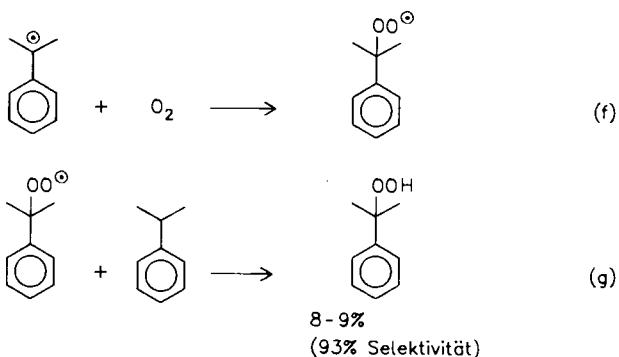


Unter diesen Bedingungen entstehen jedoch zahlreiche unerwünschte Nebenprodukte. Dagegen wird mit einem KrF-Laser (248 nm) Methylchlorid bei 200°C mit hoher Quantenausbeute (ca. 10⁴) erhalten. Im zweiten Schritt [Gl. (d)] erreicht man mit einem ArF-Laser (193 nm) jedoch nur eine Quantenausbeute von 1^[51].

Die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol [Gl. (e)] wird durch OH-Radikale aus der Photolyse (193 nm) von Wasserdampf mit einem ArF-Laser bei 1 atm katalysiert^[52]. Um eine vorzeitige Styrolpolymerisation zu verhindern, wurde O₂ als Radikalfänger zugegeben. Quantenausbeuten von 10⁵ bei 500°C und 10³ bei 300°C wurden erzielt.



Die Photooxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid [Kettenschritte (f) und (g)], ein Vorprodukt für das technisch wichtige Monomer Methylstyrol, ist ein weiteres Beispiel für eine laserinduzierte Radikalkettenreaktion: Bei der thermischen Oxidation mit Luft entstehen zahlreiche Nebenprodukte, deren Anteil durch Senken der Temperatur verringert werden kann. Initiierung der Reaktion mit Laserlicht kann die dabei auftretende Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit kompensieren. Bei 351 nm (XeF-Laser) wird eine Quantenausbeute von ungefähr 500 erreicht^[53]. Bei kürzeren Wellenlängen (248 nm, KrF-Laser) verringert sich die Ausbeute durch Photolyse von Cumolhydroperoxid.



Auch bei der Photooxidation von Isobutan zu *tert*-Butylhydroperoxid nimmt durch Bestrahlung mit einem XeF-Laser (351 nm) bei Zusatz von Ketenträgern (HBr) die Kettenlänge zu, und es wird eine höhere Selektivität erreicht^[54]. Bei 700°C durch Kurzzeitpyrolyse von Aceton hergestelltes Keten kann wegen der raschen thermischen Zersetzung nur mit relativ geringen Ausbeuten (ca. 20%) erhalten werden. Durch photochemischen Start der Kettenreaktion mit einem KrF-Laser (248 nm) können bei tieferer Temperatur höhere Umsätze erzielt werden. Wie bei der Darstellung von VC steigt die Quantenausbeute mit sinkender Bestrahlungsintensität^[55].

3.2. Laserinduzierte Polymerisation

Bei der Photopolymerisation in Schichten für die Reprotechnik sowie zum Ausheilen von Kunststoffisolationen werden konventionelle Lichtquellen bereits industriell angewendet. Da zur Photopolymerisation nur das Startmolekül angeregt werden muß, können prinzipiell große Quantenausbeuten erzielt werden. Als Beispiel soll die laserinduzierte Hochdruckpolymerisation von Ethylen näher betrachtet werden, für die neben zahlreichen globalen Untersuchungen auch Informationen über chemische und Phasengleichgewichte sowie kinetische Parameter vorliegen^[56]. Die thermisch induzierte, radikalische Polymerisation weist eine Reihe von Nachteilen auf: lange Induktionszeiten wegen der Notwendigkeit, das Monomer-/Initiator-Gemisch aufzuheizen; meist Einsatz eines Mehrkomponenten-Gemisches (Monomer/Initiator/Regler); durch Beginn der Polymerisation an der Wand (Wärmetübertragung) Bildung eines Polymerbelags, der den Wärmedurchgangswiderstand der Reaktorwandung wesentlich erhöht. Bei der exothermen Polymerisation ist jedoch auch die Wärmeabführung aus dem Reaktor ein wichtiger Parameter, denn bei Überschreiten einer kritischen Temperatur kann es zum explosionsartigen Zerfall des Monomers kommen. Die Zuführung der Startenergie mit Laserstrahlung ermöglicht hingegen eine kontrollierte und homogene Auslösung des Polymerisationsprozesses. Abbildung 24 zeigt eine Anordnung zur Untersuchung der laserinduzierten Polymerisation von Ethylen bei Drücken bis zu 3000 bar und Temperaturen bis 300°C in flüssiger Phase. Durch quantitative Infrarot- und Nahinfrarotspektroskopie lassen sich die Quantenausbeuten und die zeitliche Entwicklung des Polymerisationsvorgangs bei Variation von Druck, Temperatur und Strahlungsintensität über einen weiten

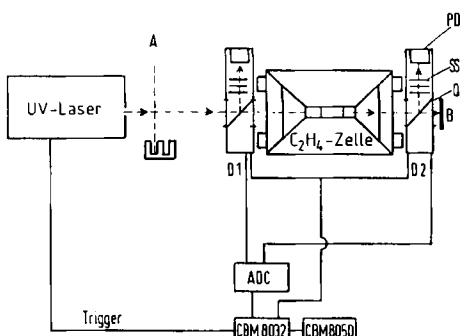


Abb. 24. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der laserinduzierten Hochdruckpolymerisation von C_2H_4 . PD = Photodiode, SS = Streuscheibe, Q = Quarzplatte, B = Blende, D1(2) = Detektor 1(2), A = Abschwächer, ADC = Analog-Digital-Wandler.

Konzentrationsbereich untersuchen. In Abbildung 25 wird die Polymerbildung über die zeitliche Entwicklung des zweiten Obertons der C–H-Streckschwingung verfolgt, nachdem durch Bestrahlung mit einem KrF-Laser (248 nm) die Polymerisation gestartet wurde. Ähnlich wie bei der Bestrahlung von DCE kann man auch hier in einem Bereich geringer Absorption durch und damit sehr großer Eindringtiefe in das Ausgangsmaterial arbeiten. Die schwache Ethylenabsorption bei 248 nm (Absorptionsquerschnitt $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ bei 100°C) wird jedoch stark von Verunreinigungen, z. B. O_2 , beeinflußt. Die Absorption des Reaktionsprodukts Polyethylen ist bei diesen Wellenlängen zu vernachlässigen. Es konnten Quantenausbeuten von 10^4 erzielt und Geschwindigkeitskonstanten für die Fortpflanzungs- und Abbruchreaktionen der Polymerisation als Funktionen von Druck und Temperatur direkt gemessen werden.

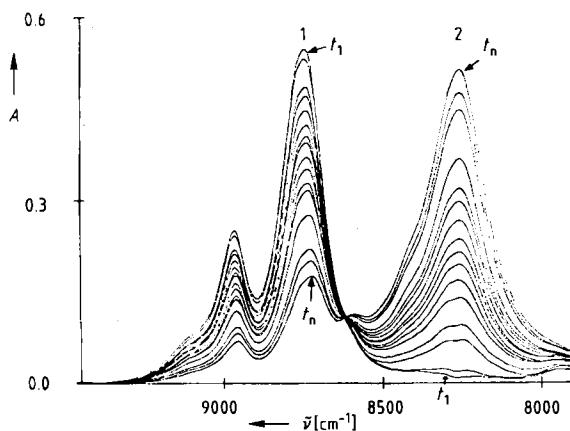


Abb. 25. Beobachtung der Polymerisation von C_2H_4 im Obertonspektrum der C–H-Streckschwingung nach Bestrahlung mit einem KrF-Laser. 1 = Bande des Monomers; 2 = Bande des Polymers; A = Absorption. t_1 = Beginn, t_n = Ende der Spektrenaufnahme.

Eine Polymerisation durch photochemische Aktivierung gelingt auch mit Infrarotlasern^[57] und kontinuierlich arbeitenden Ionenlasern, die bei der Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit Maleinsäureanhydrid mehr als zwei Größenordnungen effizienter sind, als es die Bestrahlung mit konventionellen UV-Lampen ist^[58]. In Gegenwart eines geeigneten Photoinitiators können durch Bestrahlung mit einem N₂-Laser (337 nm) sehr rasche Vernetzungen in

Epoxid-Acrylat-Schichten erreicht werden. Pro absorbierteres Photon entstehen bis zu 450 Vernetzungspunkte. Durch jedes Initiatorradikal werden etwa 10^3 Doppelbindungen polymerisiert^[59]. Bei einer Einleitung der Polymerisation durch Laserphotoionisation können entweder aus geeigneten, thermisch stabilen Salzen^[60] oder über Mehrphotonenprozesse^[61] direkt aus dem Monomer Kationen erzeugt werden. Die hohe zeitliche Auflösung bei der Laserphotolyse ermöglicht detaillierte Untersuchungen der Elementarprozesse bei der radikalischen Polymerisation^[62]. Mit photochemisch aktivierten Katalysatoren gelingt die Polymerisation von Acetylen und Ethylen in 3 μm breiten Schichten innerhalb der Bestrahlungszone eines Ar⁺-Ionenlasers bei 257.2 nm^[63]. Interessante Einblicke in die Kinetik des Polymerisationsprozesses werden auch mit holographischen Techniken gewonnen^[64, 65].

Durch die Bestrahlung von Lackschichten mit Excimer- oder Farbstofflasern wird bereits bei sehr niedriger Intensität eine rasche Polymerisation ohne Anwendung von Lösungsmitteln oder Wärme erreicht. Auf diesem Weg wurden transparente Schichten von 200 μm und pigmentierte Schichten von 20 μm Stärke mehr als eine Größenordnung schneller als mit den bisherigen Verarbeitungsmethoden erhalten^[66].

Durch laserinduzierte Polymerisation lassen sich dreidimensionale Strukturen mit hoher räumlicher Auflösung herstellen: Dazu müssen gleichzeitig zwei Laserstrahlen auf einen Punkt innerhalb der Monomerlösung fokussiert werden, so daß die Polymerisation durch eine Zweiphotonenanregung des Monomers oder Vernetzers ausgelöst wird. Es wird angestrebt, durch Rechnersteuerung der einige μm im Durchmesser großen Laserüberlappungszone komplizierte, hochpräzise Plastikprototypen und Rohformen herzustellen^[67].

3.3. Organische Photochemie mit Lasern

Die photolytische Ringöffnung von 7-Dehydrocholesterol (7-DHC) (Abb. 26) zu Prävitamin-D₃ (P₃) wird seit langem industriell zur Synthese von Vitamin-D₃ eingesetzt^[68]. Die drei Isomere Lumisterin₃ (L₃), Tachysterin₃ (T₃) und P₃ lassen sich mit UV-Licht ineinander umwandeln; dabei ist die photostationäre Zusammensetzung stark wellenlängenabhängig. Tabelle 1 und Abbildung 26 zeigen, daß das Arbeiten mit Laserlicht zweier Wellenlängen gegenüber dem mit einer Hg-Lampe die Ausbeute an gewünschtem P₃ wesentlich verbessert^[69, 70]. Bestrahlung mit Lichtpulsen im Pikosekundenbereich verringert die Photolyse von P₃ und verbessert das Verhältnis von P₃ zu unerwünschtem T₃ noch einmal um einen Faktor drei^[71].

Aufgrund der Ergebnisse der Laserexperimente konnte der konventionelle photochemische Prozeß verbessert werden: Statt der Kombination KrF-Laser (248 nm) + N₂-Laser wird eine Niederdruck-Hg-Lampe (254 nm) zusammen mit einer mit einem geeigneten Filter ausgerüsteten Mitteldruck-Hg-Lampe verwendet. Bei der Synthese spezieller Vitamin-D₃-Metaboliten für die medizinische Diagnostik erreicht man mit Lasern eine Steigerung der Ausbeute um einen Faktor fünf^[72].

Peroxide aus Azoalkanen sind wichtige Zwischenstufen, z. B. bei der Synthese des Käferlockstoffs Frontalin^[73]. Die

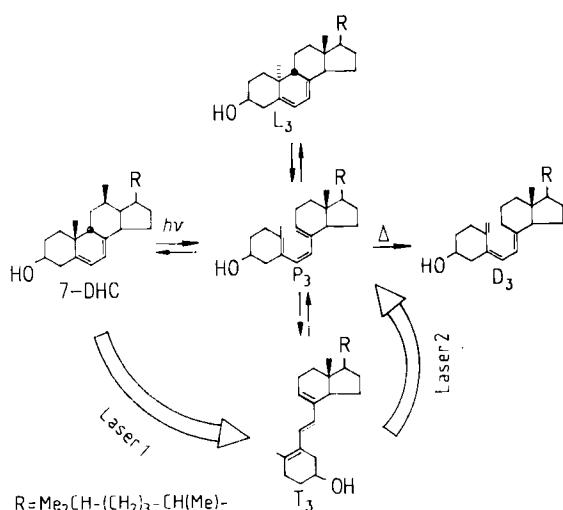


Abb. 26. Synthese von Vitamin D₃.

Tabelle I. Photostationäre Zusammensetzung des Gemisches der Vitamin-D₃-Vorläufer [69].

Lichtquelle	% 7-DHC	% T ₃	% L ₃	% P ₃
Niederdruck-Hg-Lampe	1.5	75.0	2.5	20.0
Mitteldruck-Hg-Lampe	3.4	26.0	17.0	53.0
KrF-Laser (248 nm)	2.9	71.0	—	26.0
XeCl-Laser (308 nm)	13.0	3.4	42.0	35.0
(KrF + N ₂)-Laser (334 nm)	0.1	11.0	9.0	80.0

Käfer *Dendroctonus brevicomis* und *D. frontalis* verursachen allein in Nordamerika jährlich Holzschäden im Wert von mehr als einer Milliarde Dollar. Frontalin kann aus dem Azoalkan **1** über das Endoperoxide **2** hergestellt werden (Abb. 27). Die 364nm-Linie des Ar⁺-Ionenlasers eignet sich besonders für diese Photosynthese, da diese Wellenlänge vom Sensibilisator Benzophenon noch ausreichend, von **1** jedoch nicht mehr absorbiert wird. N₂-Abspaltung nach direkter Lichtabsorption durch das Azoalkan führt zu einem Singulett-Diradikal, das durch CC-Verknüpfung zu einem unerwünschten Produkt reagiert.

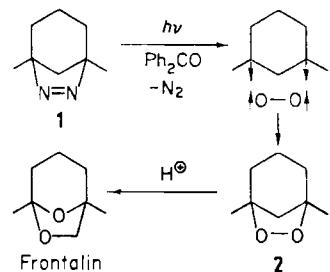
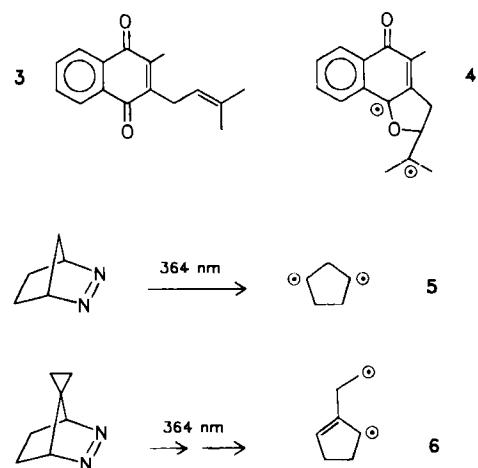


Abb. 27. Synthese von Frontalin. Bei der indirekten Photolyse von **1** entsteht ein Triplet-Diradikal, das spezifisch mit O₂ reagiert.

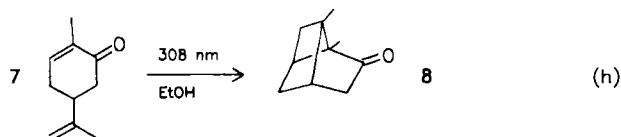
In ähnlicher Weise können andere Azoalkane durch Abfangen der laserphotolytisch erzeugten Diradikale mit O₂ in Endoperoxide umgewandelt werden, aus denen sich Prostacyclin- oder Thromboxan-Derivate zur Hemmung bzw. Förderung der Blutgerinnung herstellen lassen^[73]. Der Photozerfall von Vitamin-K₁ **3**, durch den die Zellatmung unterbrochen wird, kann auf die Reaktion des Präoxetan-Diradikals **4** mit O₂ zurückgeführt werden^[73]. Unter hohem O₂-Partialdruck (> 10 bar) und mit Benzophe-



non als Photosensibilisator können die Diradikale **5** und **6** in hoher Ausbeute als Peroxide abgefangen werden^[74].

Mit leistungsstarken UV-Pulslasern lassen sich ausreichend hohe Konzentrationen an Radikalen für einen direkten spektral- und zeitaufgelösten Nachweis erzeugen^[75]. Außerdem können durch sukzessive Absorption von Laserpulsen im ns- und ps-Bereich höher angeregte Triplett- und Singulettzustände erreicht werden (Abb. 28)^[76]. Bei einer Lebensdauer des Triplettzustands zwischen 10⁻⁴ und 10⁻⁷ s genügen Laserintensitäten von 10⁴–10⁷ W cm⁻², die mit Excimerlasern bei Pulsdauern um 10⁻⁸ s leicht erreichbar sind. So gelang die Photocyclisierung von Carvon **7** zu Carvonecampher **8** [Gl. (h)] in Ethanol mit einer 70mal größeren Quantenausbeute als bei der Einphotonenanregung^[77]. Die direkte Anregung in energiereichere Singulettzustände erfordert Laserpulse mit einer Dauer von 10⁻¹² s, da bei den notwendigen Intensitäten von 10⁹–10¹⁰ W cm⁻² mit Pulsen von 10⁻⁸ s Dauer die nichtlineare Zer-

Abb. 28. Reaktionsmöglichkeiten mehratomiger Moleküle nach Ein- und Mehrphotonenanregung durch Laserpulse unterschiedlicher Dauer. a) Die verhältnismäßig geringe Intensität kontinuierlicher (cw) Laser führt nur zur Anregung in den S₁- oder T₁-Zustand. b) Bei Laserintensitäten von 10⁴–10⁷ W cm⁻² und Pulsdauern im ns-Bereich werden durch sukzessive Absorption von Photonen auch höher angeregte Triplettzustände erreicht. c) Die direkte Anregung in höher angeregte Singulettzustände erfordert Intensitäten von 10⁹–10¹⁰ W cm⁻² und Pulsdauern von 10⁻¹² s. Moleküle in höher angeregten Singulett- oder Triplettzuständen können neue Reaktionen eingehen (K). τ^S , τ^T und τ^{ST} sind charakteristische Zeiten für die Lebensdauer des S₁- und des T₁-Zustands bzw. für den Übergang vom S₁- in den T₁-Zustand.



störungswelle der kondensierten Phase wesentlich überschritten wird. Maleinsäure konnte durch Anregung mit ps-Pulsen bei 265 nm nicht nur dimerisiert werden, sondern mit wachsender Laserintensität wurde auch eine Addition von Wasser an die Doppelbindung nachgewiesen^[78], bei der offenbar die direkte Spaltung von Wasser durch Mehrphotonenanregung eine wichtige Rolle spielt^[79].

Noch wenig genutzt wird die bereits in den dreißiger Jahren von W. Kuhn et al. beschriebene selektive Darstellung von Enantiomeren durch Photolyse mit polarisiertem Licht^[80].

Über die intensiven Bemühungen, organische Gläser und Polymere zur optischen Speicherung von Daten zu verwenden^[81], ist bereits ausführlich berichtet worden^[65, 82]. In neuerer Zeit wurden sowohl bei anorganischen^[83] als auch bei organischen^[84] Materialien durch Mehrfarbenphotoionisation (gleichzeitige Bestrahlung mit Photonen verschiedener Wellenlängen) interessante Ergebnisse erzielt.

3.4. Isotopentrennung mit Lasern

Die hohe Frequenzschärfe der elektromagnetischen Strahlung eines Lasers hat den vor über einem halben Jahrhundert begonnenen Versuchen zur photochemischen Trennung von Isotopen neuen Auftrieb gegeben^[85]. Durch schmalbandiges Laserlicht wird ein bestimmtes Isotop eines Elements (elementar oder in ein Molekül eingebunden) selektiv angeregt und in ein Ion, Isomer, Dissoziations- oder Reaktionsprodukt überführt, das sich chemisch oder physikalisch leichter abtrennen lässt (Abb. 29). Im Mittelpunkt des Interesses stand zunächst das Uran-Isotop ^{235}U ^[86]. Der hierfür inzwischen technisch am weitesten entwickelte Prozeß AVLIS (Atomic Vapour Laser Isotope Separation) benutzt die selektive Mehrfarbenphotoionisation von Uran-Atomen (Abb. 29a) mit Farbstofflasern, die durch leistungsstarke Cu-Dampf-Laser mit hoher Folgefrequenz (10 kHz) gepumpt werden^[87]. Neben Uran und Plutonium können mit diesen Verfahren von zahlreichen weiteren Elementen Isotope angereichert werden^[88].

Nach Beobachtung der isotopenselektiven Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziation von SF_6 mit CO_2 -Lasern^[22] wurden zahlreiche analoge Experimente mit UF_6 durchgeführt. Die zur Anregung von Fundamentalschwingungen des UF_6 notwendige Strahlung bei 16 μm kann durch Rotations-Raman-Streuung der Strahlung eines CO_2 -Lasers an Parawasserstoff erzeugt werden^[89]. Nur bei stark abgekühltem UF_6 -Gasstrahl sind die notwendigen Unterschiede in den IR-Absorptionen von $^{238}\text{UF}_6$ und $^{235}\text{UF}_6$ zu erreichen. Durch weitere selektive Schwingungsanregung erhält man deutliche Unterschiede in den UV-Absorptions^[90] von $^{238}\text{UF}_6$ und $^{235}\text{UF}_6$, die zu der in Abbildung 29b gezeigten isotopenselektiven Dissoziation genutzt werden können. Die für eine technische Anwendung notwendigen Laserleistungen bei 308 nm sind etwa 100 kW^[91]. Neben

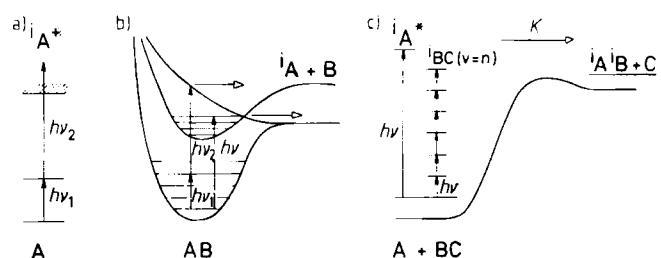


Abb. 29. Möglichkeiten der photochemischen Trennung von Isotopen mit Lasern. A symbolisiert ein bestimmtes Isotop des Elements A. Einzelheiten siehe Text.

UF_6 wurden auch andere Uranverbindungen wie $\text{UO}_2(\text{OCH}_3)_2$ ^[92] und Urankomplexe^[93] untersucht. Darüber hinaus konnte die Technik erfolgreich zur Anreicherung von Plutoniumisotopen in PuF_6 angewendet werden^[94]. Für das als Brennstabumhüllung in der Kerntechnik benutzte Zirconium ist ^{91}Zr -angereichertes Material besonders interessant, da dieses Isotop einen mehr als zehnmal so großen Neutronen-Einfangquerschnitt hat wie die übrigen Isotope. Über eine selektive Ionisierung von ^{91}Zr wurde kürzlich berichtet^[95]. Da sich jedoch die wirtschaftliche Nutzung der Kernspaltung nicht so entwickelt wie ursprünglich angenommen, ist der Bedarf an zusätzlichen Kapazitäten zur Uranisotopentrennung kleiner als erwartet. Ähnliches gilt für Deuterium^[96], das für den Betrieb von Reaktoren mit natürlichem Uran benötigt wird. Die Anreicherung von Tritium, z. B. für Experimente zur kontrollierten Kernfusion, gelingt durch Mehrphotonenanregung von $^3\text{HCl}_3$ ^[97] und $^3\text{HCF}_3$ ^[98] mit einem IR-Laser.

Die isotopenselektive Dissoziation durch Einphotonenanregung (Abb. 29b) gelingt auch durch selektive Anregung in prädissoziierende Zustände, z. B. für Isotope des Kohlenstoffs in Formaldehyd^[99]. ^{13}C -markierte Verbindungen können in der medizinischen Diagnostik, etwa bei Stoffwechseluntersuchungen statt der radioaktiven ^{14}C -

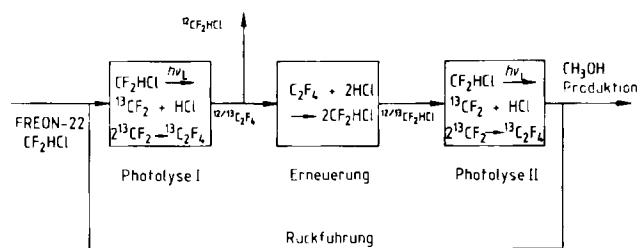


Abb. 30. Darstellung von ^{13}C -angereicherten Verbindungen durch Mehrphotonen-Dissoziation von Freon-22 . Photolyse I ($\lambda = 9.5 \mu\text{m}$) führt zu einem Gemisch aus $^{12}/^{13}\text{C}_2\text{F}_4$ und $^{12}\text{CF}_2\text{HCl}$. Nach Abtrennung von $^{12}\text{CF}_2\text{HCl}$ wird das verbliebene $^{12}/^{13}\text{C}_2\text{F}_4$ in $^{12}/^{13}\text{CF}_2\text{HCl}$ zurückgeführt und durch Photolyse II ($\lambda = 9.5 \mu\text{m}$) weiter mit dem ^{13}C -Isotop angereichert.

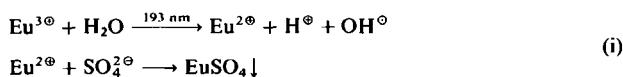
markierten Verbindungen und in der NMR-Tomographie, eingesetzt werden. Hierfür ist weltweit jährlich ein Bedarf von einigen hundert Kilogramm ^{13}C zu erwarten. Ein technisch relativ weit entwickelter Prozeß zur laserinduzierten Anreicherung von Kohlenstoffisotopen ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt^[100]: Durch laserinduzierte Mehr-

photonen-Dissoziation (Abb. 29c) von Freon-22 (CF_2HCl) entsteht C_2F_4 , das durch thermische Addition von HCl wieder in CF_2HCl überführt werden kann^[101]. Die Kosten für die Photonen des CO_2 -Lasers können durch den Einsatz von Dauerentladungs- CO_2 -Lasern noch weiter gesenkt werden^[102]. Eine Anreicherung von ^{13}C -Isotopen über die Mehrphotonen-Dissoziation von CF_3Br ^[103] ist demgegenüber insbesondere wegen der wesentlich höheren Kosten für das Ausgangsmaterial teurer. Eine Isotopenanreicherung ist auch über die selektive Anregung von bimolekularen Austausch-^[34, 104] oder Additionsreaktionen^[105] möglich.

3.5. Photochemische Reinigung mit Lasern

Ein Beispiel für die selektive photochemische Entfernung von Verunreinigungen mit Lasern ist die Reinigung von Gasen wie SiH_4 (Ausgangsmaterial für die Darstellung von Reinstsilicium) von chemisch schwer abtrennbaren Verbindungen wie AsH_3 , PH_3 und B_2H_6 . Verunreinigung durch solche n- bzw. p-Ladungsträger kann schon bei einem Verhältnis von $1 : 10^9$ die Funktionsweise integrierter Schaltungen negativ beeinflussen. Während bei herkömmlichen Methoden das gesamte Material dem gleichen Reinigungsprozeß unterworfen wird, wirkt das Laserlicht nur auf die Verunreinigungen. So wird Laserstrahlung mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ von PH_3 und AsH_3 , um vier, von B_2H_6 um zwei Größenordnungen stärker absorbiert als von SiH_4 . Bei 1% Verunreinigung wurden mehr als 99% des AsH_3 und 40% des PH_3 und B_2H_6 , aber nur 1% des SiH_4 photolysiert^[106]. Die Endprodukte dieser Photolyse sind leicht abtrennbar, feste Polymere oder gasförmige Verbindungen. Die Versuche im Laboratorium zeigen, daß die Reinigung auch bei Atmosphärendruck effizient ist: Bei Verunreinigung im ppm-Bereich, typischen Absorptionsquerschnitten von 10^{-17} cm^2 und Reaktorlängen von mehreren Metern wird das Laserlicht zu mehr als 50% absorbiert. Extrem hohe Silanreinheit ist wichtig für die ökonomische Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom, da der Wirkungsgrad von Siliciumsolarzellen stark von Verunreinigungen abhängt. Weitere Beispiele einer effizienten Reinigung von Gasen sind das Entfernen von COCl_2 aus BCl_3 ^[107] und von CCl_4 aus AsCl_3 ^[108] sowie die Vernichtung von Dioxin^[109].

Lanthanoide und Actinoide lassen sich durch Bestrahlung der schmalen Absorptionsbanden ihrer Verbindungen im Sichtbaren und im UV effizient trennen und reinigen^[110]. Auch bei hoher Absorberdichte in flüssiger Phase bleibt die Anregung selektiv. Die durch Photoredoxprozesse gebildeten Ionen mit neuen Oxidationsstufen sind leichter abtrennbar. In Abbildung 31 ist als Beispiel die Abtrennung von Europium [Gl. (i)] gezeigt. Das entstehende Hydroxylradikal muß, z. B. durch 2-Propanol, abgefangen werden, um die Rückreaktion zu vermeiden. Die Quantenausbeute für die Eu^{3+} -Photoreduktion bei 193 nm wird mit 5% bei 90% Konversion angegeben. Nach Bestrahlung von binären Europium-/Lanthanoiden-Gemischen wurde eine bis zu dreihundertfache Anreicherung von Europium im Niederschlag festgestellt.



H_2S im Synthesegas (CO/H_2) wurde durch Bestrahlung mit einem ArF-Laser selektiv photolysiert. Der freiwerdende Schwefel wurde auf einer Metalloberfläche gebunden^[111]. Dadurch gelang es, die Verunreinigung von

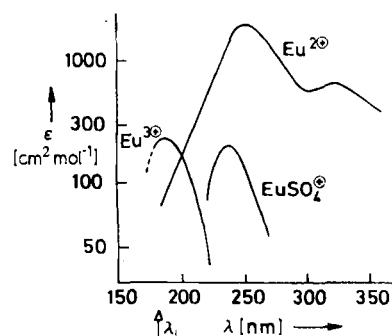


Abb. 31. Laserinduzierte Trennung von Lanthanoiden. Die Absorptionsspektren von Europium in verschiedenen Oxidationsstufen zeigen, daß Eu^{3+} -Ionen mit einem ArF-Excimerlaser ($\lambda_L = 193 \text{ nm}$) in wässriger Phase selektiv reduziert werden können. Die Eu^{2+} -Ionen werden als EuSO_4 ausgefällt.

10 ppm auf 1 ppm zu reduzieren. Eine spektroskopische Selektivität (Anregung nur von H_2S) von 10^7 wurde bei 210–220 nm gemessen. Dabei wurden Quantenausbeuten (= entfernte H_2S -Moleküle pro absorbiertes Photon) zwischen 0.4 (1 atm) und 1.0 (10 Torr) erreicht. Insbesondere bei „Feinverunreinigung“ (< 1 ppm H_2S) ist der Lasereinsatz ökonomisch interessant, da z. B. Katalysatoren auf Kupferbasis, mit denen Synthesegas in Methanol umgewandelt wird, eine Lebensdauer von etwa einem Jahr erreichen, wenn die Verunreinigung durch H_2S auf deutlich weniger als 1 ppm reduziert ist.

3.6. Synthese definierter Feststoffe und Katalysatoren mit Lasern

Durch Pyrolyse von Gasgemischen mit Laserlicht lassen sich katalytisch aktive Festkörper mit variabler Zusammensetzung herstellen (Abb. 32). Dank der vollständigen Vermischung der gasförmigen Ausgangsstoffe und ihrer

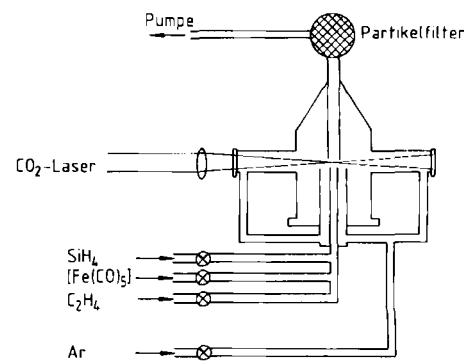


Abb. 32. Synthese von Fe/Si/C-Katalysatoren durch Laserpyrolyse gasförmiger Ausgangsstoffe. Durch Variation der Partialdrücke der Komponenten und der Lichtintensität werden Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten.

schnellen Aufheizung im Laserstrahl werden sehr kleine Festkörperteilchen homogener Struktur und großer Oberfläche erhalten. Abbildung 33 zeigt die Ausbeute an Alkanen und Alkenen aus der Fischer-Tropsch-Synthese mit lasersynthetisierten Fe/Si/C-Katalysatoren: Bei den Alkanen wird hauptsächlich Methan gebildet; bei den Alkenen wurden wesentlich größere Kettenlängen realisiert. Mit optimierten, lasersynthetisierten Katalysatoren wird eine höhere Selektivität erreicht, und es werden bevorzugt die wertvollen Leichtolefine (C_2 - C_4) erhalten^[112]. Ähnlich wie in Abbildung 32 beschrieben, können Pulver zur Produktion spezieller Keramiken hergestellt werden^[113]. Bestrahlung von $[Fe(CO)_5]/SiH_4$ ^[114], NH_3/SiH_4 ^[115], $(Me_3Si)_2NH$ ^[116] oder $SiH_4/NH_3/CH_4$ -Gasgemischen^[117] mit einem CO_2 -Laser führt zu besonders feinen, reinen, kugelförmigen, wenig zusammenklumpenden und nahezu gleich großen Si/Fe-, Si_3N_4 - bzw. Si/C/N-Körnern.

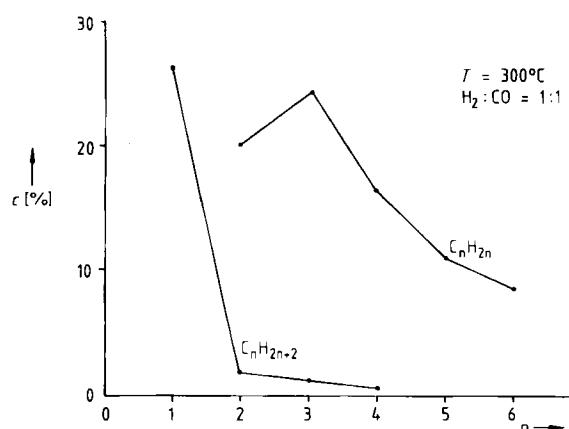


Abb. 33. Fischer-Tropsch-Synthese mit einem lasersynthetisierten Fe/Si/C-Katalysator. n = Zahl der C-Atome, c = Anteil im Produkt in %.

Metalcarbonylkatalysatoren können nicht nur thermisch, sondern auch durch UV-Bestrahlung aktiviert werden. Dabei werden CO-Liganden abgespalten, und die katalytische Aktivität ist häufig schon bei Raumtemperatur vorhanden. Neben der Polymerisation (Abschnitt 3.2) wurden Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen mit Eisen carbonylkatalysatoren^[118, 119] sowie die Silylierung von Alkenen und Aldehyden^[118, 120] mit $[Co_4(CO)_{12}]$ -Katalysatoren bei Bestrahlung mit einem XeF-Laser oder frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser untersucht. Für die Isomerisierung von 1-Penten konnten Quantenausbeuten von 10^3 und Turnover-Zahlen (Quantenausbeute pro durchschnittliche Lebenszeit des Katalysators) von $4 \cdot 10^3 s^{-1}$ bei einer 50proz. Umsetzung von 1-Penten erzielt werden. Mit Breitbandlichtquellen wie Blitzlampen entstehen durch direkte Photolyse leichter unerwünschte Nebenprodukte.

Metallische Gläser ungewöhnlicher Zusammensetzungen und Eigenschaften^[121] sowie andere metastabile Phasen können durch Bestrahen mit intensiven Laserpulsen hergestellt werden. Kurze Laserpulse führen dabei zu extrem schnellem Erwärmen und zum Schmelzen, gefolgt von sehr raschem Abkühlen und Verfestigen: Abkühlgeschwindigkeiten bis $10^{12} K s^{-1}$ wurden bei Legierungsfilmen erzielt, die einige ps erhitzt wurden.

3.7. Laserinduzierte Abscheidung von Material auf Oberflächen

Bei der herkömmlichen, thermisch induzierten Materialabscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) sind relativ hohe Temperaturen (600–900 °C) erforderlich. Auf 350–450 °C lassen sie sich durch den Einsatz elektrischer Entladungen bei der Plasma-CVD senken. Hier können jedoch sowohl in Wandreaktionen unerwünschte Teilchen entstehen, die in den Prozeß eingreifen, als auch Strahlenschäden in den abgelagerten Filmen induziert werden; um die Stabilität der Entladung zu gewährleisten, ist nur ein eingeschränkter Druckbereich zugänglich, und das Reaktionsvolumen kann nur sehr begrenzt kontrolliert werden. Das LICVD-Verfahren (Laser-Induced CVD) zur kontrollierten Erzeugung bestimmter Spezies bietet mehrere Vorteile: eine Kontrolle der Bestrahlungsfläche von μm^2 bis cm^2 und der Bestrahlungszeit von 10^{-14} s bis zum kontinuierlichen Betrieb, keine Wand-einflüsse und eine unabhängige Kontrolle der Substrattemperatur zur Darstellung von Schichten mit extremer Reinheit.

Abbildung 34 zeigt schematisch drei Möglichkeiten für das LICVD-Verfahren^[122]: Beim pyrolytischen Verfahren (Prozeß I) wird das Laserlicht im allgemeinen vom Reaktionsgas nicht absorbiert, sondern heizt die Substratoberfläche lokal stark auf. Wegen des daraus resultierenden großen Temperaturgradienten wird das Material in einem eng begrenzten Bereich abgeschieden, so daß der Transport aus der Gasphase aus verschiedenen Richtungen erfolgen kann. Das pyrolytische Verfahren kann in einem weiten Druckbereich angewendet werden und ermöglicht Abscheidungsgeschwindigkeiten von 1 bis $10^2 \mu m s^{-1}$ (10^2 - bis 10^4 mal schneller als ein konventionelles CVD-Verfahren)^[123]. Prozeß II ersetzt die sonst meist benutzte Ionenzerstäubungstechnik und liefert einen besser ausgerichteten und homogeneren Strahl des zu deponierenden Materials^[124]. Beim photolytischen Verfahren (Prozeß III) wird selektiv in dissoziierende Zustände angeregt. Die Produkte der Laserphotodissociation können entweder direkt auf der zu beschichtenden Oberfläche kondensieren oder mit weiteren in der oberflächennahen Schicht vorhandenen Teilchen reagieren. Bei Prozeß III kann der Laser auch direkt auf die Oberfläche fokussiert und über sie hinwegbewegt werden.

Mit frequenzverdoppelten Ar⁺-Ionenlasern ($\lambda = 257 nm$) konnte gemäß Verfahren III Cd aus $Cd(CH_3)_2$ ^[125], Zn aus $Zn(CH_3)_2$ ^[126] oder Ni aus $[Ni(CO)_4]$ ^[127] abgeschieden werden. Durch die Nichtlinearität des Keimbildungsprozesses

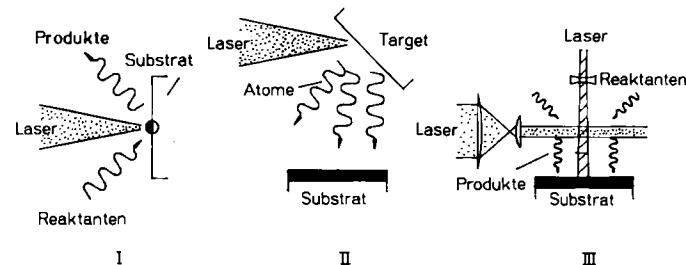


Abb. 34. Möglichkeiten für eine photochemische Abscheidung von Materialien aus der Gasphase durch IR- oder UV-Laser. Einzelheiten siehe Text.

erhält man eine räumliche Auflösung von 0.2 bis 0.5 µm. Daher ist es in Verbindung mit einer Computersteuerung des Laserstrahls möglich, komplexe elektronische Schaltkreise direkt auf ein Substrat zu „schreiben“^[128]. Außer metallisch leitenden Schichten können auch Isolatoren und halbleitende Schichten abgeschieden werden. Neben kontinuierlich arbeitenden Ionenlasern werden CO₂- und UV-Excimerlaser eingesetzt, die die Herstellung großflächiger, dünner Schichten, z. B. amorpher Si-Schichten für die Produktion kostengünstiger Solarzellen, ermöglichen^[129]. Durch die mit einem UV-Excimerlaser erzeugten Photoelektronen kann die Abscheidungsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht werden^[130]. Informationen über die Primärprozesse beim Einsatz von Strahlung eines UV-Excimerlasers zur Abscheidung von Metallen aus metallorganischen Verbindungen (MOCVD) liefert die Mehrphotonen-Massenspektrometrie mit Flugzeitanalyse: Ein einzelner Laserpuls genügt, um ein komplettes Massenspektrum mit hoher Empfindlichkeit zu erhalten^[131], und die Teilchen können sowohl über ihre Absorptionsspektren als auch über ihre Masse identifiziert werden. So konnten bei der Photolyse von Te₂(CH₃)₂ mit Laserlicht unterschiedlicher Wellenlänge Te-Atome und Te-Dimere nachgewiesen sowie die Energiezustände der Te-Atome und die Energieverteilung in den molekularen Fragmenten direkt ermittelt werden. Mit ultrakurzen Lichtpulsen sind die instabilen Mutterionen wesentlich besser nachweisbar^[132]. Auch an flüssig/fest-Grenzflächen nimmt die Abscheidungs- oder Ablösungsgeschwindigkeit von Metallen durch Laserbestrahlung erheblich zu (> 10³): Der Laserstrahl wird auf die Kathode in einer Elektrolytlösung gerichtet und die Wellenlänge so gewählt, daß der Elektrolyt möglichst nicht absorbiert^[133, 134]. Auch eine stromlose Metallabscheidung ist möglich.

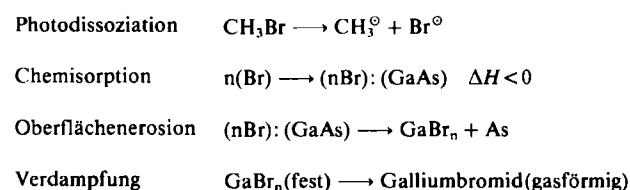
4. Abtragung und Bearbeitung von Material mit Lasern

Man unterscheidet zwei Arten der Materialbearbeitung mit Lasern: die thermische, nichtreaktive und die chemische. Bei der thermischen Bearbeitung wird das Werkstück lokal erhitzt und zum Aufschmelzen und Verdampfen gebracht. Es lassen sich Verschweißungen oder Schnitte am Werkstück anbringen. Modifiziert wird dieses Verfahren eingesetzt, um Oberflächendefekte auszuheilen, Rekristallisation zu erreichen, Materialien zu härten oder lokal zu legieren. Bei der chemischen Materialbearbeitung werden durch die Laserstrahlung chemische Reaktionen ausgelöst.

4.1. Bearbeitung von Polymer- und Halbleitermaterialien

Prinzipiell ist jeder Laser mit genügend hoher Leistungsdichte für die Bearbeitung von Polymermaterialien und Substraten für Mikrochips geeignet. In jüngster Zeit sind jedoch einige wesentliche Vorteile von UV-Lasern offenkundig geworden^[134], insbesondere wenn mikroskopisch fein und dennoch exakt mit sauberen Grenzen gearbeitet werden soll. Derartigen Anforderungen begegnet man vor allem bei der Herstellung von Mikrochips mit sehr hohen Informationsdichten (Mikrolithographie), aber auch bei der Mikrobeschriftung von Polymermaterialien und bei

der Mikromanipulation biologischer Objekte. Ein wesentlicher Vorteil von UV-Licht ist, daß bei Wellenlängen unter ca. 350 nm die Energie eines Photons ausreicht, um eine chemische Bindung zu spalten. Anders als bei IR-Lasern, deren Strahlung tiefer eindringt und zu einem thermischen Zerfall von schwingungsangeregten Polymermolekülen führt, ist bei UV-Lasern der Bindungsbruch dort am wahrscheinlichsten, wo die Photonendichte am größten ist, also an der Oberfläche. Man erhält so überwiegend monomere Bruchstücke und sehr saubere Abtragungsänderungen^[135]. An Oberflächen adsorbierte Halogenverbindungen können durch Bestrahlung zersetzt werden, und damit gezielt feine Muster in Halbleiter, Gläser, Metalle, Keramiken und andere Materialien geätzt werden^[136]. Bei der Ätzung laufen folgende Prozesse ab:



Freie Halogenatome werden durch Radikalfänger aus der Gasphase entfernt, so daß die Oberfläche nur in unmittelbarer Nähe des Laserstrahls geätzt wird. Das Verfahren ist auch an flüssig/fest-Grenzflächen anwendbar.

5. Laser in der Medizin

Die meisten der im folgenden beschriebenen Laseranwendungen sind im klinischen Routinebetrieb noch nicht akzeptiert. Vorteile des Lasers in der Chirurgie sind Blutstillung, präzises Arbeiten, Verringerung der Instrumentenzahl im Operationsfeld, berührungsreie Gewebeabtragung, Asepsis, minimale Traumatisierung des umliegenden Gewebes^[137]. Bei Operationen der Atemwege und im Speise- und Verdauungstrakt oder bei gynäkologischen Operationen kann das Laserlicht über Lichtleiter direkt an die Operationsstelle gebracht werden, d.h. der Körper muß nicht geöffnet werden.

Damit Licht mit Gewebe wechselwirken kann, muß es absorbiert werden. Folgende Wechselwirkungen sind möglich:

1. Wechselwirkung mit IR-Strahlung läßt sich meist über die Absorption durch Wasser beschreiben. Die Wechselwirkung ist überwiegend thermischer Natur.
2. Die Absorptionseigenschaften gegenüber sichtbarem Licht sind durch die Pigmentierung der Gewebestücke vorgegeben.
3. Je weiter man in den Bereich der UV-Strahlung kommt, desto wichtiger wird der photochemische Effekt. Bei Wellenlängen kleiner 200 nm scheint fast ausschließlich Photoablation aufzutreten. Hier kann die Wechselwirkung von Licht mit Polymeren (Abschnitt 4.1) als Modell dienen.

Diese Übersicht sagt noch nichts aus über den Einfluß der Leistungsdichte auf die Wechselwirkung mit Geweben. Tabelle 2 zeigt, wie verschiedenartig diese Wechselwirkungen sein können und welche unterschiedliche Anwendungen in der Medizin sich daraus ergeben. Die Daten in Tabelle 2 sind der Literatur^[137, 138] entnommen.

Tabelle 2. Medizinisch nutzbare Wechselwirkungen von Licht und Materie.

Leistungs-dichte	Art der Wechselwirkung	Mechanismus	Anwendung
mW/cm^2	Biostimulation [139]	Beeinflussung bestimmter Teile des Stoffwechsels in lebenden Geweben	Ausheilen von Entzündungen und Verletzungen
kW/cm^2	Koagulation	Denaturierung und dadurch bedingte Verfestigung von Proteinen etc. bei Temperaturen von 40–80°C	„Verkleben“ von Gewebestücken; Stillen von Blutungen
MW/cm^2	Verdampfen	Wasser verdampft (zum Teil explosionsartig) aus Gewebe; Gewebeverbände zerfallen	Schneiden von Geweben analog dem chirurgischen Messer, jedoch kräftefrei
GW/cm^2	Photoablation Photodisruption	Einzelne Bindungen werden gelöst	Kalte Verdampfung von Gewebebestandteilen
TW/cm^2	Erzeugung von Mikroplasmen	Moleküle werden ionisiert, so daß Elektronen „Lawinen“ entstehen	Zerstörung harter Materialien, zum Beispiel Gallensteine

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die in der Medizin eingesetzten Laser und ihre Anwendung, die im folgenden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, an einigen Beispielen erläutert wird.

Ziel der Herzchirurgie mit Lasern ist das Öffnen verkalkter Adern^[140]. Mit Lasern, die im Sichtbaren oder Infraroten arbeiten, kommt es allerdings zu Verbrennungen an den Rändern und blasenartigen Verletzungen des Adergewebes, das nach Beseitigung des Verschlusses übrigbleibt^[141]. An solchen Rändern lagern sich Thrombocyten an, die Ausgangspunkt für einen neuen Verschluß sind. In jüngster Zeit hat sich gezeigt, daß mit ArF-Excimerlasern^[142] diese Probleme nicht auftreten. Hier sind die Ränder des rekanalisierten Gewebes glatt (Abb. 35)^[143].

Bei der Therapie von Tumoren mit Lasern werden zwei Wege beschritten. Entweder versucht man, Tumoren direkt zu koagulieren^[144], oder man setzt den Laser bei der Photodynamischen Therapie (PDT) ein^[145], bei der die Absorption durch Farbstoffe genutzt wird, die sich entweder selektiv in Tumorgewebe einlagern oder die von Tumorgewebe langsamer abgebaut werden. Ein Beispiel sind Hä-

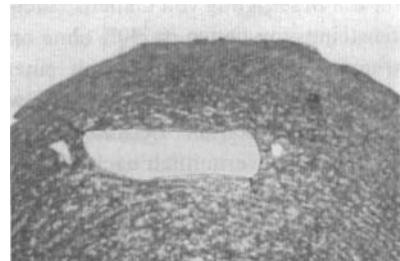


Abb. 35. Histologischer Schnitt durch Aortagewebe, das mit einem ArF-Laser rekanalisiert wurde. Vergrößerung ca. 100fach; Laserleistung ca. 50 J cm^{-2} .

matoporphyrin-Derivate (HpD), die sich gezielt in Adergewebe von Tumoren einbauen. Wird der Tumor mit rotem Laserlicht (z. B. He-Ne-Laser) bestrahlt, absorbiert HpD-markiertes Tumorgewebe selektiv. HpD wird photolytisch zerlegt; dabei entstehen Sauerstoffradikale, die als starkes Zellgift das Blutgefäßsystem des Tumors zerstören und so dessen Nahrungszufuhr unterbrechen. Andere Farbstoffe, z. B. Phthalocyanine, lagern sich vorzugsweise in Mito-

Tabelle 3. Einsatzmöglichkeiten von Lasern in der Medizin.

Lasertyp	Arbeits-wellenlänge [nm]	Vermutete Art der Wechselwirkung mit Gewebe	Eindringtiefe in Haut	Hauptsächliche Nutzung folgender Wechselwirkungen [a]					Einsatzgebiete [b]					
				A	B	C	D	E	U	V	W	X	Y	Z
ArF-Excimer	193		Oberfläche				x	x		x				
KrF-Excimer	248		sehr gering		(x)	x	x			x				
XeCl-Excimer	308		gering			x	x	x		x				
Kr ⁺ -Ionen	407		tiefe	x	x	x					x			
Ar ⁺ -Ionen	516		sehr tiefe	x	x	x				x	x	x		
Nd-YAG, frequenzverdoppelt	532		sehr tiefe		x	x	(x)			x		x		
He-Ne	620		sehr tiefe	x						x			x	
Halbleiter	780–1200		tiefe	x									x	
Nd-YAG	1064		tiefe		x				x	x	x	x		
Er-YAG	2936		gering									x		
CO ₂	10000		gering			x			x	x	x			

[a] A = Biostimulation, B = Koagulation, C = Verdampfen + Schneiden, D = Photoablation + Photodisruption, E = Erzeugung von Mikroplasmen. [b] U = Herzchirurgie, V = Photodynamische Therapie, W = Urologie + Gynäkologie, X = Gastroenterologie, Y = Augenheilkunde, Z = Zahmedizin.

chondrien von Krebszellen ein und bewirken nach Laserbestrahlung eine Störung des Energiehaushalts dieser Zellen.

Zahlreiche Tumoren sind durch die PDT zurückgedrängt worden. Dennoch lassen sich Krebserkrankungen, von Ausnahmen abgesehen, auf diese Art nicht heilen, da oft die Metastasen nicht erfaßt werden und die PDT bei verschiedenen Tumoren sehr unterschiedlich wirksam ist^[146]. Sie wird, zum Teil noch im Tierversuch, bei Blasentumoren^[147], Brustkrebs^[148], gynäkologischen Tumoren^[149], Darmkrebs^[150] und Lungentumoren getestet. Die Selektivität für bestimmte Tumoren soll erhöht werden, indem man HpD an monoklonale Antikörper koppelt^[151].

Sehr attraktiv könnten Laser in der Gastroenterologie für die Beseitigung von Gallensteinen sein. Anders als Nierensteine, von denen ca. 90% ohne operativen Eingriff zertrümmert werden können (mit einem Lithotriptor), sind Gallensteine gegen Flüssigkeitstoßwellen unempfindlich. Laserpulse höchster Leistungsdichte dagegen zerstören Gallensteine, vermutlich nach Bildung von Mikroplasmen, die den Stein von innen her zerbrechen. Wahrscheinlich eignen sich Excimerlaser am besten dafür.

Alle Laser, mit denen Gewebebestandteile koaguliert werden, können auch zum Stillen von Magenblutungen eingesetzt werden (Gerinnen von Blut durch Erwärmen). Anders als bei der medikamentösen Behandlung von Blutungen kann man mit dem Laser sehr lokalisiert arbeiten und vermeidet dadurch Irritation des Nachbargewebes.

In der Neurochirurgie werden Laser seit längerem genutzt, um Tumoren im Gehirn zu behandeln^[152]. Man macht sich dabei vor allem die Möglichkeit des präzisen, kräftefreien Arbeitens zunutze, da es bei Operationen am Gehirn mehr noch als in anderen Bereichen des Körpers wesentlich ist, gesundes Nachbargewebe zu schonen. In jüngster Zeit wurden auch erste Ergebnisse über das Arbeiten mit Lasern in der Mikrochirurgie von Nerven bekannt^[153]. Hier wird die koagulierende Wirkung eines fokussierten Lasers genutzt, um unterbrochene Nervenverbindungen sehr präzise wieder miteinander zu verbinden.

In der Dermatologie können Blutschwämme, die in der Haut durch Perforation von Kapillargefäßen entstehen, durch das grüne Licht des Ar⁺-Ionenlasers^[154] oder des frequenzverdoppelten Nd-YAG-Lasers behandelt werden. Dabei werden die Blutgefäße zerstört und zugleich Kapillargefäße verschlossen. Weniger spezifisch arbeitet der CO₂-Laser, dessen thermischer Effekt z. B. zur Entfernung von Warzen oder Tätowierungen genutzt wird^[155].

Die Entwicklung von Laser-Behandlungsmethoden ist in der Augenheilkunde am weitesten fortgeschritten, und es wird hier am besten deutlich, wie durch verschiedene Wellenlängen vollkommen unterschiedliche Ergebnisse erzielt werden können. Mit einem Nd-YAG-Laser kann man aufgrund der begrenzten Eindringtiefe von IR-Strahlung Bereiche knapp hinter der Augenlinse erreichen. Es lassen sich daher z. B. Membranen öffnen, durch die ein Augenüberdruck entweichen kann. Der Ar⁺-Ionen-^[156], der frequenzverdoppelte Nd-YAG-^[157] oder der Kr⁺-Ionenlaser eignen sich, um durch die durchsichtige Augenlinse und die durchsichtige Augenflüssigkeit hindurch den Augenhintergrund, die Retina, zu bearbeiten, z. B. um abgelöste Netzhautbereiche „anzuschweißen“ (koagulieren). Mit Wellenlängen, die von der Hornhaut absorbiert werden,

z. B. die Strahlung von Excimerlasern, können Krümmungsfehler der Hornhaut korrigiert werden^[158]. Durch Zylinderlinsen werden die Excimerlaserpulse mit strichförmigem Querschnitt abgebildet, so daß durch gezielte Schnitte der Krümmungsradius in der gewünschten Weise verändert wird. Beim Einsatz am Auge wird darüber hinaus ein anderer wichtiger Vorzug des Lasers sichtbar: Oft kann der Laser, der für materialbearbeitende, d. h. hier operative Aufgaben benutzt wird, mit einer geeigneten Regeltechnik auch zur Diagnostik und zur Analyse des Operationsergebnisses verwendet werden. Dies verringert nicht nur die Zahl der Instrumente am Operationstisch, es mindert auch die Belastung, der das Auge ausgesetzt ist^[159].

6. Zusammenfassung und Ausblick

25 Jahre nach seiner Entdeckung ist der Laser aus vielen Bereichen der chemischen Grundlagenforschung nicht mehr wegzudenken. Untersuchungen chemischer Reaktionen mit Lasern eröffnen einen Zugang zu molekularen Details, die mit den Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen verglichen werden können. Den so erhaltenen Daten über Reaktionsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstanten chemischer Elementarprozesse wird als Basis für eine genauere mathematische Modellierung chemischer Reaktionen in Zukunft eine ähnliche Bedeutung zukommen wie den Tabellenwerken über thermodynamische Größen. Untersuchungen mit Lasern werden immer mehr wichtige Informationen über die kinetischen Prozesse in Gasen, Flüssigkeiten^[160] und Festkörpern sowie in biologischen Systemen liefern. Ein wesentlicher Durchbruch bei Untersuchungen der Änderung von Molekülstrukturen im Verlauf chemischer und biologischer Prozesse ist von der Ausdehnung des Laserprinzips in den Bereich der Röntgen-Strahlen zu erwarten. Zwar konnte stimulierte Emission bis hinunter zu Wellenlängen von 21 nm nachgewiesen werden, doch sind für den Bereich einiger nm noch große Schwierigkeiten zu überwinden^[6b, 161], da aufgrund der kurzen Lebensdauer angeregter Zustände im Röntgenbereich extrem hohe Pumpleistungen verfügbar sein müssen.

Zur Zeit sind Laserphotonen zwar noch deutlich teurer als Photonen aus konventionellen Lichtquellen, dennoch kann die photochemische Synthese mit Lasern eine Reihe interessanter Ergebnisse vorweisen. Insbesondere der laserphotochemischen Herstellung dünner Schichten aus Metall, Isolatoren, Halb- oder Supraleitern wird in Zukunft eine wachsende technologische Bedeutung zukommen, nicht nur bei neuen Fertigungstechniken für Halbleiterbauelemente und Schaltkreise, sondern vor allem auch bei der Entwicklung integrierter Sensoren zur Steuerung automatisierter Fertigungsprozesse. Ob sich Laser zur Isolierung größerer Mengen isotopenreiner Verbindungen, zur Synthese spezifischer Pharmazeutika, zur Lösung von Kettenreaktionen bei der Erzeugung von Monomeren oder der Polymerisation von Lackschichten, zur Darstellung von Pulvern für keramisches und katalytisch aktives Material durchsetzen werden, wird davon abhängen, wie weit die Kosten für Laserphotonen reduziert werden können und ob Laser mit hoher Leistung und Lebensdauer zur Verfügung stehen werden. Bei einigen technischen Anwendungen wie dem Laserdrucker und der Materialbearbei-

tung mit CO₂-Lasern werden diese Bedingungen bereits erfüllt. Excimerlaser werden in naher Zukunft mit Leistungen im kW-Bereich realisiert werden können. Noch ist schwer abzuschätzen, inwieweit neue Laserprinzipien wie der Freie-Elektronen-Laser (FEL) in einem weiten Wellenlängenbereich vom Infrarot bis zum UV hohe Leistungen und gute Wirkungsgrade für die Umwandlung von elektrischer Energie in Laserstrahlung ermöglichen werden.

Es ist anzunehmen, daß Laser hoher Leistung außer für die Synthese chemischer Produkte und die Bearbeitung technischer Materialien auch in der Medizin schon bald vermehrt Anwendung finden werden. Ein wesentlicher Vorteil des Lasers dabei ist, daß man mit Hilfe von Lichtleitern ins Körperinnere vordringen kann. Will man allerdings bei der Bearbeitung von biologischem Material nicht nur thermische, sondern spezifisch photochemische Effekte erzielen, sind sehr hohe Laserleistungen zu transportieren. Dafür geeignete Materialien befinden sich noch in der Entwicklung.

Wir danken zahlreichen Kollegen für die Übersendung von Materialien für diese Übersicht und Herrn Dr. K. O. Greulich (Heidelberg) für das Kapitel über den Einsatz von Lasern in der Medizin. Frau Dr. P. Monkhouse danken wir für die Übersetzung ins Englische und die sorgfältige Korrektur. Finanzielle Unterstützung für unsere Arbeiten erhielten wir vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Eingegangen am 27. Juni 1986 [A 601]

- [1] A. Einstein, *Phys. Z.* **18** (1917) 121.
- [2] J. P. Gordon, C. H. Townes, *Phys. Rev.* **99** (1955) 1264.
- [3] T. H. Maiman, *Nature (London)* **187** (1960) 493; P. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garrett, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **5** (1960) 303.
- [4] J. Wolfrum, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* **2** (1973), Nr. 5.
- [5] F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 306; P. P. Sorokin, J. R. Lankard, *IBM J. Res. Dev.* **10** (1966) 162.
- [6] a) W. Demtröder: *Laser Spectroscopy; Springer Ser. Chem. Phys.* **5** (1981); b) F. P. Schäfer, *Phys. Bl.* **42** (1986) 283.
- [7] D. R. Crosley (Hrsg.): *Laser Probes for Combustion Chemistry (ACS Symp. Ser. 134)*, Washington 1980.
- [8] H. A. Schwarz, R. R. Williams, Jr., W. H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 6007; R. M. Martin, J. E. Willard, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 3007.
- [9] J. Warnatz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1983) 1008; J. Wolfrum, *XX. Symp. (Int.) Combust.* (The Combustion Institute, 1985) 64.
- [10] K. Kleinermanns, J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 1446.
- [11] C. F. Melius, R. J. Blint, *Chem. Phys. Lett.* **64** (1979) 183.
- [12] K. Kleinermanns, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 1440.
- [13] T. Just, P. Frank, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 1981.
- [14] C. J. Cobos, H. Hippeler, J. Troe, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 342.
- [15] K. Kleinermanns, E. Linnebach, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5012.
- [16] K. Kleinermanns, E. Linnebach, *Appl. Phys. B* **36** (1985) 203.
- [17] a) H. H. Dispert, M. W. Geis, P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5317; b) Z. Karny, R. C. Estler, R. N. Zare, *ibid.* **69** (1978) 5199; c) C. Man, R. C. Estler, *ibid.* **75** (1981) 2779; d) F. Heismann, H. J. Loesch, *Chem. Phys.* **64** (1978) 5199; e) M. Hoffmeister, L. Potthast, H. J. Loesch, *ibid.* **78** (1983) 4376.
- [18] R. Altkorn, F. E. Bartoszek, J. Dehaven, G. Hancock, D. S. Perry, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **98** (1983) 212.
- [19] a) P. Andresen, A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 5842; b) K. Kleinermanns, A. C. Luntz, *ibid.* **77** (1982) 3533, 3774.
- [20] A. C. Luntz, R. Schinke, W. A. Lester, Jr., S. H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5908; A. C. Luntz, *ibid.* **73** (1980) 1143, 5393.
- [21] J. Franck, A. Eucken, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **20** (1933) 460.
- [22] V. S. Letokhov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **26** (1975) 133.
- [23] M. Kneba, J. Wolfrum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31** (1980) 47.
- [24] F. London, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **35** (1929) 552.
- [25] P. Siegbahn, B. Liu, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2455; **80** (1984) 581.
- [26] J. Wolfrum in W. Jost (Hrsg.): *Atom Reactions in Physical Chemistry – an Advanced Treatise*, Academic Press, New York 1975.
- [27] U. Wellhausen, J. Wolfrum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985) 314.
- [28] J. Wolfrum, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 375.
- [29] T. Dreier, J. Wolfrum, *Int. J. Chem. Kinet.* **18** (1986) 919.
- [30] H. R. Mayne, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 1754.
- [31] D. D. Gerrity, J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 5202; C. T. Rettner, E. E. Marinero, R. N. Zare, *ibid.* **80** (1984) 4142; R. Götting, H. R. Mayne, J. P. Toennies, *ibid.* **80** (1984) 2230.
- [32] M. Kneba, J. Wolfrum, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 69.
- [33] D. K. Bondi, J. N. L. Connor, J. Manz, J. Römel, *Mol. Phys.* **50** (1983) 467.
- [34] D. Arnoldi, K. Kaufmann, J. Wolfrum, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1597.
- [35] R. S. Sheorey, G. W. Flynn, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 1175; M. Kneba, R. Stender, U. Wellhausen, J. Wolfrum, *J. Mol. Struct.* **59** (1980) 207.
- [36] H. Frei, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 3355.
- [37] H. Frei, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 3698; A. Knudsen, G. C. Pimentel, *ibid.* **78** (1983) 6780.
- [38] P. Hering, P. R. Brooks, R. F. Curl, R. S. Judson, R. S. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 687; H. P. Grineisen, J. Xue-Jing, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 421; C. Jouvet, B. Soep, *ibid.* **96** (1983) 426.
- [39] T. C. Maguire, P. R. Brooks, R. F. Curl, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1918.
- [40] P. Arrowsmith, P. E. Bartoszek, S. H. P. Bly, T. Carrington, P. E. Charters, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 5895; P. Arrowsmith, S. H. P. Bly, P. E. Charters, J. C. Polanyi, *ibid.* **79** (1983) 283.
- [41] D. G. Imre, J. L. Kinsey, R. W. Field, D. H. Katayama, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2564.
- [42] D. G. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, J. Krenos, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 3956.
- [43] R. C. Estler, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1323.
- [44] G. G. Balint-Kurti, R. N. Yardley, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **62** (1977) 77.
- [45] C. T. Rettner, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 3636.
- [46] D. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5107.
- [47] J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 3931.
- [48] H. Hippeler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6709; H. Hippeler, K. Luther, J. Troe, H. J. Wendelken, *ibid.* **79** (1983) 239.
- [49] D. J. Perettie, J. C. Stevens, J. B. Clark, *NATO ASI Ser. Ser. B* **105** (1984) 239.
- [50] S. W. Benson, US-Pat. 4199533 (1980).
- [51] K. V. Reddy, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **458** (1984) 53.
- [52] A. Kaldor, *NATO Adv. Study Inst.* (San Miniato, Italien 1982) Vortrag.
- [53] D. J. Perettie, *NATO Adv. Study Inst.* (San Miniato, Italien 1982) Vortrag.
- [54] R. G. Bray, M. S. Chou, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **458** (1984) 75.
- [55] Zhang Yunwu, W. Fuß, K. L. Kompa, F. Rebentrost, *Laser Chem.* **5** (1985) 257.
- [56] P. Ehrlich, R. N. Pittilo, *Hochpol. Forsch.* **7** (1970) 386; G. Luft, *CZ Chem. Tech.* **2** (1973) 89; M. Buback, H. Lendle, *Makromol. Chem.* **184** (1983) 193; M. Buback et al., *ibid.* **187** (1986) 1977.
- [57] S. G. Il'Yasov, I. N. Kalvina, G. A. Kyulyan, V. F. Moskalenko, E. P. Ostapchenko, *Sov. J. Quantum Electron. (Engl. Transl.)* **4** (1975) 1287; J. P. Fouassier, P. Jaques, D. J. Lougnot, T. Pilot, *Polym. Photochem.* **5** (1984) 57.
- [58] R. K. Sadr, J. D. B. Smith, P. M. Castle, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23** (1985) 411.
- [59] C. Decker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **21** (1983) 2451.
- [60] S. P. Pappas, B. C. Pappas, L. R. Gatechair, W. Schnabel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22** (1984) 69.
- [61] R. Bussas, K. L. Kompa in *Max-Planck Inst. Quantenopt. (Ber.)* 1984.
- [62] G. Amirzadeh, W. Schnabel, *Makromol. Chem.* **182** (1981) 2821; T. Su-miyoshi, W. Weber, W. Schnabel, *Z. Naturforsch. A* **40** (1985) 541; C. E. Hoyle, R. D. Hensel, M. B. Grubb, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **22** (1984) 1865.
- [63] D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 198.
- [64] H. Niederwald, K. H. Richter, W. Güttler, M. Schwörer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **93** (1983) 247.
- [65] C. Bräuchle, D. M. Burland, *Angew. Chem.* **95** (1983) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 582.
- [66] G. L. Paul, *Conf. Lasers Electroopt.* (San Francisco 1986) S. 48.
- [67] R. E. Schwerzel, V. E. Wood, V. D. McGuiness, C. M. Verber, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **458** (1984) 90; F. Nakai, Y. Marutani, *Conf. Lasers Electroopt.* (San Francisco 1986) S. 42.
- [68] M. Fischer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 17; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 16.
- [69] V. Malatesta, C. Willis, P. A. Hackett, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6781.
- [70] W. G. Dauben, R. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 858.
- [71] N. Gottfried, W. Kaiser, M. Braun, W. Fuss, K. L. Kompa, *Chem. Phys. Lett.* **110** (1984) 335.
- [72] P. A. Hackett, C. Willis, M. Gauthier, A. J. Alcock, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **458** (1984) 65.

- [73] R. M. Wilson in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 7. Dekker, New York 1985, Kap. 5; *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 458 (1984) 58.
- [74] W. Adam, K. Hannemann, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 929; siehe auch W. Adam, M. Dörr, P. Höss, *Angew. Chem.* 98 (1986) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 818.
- [75] D. H. R. Barton, B. Chapiot, K. U. Ingold, L. J. Johnston, W. B. Moth-erwell, J. C. Scaniano, S. Stanforth, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3607; N. Bischofberger, B. Frei, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2485; E. F. Hilinski, D. Huppert, D. F. Kelley, S. V. Milton, P. M. Rentzepis, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1951; C. V. Kumar, D. Ramaiah, P. K. Das, M. V. George, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2818.
- [76] V. S. Letokhov in H. Grünwald (Hrsg.): *Chemistry for the Future*, Pergamon, New York 1984, S. 253.
- [77] U. Brackmann, F. P. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 579.
- [78] V. S. Letokhov, Yu. A. Matveetz, V. A. Semchishen, E. V. Khoroshilova, *Appl. Phys. B* 36 (1985) 243.
- [79] D. N. Nikogosyan, *VII. USSR-BRD Laser Spectrosc. Semin.* (Baku, UdSSR 1985).
- [80] W. Kuhn, E. Knopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 7 (1930) 292.
- [81] L. A. Rebane, A. A. Gorokhovskii, J. V. Kikas, *Appl. Phys. B* 29 (1982) 235; M. Eich, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, *Makromol. Chem.* 186 (1985) 2639.
- [82] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 113.
- [83] A. Winnacker, R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, *Opt. Lett.* 10 (1985) 350.
- [84] H. W. H. Lee, M. Gehrtz, E. E. Marinero, W. F. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 611.
- [85] W. Kuhn, H. Martin, *Z. Phys. Chem. Abt. B* 21 (1933) 93; C. B. Moore (Hrsg.): *Chemical and Biochemical Applications of Laser*, Academic Press, New York 1977.
- [86] F. S. Becker, K. L. Kompa, *Nucl. Technol.* 58 (1982) 329.
- [87] J. I. Davis, J. Z. Holtz, M. L. Spaeth, *Laser Focus Fiberopt. Technol.* 18 (1982) 49; *Conf. Lasers Electroopt.* (San Francisco 1986) S. 89.
- [88] R. W. Solarz, *GRA* 85 (1985) 24; R. L. Byer, *IEEE J. Quantum Electron. QE* 12 (1976) 732.
- [89] P. Rabinowitz, A. Stein, R. Brickman, A. Kaldor, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 793.
- [90] K. C. Kim, S. M. Freund, M. S. Sorem, D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4344.
- [91] H. J. Circel in W. Waidelech (Hrsg.): *Optoelectronics in Engineering*, Springer, Heidelberg 1986, S. 706.
- [92] S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1036.
- [93] A. Kaldor, R. L. Woodin, *Proc. IEEE* 70 (1982) 565.
- [94] R. Cunningham, *Lasers and Applications* 4 (1985) 11.
- [95] M. R. Humphries, O. L. Boarne, P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 134; A. V. Evseev, V. S. Letokhov, A. A. Puretzky, *Appl. Phys. B* 36 (1985) 93.
- [96] Zhang Linyang, Zhang Yunwu, Ma Xingxiao, Yuan Peng, Xu Yan, Gong Mengxiong, W. Fuß, *Appl. Phys. B* 39 (1986) 117.
- [97] F. Magnotta, I. P. Herman, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2363.
- [98] K. Takendu, S. Satooaka, Y. Makide, *Appl. Phys. B* 33 (1984) 83; F. Magnotta, I. P. Herman, *ibid.* 36 (1985) 207.
- [99] J. H. Clark, Y. Haas, P. L. Houston, C. B. Moore, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 82; R. E. M. Hedges, P. Ho, C. B. Moore, *Appl. Phys. B* 23 (1980) 25; L. Mannik, S. K. Brown, *ibid.* 37 (1985) 75.
- [100] A. Outhouse, P. Lawrence, M. Gauthier, P. A. Hackett, *Appl. Phys. B* 36 (1985) 63; R. J. Nadalin, R. G. Charles, US-Pat. 4496495 (1985), Westinghouse Electric Corp.
- [101] J. Moser, P. Morand, R. Duperrex, H. van den Bergh, *Chem. Phys.* 79 (1983) 277.
- [102] W. Fuß, W. E. Schmidt, K. L. Kompa, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 20 (1985) 1056.
- [103] O. N. Avatkov, A. B. Bakhtadze, V. Yu. Baranov, V. S. Doljikov, I. G. Gverdsiteli, S. A. Kazakov, V. S. Letokhov, V. D. Pismennyi, E. A. Rybov, V. M. Vetsko, *Appl. Opt.* 23 (1984) 26.
- [104] T. J. Manuccia, M. D. Clark, E. R. Lory, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 227.
- [105] M. Stuke, *Spektrum Wiss.* 1982, Nr. 4, S. 76.
- [106] J. H. Clark, R. G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 46; A. Hartford, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 4471.
- [107] J. A. Merritt, L. C. Robertson, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3545.
- [108] R. V. Ambartsumyan, *Sov. J. Quantum Electron. (Engl. Transl.)* 6 (1977) 96.
- [109] E. M. Geiser, R. W. Johnson, US-Pat. 4287038 (1981).
- [110] T. Donohue, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 5402; *Conf. Lasers Electroopt.* (Phoenix, AZ, 1982) S. 95.
- [111] H. L. Chen, C. Borzileri, *IEEE J. Quantum Electron. QE* 16 (1980) 1229.
- [112] A. Gupta, J. T. Yardley, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 458 (1984) 131.
- [113] W. M. Shaub, S. H. Bauer, *Int. J. Chem. Kinet.* 7 (1975) 509.
- [114] D. J. Frurip, P. R. Staszak, M. Blander, *J. Non-Cryst. Solids* 68 (1984) 1.
- [115] Y. Kizaki, T. Kandori, Y. Fujitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 24 (1985) 806.
- [116] G. W. Rice, R. L. Woodin, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 458 (1984) 98.
- [117] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, R. A. Marra, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 324; W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. S. Haggerty, R. A. Marra, *ibid.* 65 (1982) 330; J. H. Flint, J. S. Haggerty, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 458 (1984) 108.
- [118] J. C. Mitchener, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 975.
- [119] R. L. Whetten, K. J. Fu, E. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4270.
- [120] D. J. Perettie, M. S. Paquette, R. L. Yates, H. D. Gafne, *NATO ASI Ser. Ser. B* 105 (1984) 259.
- [121] E. Huber, M. von Allmen, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 28 (1983) 2979; M. von Allmen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 13 (1983) 691; K. Attolter, M. von Allmen, *Appl. Phys. A* 33 (1984) 93.
- [122] S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 6501; D. Bäuerle, P. Irsingler, G. Leyendecker, H. Noll, D. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 819.
- [123] G. D. Davis, C. A. Moore, R. A. Goltscho, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1808.
- [124] R. Solanki, W. H. Ritchie, G. J. Collins, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 454.
- [125] T. F. Deutsch, D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 381.
- [126] D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, T. F. Deutsch, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 23.
- [127] W. Kräuter, D. Bäuerle, F. Fimberger, *Appl. Phys. A* 31 (1983) 13.
- [128] D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao, *J. Vac. Sci. Technol. B1* (1983) 969; D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao, *Springer Ser. Chem. Phys.* 39 (1984) 386.
- [129] R. Bilinchik, I. Gianinoni, M. Musci, R. Murri, S. Tacchetti, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 279; H. M. Branz, S. Fan, J. H. Flint, D. Adler, J. S. Haggerty, *ibid.* 48 (1986) 171.
- [130] H. Schröder, K. L. Kompa, D. Musci, I. Gianinoni, *Appl. Phys. A* 38 (1985) 227.
- [131] W. G. Hollingsworth, V. Vaida, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1235.
- [132] R. Fantoni, M. Stuke, *Appl. Phys. B* 38 (1985) 209; *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 21 (1986) 657.
- [133] R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher, S. E. Blum, *Appl. Phys. Lett.* 35 (1979) 651.
- [134] H. Pummer, *Phys. Bl.* 41 (1985) 199.
- [135] R. Srinivasan: *Photophysics and Photochemistry above 6 eV*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 595; G. Gorodetsky, T. G. Kazyaka, R. L. Melcher, R. Srinivasan, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 828.
- [136] F. Friedrich, Ch. J. Raub, *Metalloberfläche* 38 (1984) 237; R. J. von Gutfeld, D. R. Vigliotti, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 1003.
- [137] G. J. Müller, P. Berlien, C. Scholz, *Umschau* (1982) 86 (1986) 233.
- [138] A. Anders, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 236 (1980) 160; V. S. Letokhov, *Nature (London)* 316 (1985) 327.
- [139] T. I. Karu, G. S. Kalendo, V. S. Letokhov, V. V. Lobko, *Sov. J. Quantum Electron. (Engl. Transl.)* 13 (1983) 1169.
- [140] J. M. Isner, R. H. Clarke, *IEEE J. Quantum Electron. QE* 20 (1984) 1406; R. Thull, *Herz und Gefäße* 5 (1985) 179.
- [141] G. S. Abela, S. Normann, D. Cohen, R. L. Feldmann, E. A. Geiser, C. R. Conti, *Am. J. Cardiol.* 50 (1982) 1199; D. S. J. Choi, S. Stertzer, H. Rotterdorn, M. S. Burns, *ibid.* 50 (1982) 1209.
- [142] D. Müller, *Lasers and Applications* 5 (1986) 85.
- [143] F. W. Mohr, K. O. Greulich, R. Weller, J. Wolfrum, W. Lenz, S. V. Kuserow, P. G. Kirchhoff, *3. Jahrestag. Dtsch. Ges. Lasermedizin*, Lübeck-Travemünde 1986.
- [144] E. M. H. Mathus-Vliegen, G. N. J. Tytgat, *Cancer (Philadelphia)* 57 (1986) 396.
- [145] J. C. van Gemert, M. C. Berenbaum, G. H. M. Gijsbers, *Br. J. Cancer* 52 (1985) 43.
- [146] J. S. Nelson, W. H. Wright, M. W. Berns, *Cancer Res.* 45 (1985) 5781.
- [147] D. A. Bellnier, C. W. Lin, G. R. Prout, Jr., *JNCI J. Nail. Cancer Inst.* im Druck.
- [148] R. Hilf, R. S. Murant, U. Narayanan, S. L. Gibson, *Cancer Res.* 46 (1986) 211.
- [149] G. S. Lin, A. A. Al Dakani, D. P. Gibson, *Br. J. Cancer* 53 (1986) 265.
- [150] L. Herrera-Ornelas, N. J. Petrelli, A. Mittelman, T. J. Dougherty, D. B. Boyles, *Cancer (Philadelphia)* 57 (1986) 677.
- [151] M. Moretti, *Lasers and Applications* 4 (1985) 46.
- [152] O. J. Beck, F. Frank, E. Keiditsch, F. Wondracek, *Laser J.* (1985) 13.
- [153] R. Schober, F. Ulrich, T. Saner, H. Dürselen, S. Hessel, *Science (Washington)* 232 (1986) 1421.
- [154] D. Katalinic, *Laser J.* (1985) 57.
- [155] J. Kaplan, S. Giler (Hrsg.): *CO₂ Laser Surgery*, Springer, Berlin 1984.
- [156] C. A. Puliafito, R. F. Steinert, *Laser Focus (Littleton Mass.)* 1985, September-Heft S. 84.
- [157] C. A. Puliafito, R. F. Steinert, *IEEE J. Quantum Electron. QE* 20 (1984) 1442.
- [158] J. Marshall, S. Trokel, S. Rothery, R. R. Krueger, *Lasers Ophthalmol.* 1 (1986) 1; R. Srinivasan, *Science* 234 (1986) 559.
- [159] U. Klingbeil, A. Plesch, J. Bille, O. Käfer, *Fortschr. Ophthalmol.* 79 (1982) 275.
- [160] J. Troe, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 357.
- [161] W. Kaiser, *Phys. Bl.* 41 (1985) 370.