

# ANGEWANDTE CHEMIE

99. Jahrgang 1987

Heft 10

Seite 967-1096

## Molekularstrahluntersuchungen chemischer Elementarprozesse (Nobel-Vortrag)\*\*

Von Yuan Tseh Lee\*

### Einleitung

Chemie ist das Studium der Umwandlung von Stoffen. Die Kenntnis der Geschwindigkeit oder der Zeitabhängigkeit einer chemischen Umwandlung ist daher von grundsätzlicher Bedeutung für die erfolgreiche Synthese neuer Materialien und für die Nutzung der durch eine Reaktion freigesetzten Energie. Während des letzten Jahrhunderts ist deutlich geworden, daß alle makroskopischen chemischen Prozesse aus chemischen Elementarreaktionen bestehen, die ihrerseits einfach eine Folge von Zusammenstößen zwischen Atomen oder Molekülen sind. Um die Zeitabhängigkeit einer chemischen Reaktion verstehen zu lernen, waren Reaktionskinetiker immer schon bestrebt, alle chemischen Elementarreaktionen, die an einem makroskopischen chemischen Prozeß beteiligt sind, zu identifizieren und ihre jeweiligen Geschwindigkeiten zu bestimmen.

Unser grundlegendes Verständnis der Beziehung zwischen reaktiven molekularen Stößen und Reaktionsgeschwindigkeiten  $k$  (angegeben als Funktion einer Aktivierungsenergie  $E_a$  und eines prä-exponentiellen Faktors  $A$ , wie von Arrhenius mit  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$  ausgedrückt) wurde vor etwa 50 Jahren im Anschluß an die Formulierung der Quantenmechanik vertieft. Da eine chemische Reaktion im Grunde ein mechanischer Vorgang ist, bei

dem Atome und Moleküle während eines Stoßes umgeordnet werden, konnte man detaillierte Informationen über die Dynamik einfacher chemischer Reaktionen erhalten, indem man zunächst quantenmechanische Berechnungen des Wechselwirkungspotentials als Funktion des zwischenatomaren Abstands ausführte und dann auf dieser Potentialfläche klassische Trajektorien berechnete<sup>[1]</sup>. Obwohl diese frühen theoretischen Untersuchungen nur qualitativ waren, bedeuteten sie den Anfang einer neuen Ära auf dem Gebiet der chemischen Kinetik; der Chemiker konnte nun im Prinzip den dynamischen Verlauf einer chemischen Reaktion vorhersagen.

Während der letzten drei Jahrzehnte ist es durch die Entwicklung raffinierter experimenteller Methoden möglich geworden, die Dynamik chemischer Elementarreaktionen im Laboratorium zu untersuchen. Beispielsweise können aus den Chemiluminesenzspektren der Reaktionsprodukte unter Einzelstoßbedingungen<sup>[2]</sup>, aus der Analyse der Schwellenbedingungen eines chemischen Lasers<sup>[3]</sup> oder aus den Spektren, die mit den verschiedenen linearen und nichtlinearen laserspektroskopischen Verfahren erhalten werden<sup>[4-5]</sup>, detaillierte Informationen über die Besetzungen der Quantenzustände in einfachen Produkten unmittelbar nach deren Bildung in einer chemischen Reaktion abgeleitet werden. Wenn man jedoch erstens die Energie der Reaktanten steuern, zweitens die Abhängigkeit der chemischen Reaktivität von der molekularen Orientierung verstehen, drittens die Natur von Reaktionszwischenstufen und die Dynamik ihres anschließenden Zerfalls untersuchen und viertens komplexe Reaktionsmechanismen mit mehratomigen Radikalen als Produkten aufklären möchte, ist die Technik gekreuzter Molekularstrahlen am besten geeignet<sup>[6, 7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. Y. T. Lee  
University of California, Department of Chemistry  
Berkeley, CA 94720 (USA)

[\*\*] Copyright © The Nobel Foundation 1987. - Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

Informationen, die aus Messungen der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen von Reaktionsprodukten abgeleitet wurden, spielen für die Entwicklung unseres Verständnisses der Dynamik chemischer Elementarreaktionen eine zentrale Rolle. Diese Messungen sowie allgemeinere Untersuchungen chemischer Reaktionen unter Einzelstoßbedingungen in gekreuzten Molekularstrahlen sind Gegenstand dieses Beitrags.

### Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen: Messungen der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen der Produkte

Wäre die Bewegung einzelner Atome während eines reaktiven Stoßes zwischen Molekülen beobachtbar, so ließe sich der Ablauf einer chemischen Reaktion genau verstehen, indem man einfach die Bewegung dieser Atome verfolgte. Leider sind wir trotz kürzlich erzielter Fortschritte in der Mikroskopentechnik, die es uns ermöglichen, die statische Anordnung von Atomen in einem Festkörper sichtbar zu machen, weit davon entfernt, die Bewegung von Atomen in der Gasphase in Echtzeit verfolgen zu können. Die Idee, die hinter Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen steckt, ist, sich von den Details einer chemischen Reaktion ein Bild zu machen, indem man die Trajektorien der Reaktionsprodukte verfolgt. Dazu definiert man zunächst die Geschwindigkeiten, den Stoßwinkel und andere Anfangsbedingungen der Reaktanten und mißt dann die Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Produkte. Wenn man z. B. bei der Untersuchung der Reaktion (a)<sup>[8]</sup>



die F-Atome und D<sub>2</sub>-Moleküle mit einer relativen Energie von 1.82 kcal mol<sup>-1</sup> aufeinander stoßen läßt und dann die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der gebildeten DF-Moleküle mißt, erhält man die in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisse.

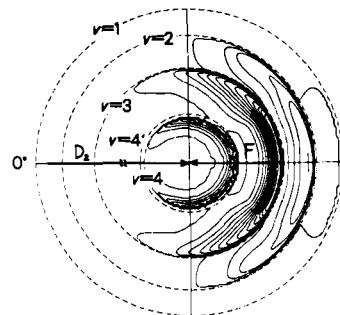


Abbildung 1: Höhenlinienkarte der Geschwindigkeitsverteilung im Schwerpunkts-Koordinatensystem für die Reaktion (a). F-Atome und D<sub>2</sub>-Moleküle bewegen sich mit einer Stoßenergie von 1.82 kcal mol<sup>-1</sup> aufeinander zu, wobei sich das F-Atom von rechts nach links bewegt.

Diese Höhenlinienkarte zeigt die Wahrscheinlichkeit, mit der DF-Moleküle bei bestimmten Winkeln und Geschwindigkeiten auftreten, und enthüllt vieles über die Dynamik der Reaktion. 0° entspricht der Einfallsrichtung des F-Atom-Strahls, und der Abstand irgendeines Punktes vom Mittelpunkt ist die Geschwindigkeit im Schwer-

punkts-Koordinatensystem. Die starke rückwärtsgerichtete Streuung des Produkts DF bezogen auf die Einfallsrichtung der F-Atome bedeutet, daß nicht alle Stöße zwischen F-Atomen und D<sub>2</sub>-Molekülen zur Produktbildung führen. Nur bei den Stößen, in denen das F-Atom und die zwei D-Atome nahezu colinear sind, entsteht DF. Wenn ein F-Atom senkrecht zur Molekülachse auf ein D<sub>2</sub>-Molekül stößt, prallt das F-Atom offenbar lediglich elastisch ab. Das Auftreten von Geschwindigkeitsbereichen (Abb. 1) beruht auf der Tatsache, daß die DF-Moleküle in unterschiedlichen Schwingungszuständen (Quantenzahl *v*) mit verschiedenen Rückstoßgeschwindigkeiten erzeugt werden. Da die Gesamtenergie, die in jedem reaktiven Stoß zwischen F und D<sub>2</sub> freigesetzt wird, konstant ist, wird die maximal verfügbare Translationsenergie vom Schwingungszustand des gebildeten DF-Moleküls abhängen. Weil die Breite der Rotationsenergieverteilung in den DF-Molekülen geringer ist als der Abstand zwischen den Schwingungsniveaus, sind die zu unterschiedlichen DF-Schwingungszuständen gehörenden Rückstoßgeschwindigkeiten deutlich getrennt und können leicht identifiziert werden.

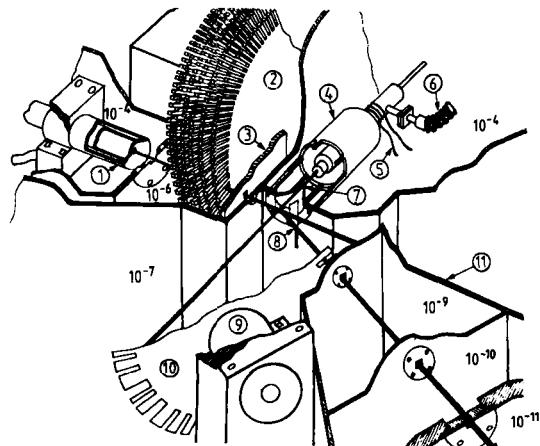


Abbildung 2: Experimentelle Anordnung für die reaktive Streuung von F + D<sub>2</sub> und F + H<sub>2</sub>. Die Drücke sind für jeden Bereich in Torr angegeben. Numerierte Bestandteile: 1 = Effusive, widerstandsgeheizte Quelle des F-Atom-Strahls aus Nickel; 2 = Geschwindigkeitsselektor; 3 = Kühlzelle mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel; 4 = Quelle des D<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>-Strahls, Überschallexpansion; 5 = Heizung; 6 = Versorgungsleitung für flüssigen Stickstoff; 7 = Skinner; 8 = Stimmgabelmodulator; 9 = Synchronmotor; 10 = Kreuzkorrelationsmodulator zur Geschwindigkeitsanalyse; 11 = Dreifach differentiell gepumpte massenspektrometrische Ultrahochvakuum-Detektorkammer.

Wenn die Reaktion (a) in gekreuzten Molekularstrahlen in einer Apparatur, wie der in Abbildung 2 skizzierten, untersucht wird, kann die Geschwindigkeit  $dN_{DF}/dt$ , mit der DF-Moleküle im Streuvolumen, das durch den Schnitt der zwei Strahlen definiert ist, erzeugt werden, nach Gleichung (1) abgeschätzt werden. Dabei sind  $n_F$  und  $n_{D_2}$  die Teil-

$$\frac{dN_{DF}}{dt} = n_F n_{D_2} \sigma g \Delta V \quad (1)$$

chendichten der F-Atome bzw. D<sub>2</sub>-Moleküle im Streuvolumen,  $\sigma$  ist der Reaktionsquerschnitt,  $g$  die relative Geschwindigkeit von F und D<sub>2</sub> und  $\Delta V$  das Streuvolumen. In einem Experiment mit einer geschwindigkeitsselektierten effusiven F-Atom-Quelle und einem D<sub>2</sub>-Überschallstrahl betragen die Werte  $n_F$ ,  $n_{D_2}$  und  $\Delta V$  typischerweise 10<sup>10</sup>

Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ,  $10^{12}$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  bzw.  $10^{-2} \text{ cm}^3$ . Wenn die relative Geschwindigkeit  $g$  von F und  $\text{D}_2$  etwa  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  und der Reaktionsquerschnitt  $\sigma$   $10^{-15} \text{ cm}^2$  sind, ergibt sich für  $dN_{\text{DF}}/dt$  ein Wert von  $10^{10}$  Molekülen  $\text{s}^{-1}$ . Diese DF-Moleküle werden mit unterschiedlichen Rückstoßgeschwindigkeiten in einen Winkelbereich im Labor-Koordinatensystem streuen. Sofern die Moleküle relativ gleichförmig innerhalb eines Raumwinkels von 1 Steradian streuen und der bewegliche Detektor, mit dem die Winkelverteilung ermittelt wird, einen Öffnungswinkel von  $1/3000$  Steradian (ungefähr eine Winkelbreite von  $1^\circ$  in beide Richtungen von der Detektorachse aus) hat, erreichen den Detektor etwa  $3 \times 10^6$  DF-Moleküle pro Sekunde.

Wäre es möglich, alle diese Moleküle zu zählen, würde dies sicherlich ein sehr intensives Produktsignal bedeuten. Tatsächlich konnte in einem reaktiven Streuexperiment mit einem Alkalimetallatom-Strahl die Oberflächenionisation genutzt werden, um das alkalimetallhaltige Produkt mit nahezu 100% Genauigkeit und hoher Spezifität nachzuweisen. Daher können sogar in Gegenwart von ca.  $10^9$  mal mehr Hintergrundmolekülen in kurzer Zeit sehr gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erhalten werden.

Die DF-Moleküle dagegen müssen zunächst durch Elektronenstoß zu  $\text{DF}^+$  ionisiert werden. Die Produkt-Ionen können dann massenselektiert und gezählt werden. Die typische Ionisierungswahrscheinlichkeit für ein Molekül während der kurzen Flugzeit durch die Ionenquelle beträgt etwa  $10^{-4}$ . Aus  $3 \times 10^6$  DF-Molekülen, die pro Sekunde den Detektor erreichen, entstehen nur etwa 300  $\text{DF}^+$ -Ionen. Doch auch damit sind in relativ kurzer Zeit zuverlässige Messungen der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung möglich, wenn die Hintergrundzährlate nicht viel größer als die Zahl der  $\text{DF}^+$ -Ionen ist. Tatsächlich ist der Erfolg einer Untersuchung chemischer Reaktionen in gekreuzten Molekularstrahlen völlig davon abhängig, ob der Hintergrund im massenspektrometrischen Detektor genügend reduziert werden kann<sup>[9]</sup>.

Es gibt zwei Arten von Hintergrund im Detektor, die in einem Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen berücksichtigt werden müssen: der inhärente Hintergrund in der Detektorkammer und der Hintergrund, der durch Effusion der Moleküle aus der Stoßkammer in den Detektor erzeugt wird, sobald die Strahlen eingeschaltet sind. Der inhärente Hintergrund ist im wesentlichen durch das Ausgasen der für die Konstruktion der Kammer benutzten Materialien und die Grenzen, die die Leistung der Ultrahochvakuum-Pumpenanlage auferlegt, bedingt. Verminderung des auf Effusion zurückzuführenden Hintergrunds erfordert viele differentielle Pumpstufen über Pufferkammern.  $3 \times 10^6$  Moleküle  $\text{s}^{-1}$ , die mit einer Geschwindigkeit von  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  durch eine  $0.3 \text{ cm}^2$  große Öffnung in den Detektor gelangen, bedeuten eine stationäre Dichte von nur  $100 \text{ Molekülen cm}^{-3}$ , entsprechend einem Druck von etwa  $3 \times 10^{-15} \text{ Torr}$ . Dieser Druck ist vier Größenordnungen niedriger als der mit konventioneller Ultrahochvakuumtechnik erreichbare Druck. Da aber keine der in einem Vakuumsystem zu findenden chemischen Verbindungen im Ionisierungsprozeß Ionen mit einem Masse-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) von 21 ( $\text{DF}^+$ ) bildet, stört der inhärente Hintergrund die Untersuchung der Reaktion (a) nicht, selbst wenn der Enddruck in der Detektorkammer nur  $10^{-11} \text{ Torr}$  beträgt.

Angenommen, der Partialdruck von DF-Hintergrundmolekülen in der Stoßkammer erreicht nach Einschalten der Strahlen der F-Atome und  $\text{D}_2$ -Moleküle ca.  $10^{-9} \text{ Torr}$ . Dann werden, wenn der DF-Partialdruck in jeder separaten Pufferkammer um einen Faktor 100 verringert wird, drei differentielle Pumpstufen benötigt, um einen DF-Partialdruck von ca.  $10^{-15} \text{ Torr}$  in der Ionenquelle zu erreichen. Solange der inhärente Hintergrund im Detektor die nachzuweisenden Teilchen nicht enthält, scheint extensives differentielles Pumpen das einzige Notwendige zu sein, um ein reaktives Streuexperiment möglich zu machen. Leider ist diese Schlußfolgerung jedoch nicht ganz korrekt. Zum optimalen Nachweis der Produkte müssen die Öffnungen in den Wänden der Pufferkammern des Detektors genau auf einer Linie sein. Dies begrenzt die Reduktion des Hintergrunds, die mit vielen differentiellen Pumpstufen möglich wäre, da einige DF-Moleküle in der Hauptkammer, die entlang der Detektorachse fliegen, geradewegs durch alle Öffnungen in die Detektorkammer gelangen. Es ist wichtig zu verstehen, daß unabhängig davon, wieviele differentielle Pumpstufen zwischen der Stoßkammer und der Detektorkammer angeordnet sind, die Zahl dieser „Geradeaus“-Moleküle nicht reduziert werden kann.

Wenn alle Öffnungen in den Wänden der Pufferkammern und der Detektorkammer die gleiche Fläche  $A$  haben, kann  $n'$ , die stationäre Dichte an „Geradeaus“-Molekülen in der Detektorkammer, in einem Abstand  $d$  von der Eintrittsöffnung der ersten Pufferkammer nach Gleichung (2) berechnet werden;  $n$  ist die Teilchendichte der Hinter-

$$n' = \frac{nA}{4\pi d^2} \quad (2)$$

grundmoleküle in der Stoßkammer. Wenn  $d = 20 \text{ cm}$  und  $A = 0.3 \text{ cm}^2$  betragen, folgt (3). Bei einem Partialdruck der

$$n' = \frac{0.3}{4\pi \cdot (20)^2} n \approx 6 \times 10^{-5} n \quad (3)$$

DF-Hintergrundmoleküle in der Stoßkammer von  $10^{-9} \text{ Torr}$  bewirken die „Geradeaus“-Moleküle eine stationäre Dichte von  $6 \times 10^{-14} \text{ Torr}$ . Dies ist 60mal mehr als das, was man mit drei differentiellen Pumpstufen zu erreichen hofft. Natürlich wird eine Verringerung des DF-Partialdrucks in der Stoßkammer auch den „Geradeaus“-Hintergrund reduzieren, doch ist das Erhöhen der Pumpgeschwindigkeit in der Stoßkammer zur Verringerung des DF-Partialdrucks um einige Größenordnungen einfach keine praktische Lösung.

Glücklicherweise gibt es einen Weg, diesen Hintergrund zu reduzieren, ohne die Pumpgeschwindigkeit in der Stoßkammer wesentlich zu erhöhen. Berücksichtigt man, daß bei einem Druck von  $10^{-7} \text{ Torr}$  die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Molekülstoßen in der Stoßkammer über 100 m ist – zwei Größenordnungen mehr als die Abmessungen einer typischen Streuapparatur –, so erkennt man, daß fast der gesamte „Geradeaus“-Hintergrund von Molekülen herrührt, die von der in der Sichtlinie des Detektors liegenden Wandfläche abprallen, und nicht von Molekülen aus Gasphasenstoßen innerhalb des Sichtfensters des Detektors. Eine kleine, mit flüssigem Helium gekühlte Fläche – gegenüber dem Detektor und hinter der Stoßregion so

ingeordnet, daß die Detektorsichtlinie immer auf diese kalte Fläche zeigt – sollte helfen, den auf Effusion zurückzuführenden Hintergrund zu eliminieren: Praktisch alle auf dieser Fläche austreffenden kondensierbaren Moleküle werden ausgefroren.

Seit der Mitte der sechziger Jahre wurden viele „universelle“ Apparaturen für Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen in verschiedenen Laboratorien konstruiert. Da mit der vor 20 Jahren erhältlichen Ultrahochvakuumtechnik ein Enddruck von nur ca.  $10^{-10}$  Torr erreicht werden konnte und nur zwei differentielle Pumpstufen benötigt wurden, um den Druck von  $10^{-7}$  Torr in der Stoßkammer auf  $10^{-10}$  Torr in der Detektorkammer zu erniedrigen, wurden nahezu alle massenspektrometrischen Detektoren, die mit Elektronenstoßionisation arbeiteten, mit nicht mehr als zwei differentiellen Pumpstufen konstruiert. Die wichtigsten Ausnahmen sind die in unserem Laboratorium gebauten Apparaturen<sup>[10]</sup>. Die fehlende Erkenntnis, daß für viele chemische Spezies der Partialdruck in der Detektorkammer durch zusätzliches differentielles Pumpen weit unter den erreichbaren Gesamtdruck reduziert werden kann, war mit Ursache dafür, daß viele der entwickelten Apparaturen nicht optimal arbeiteten.

### Direkte experimentelle Untersuchung von Potentialflächen

Für Edelgassysteme in der Gasphase können, wenn die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomen genau bekannt sind, alle makroskopischen Eigenschaften und Transportphänomene theoretisch vorhergesagt werden. Ähnlich wird für einfache Atom-Molekül-Reaktionen die Potentialfläche, die das Wechselwirkungspotential als Funktion der Atomkoordinaten beschreibt, die Basis für das detaillierte Verständnis der Dynamik einer chemischen Reaktion sein.

Ein System, dem in den letzten 15 Jahren sowohl in experimenteller als auch in theoretischer Hinsicht große Aufmerksamkeit zuteil geworden ist, ist die Reaktion (b). An-



fang der siebziger Jahre leitete *Muckerman* mit quasiklassischen Trajektorienrechnungen eine semiempirische Potentialfläche ab, die als *Muckerman-Fläche* Nr. V bekannt ist und die Ergebnisse in Übereinstimmung mit allen zu der Zeit verfügbaren experimentellen Daten lieferte<sup>[11]</sup>. Dazu gehörten Geschwindigkeitskonstanten, Rotations-Schwingungs-Zustandsverteilungen aus Experimenten mit chemischen Lasern und aus Chemilumineszenzmessungen sowie Produkt-Winkelverteilungen aus Untersuchungen der Reaktion (a) (siehe Abb. 1). Die aus quantenmechanischen ab-initio-Rechnungen erhaltene Potentialfläche<sup>[12]</sup> war zu jener Zeit noch ziemlich unsicher, zeigte jedoch in vielen wichtigen Eigenschaften eine gute qualitative Übereinstimmung mit der *Muckerman-V-Fläche*.

Wäre die *Muckerman-V-Fläche* genügend genau, dann ließen sich mit ihr Streuexperimente berechnen, die nicht einfach im Laboratorium nachvollzogen werden könnten. Dies würde unser Verständnis der Dynamik dieses Systems wesentlich erweitern. Die Genauigkeit der *Muckerman-V-*

Fläche hängt jedoch nicht nur von der Zuverlässigkeit der experimentellen Daten ab, mit denen die Fläche abgeleitet wurde, sondern auch von der Anwendbarkeit der klassischen Mechanik auf die Reaktion (b). Letzteres ist mit Sicherheit für eine H-Atom-Übertragung zweifelhaft.

Eindimensionale quantenmechanische Berechnungen der Reaktion (b) haben, obwohl sie nicht notwendigerweise realistisch sind, die Unzulänglichkeit der klassischen Mechanik für die Behandlung dieser Reaktion gezeigt<sup>[13, 14]</sup>. Quanteneffekte waren in der Tat sehr wichtig, und in all diesen Rechnungen wurden starke „Resonanzen“ in der Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit von der Stoßenergie gefunden<sup>[15]</sup>. Diese Resonanzen beruhen, wie später gezeigt wurde, auf der Bildung von „quasibundenen“ Zuständen der Reaktionszwischenstufe F-H-H<sup>[16, 17]</sup>. Die (F + H<sub>2</sub>)-Potentialfläche hat eine Barriere im Eingangskanal, doch gibt es keinen anziehenden Bereich in der Nähe des Übergangszustands. Die quasibundenen Zustände in der Reaktion F + H<sub>2</sub> sind lediglich dynamischer Natur. Vereinfacht gesprochen beruht die erste dynamische Resonanz auf der Bildung eines gebundenen Zustands, der eine Überlagerung von F + H<sub>2</sub>(v=0) und HF(v=3) + H in dem engen Bereich, in dem die chemische Wechselwirkung stattfindet, ist.

Die Entdeckung dynamischer Resonanzen in den eindimensionalen quantenmechanischen Berechnungen des Systems F + H<sub>2</sub> eröffnete neue Möglichkeiten, die kritische Region der Potentialfläche direkter zu untersuchen. Im Gegensatz zu den meisten anderen mikroskopischen Experimenten, in denen der Einfluß der Potentialfläche auf die Produktverteilung untersucht wird, ist die experimentelle Beobachtung von Resonanzen nahezu äquivalent zu schwingungsspektroskopischen Untersuchungen direkt an der Zwischenstufe der Reaktion. Daher sollten auf diese Art Details der berechneten Potentialfläche viel besser gegen die Realität getestet werden können<sup>[16]</sup>.

In einer dreidimensionalen quantenmechanischen Berechnung der Reaktion F + H<sub>2</sub> auf der *Muckerman-V-Fläche* haben *Wyatt* et al.<sup>[18]</sup> gezeigt, daß beim Vergrößern der Stoßenergie über die eindimensionale Resonanzenergie hinaus die Resonanz nicht einfach verschwindet, sondern bei immer größeren Stoßparametern auftritt. Infolgedessen können Resonanzen in einem Experiment, in dem die Reaktionsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie gemessen werden, nicht beobachtet werden. Wenn andererseits das Experiment bei konstanter Stoßenergie ausgeführt und die Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion des Stoßparameters gemessen würde, sollte die Resonanz beobachtbar sein. Leider gibt es keine Hoffnung, den Stoßparameter in einem Streuexperiment steuern oder messen zu können. Es sollte aber für die Reaktion (b), bei der für die reaktive Streuung bei niedrigen Stoßenergien die colineare Anordnung dominierend ist, der Streuwinkel der HF-Moleküle vom Stoßparameter abhängen. Insbesondere erwartet man, wenn ein quasibundener Zustand gebildet wird und die mittlere Lebensdauer der Zwischenstufe F-H-H ein nennenswerter Bruchteil ihrer Rotationsperiode ist, daß das beim Zerfall von F-H-H aus diesem quasibundenen Zustand gebildete HF mehr in Vorwärtsrichtung gestreut wird als das HF aus einer direkten Reaktion. Einer der einzigartigen und wichtigsten Aspekte von Messungen der Produkt-Winkelverteilung ist es, daß man die Rota-

tionsperiode der Zwischenstufe, typischerweise  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  s, nutzen kann, um die Lebensdauer der Zwischenstufe abzuschätzen<sup>[6]</sup>: Sofern die mittlere Lebensdauer der Zwischenstufe viel größer ist als ihre Rotationsperiode, wird die Produkt-Winkelverteilung eine Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie aufweisen; ist die Lebensdauer viel kürzer, enthüllt die asymmetrische Winkelverteilung die molekulare Orientierung, bei der die chemische Reaktion vorzugsweise abläuft.

Die Winkelverteilungen im Labor-Koordinatensystem und die Geschwindigkeitsverteilungen (dargestellt als Flugzeitspektren) von HF-Produktmolekülen bei einer Stoßenergie von  $1.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die mit der in Abbildung 2 gezeigten experimentellen Anordnung erhalten wurden, sind in den Abbildungen 3 und 4 gezeigt. Die aus

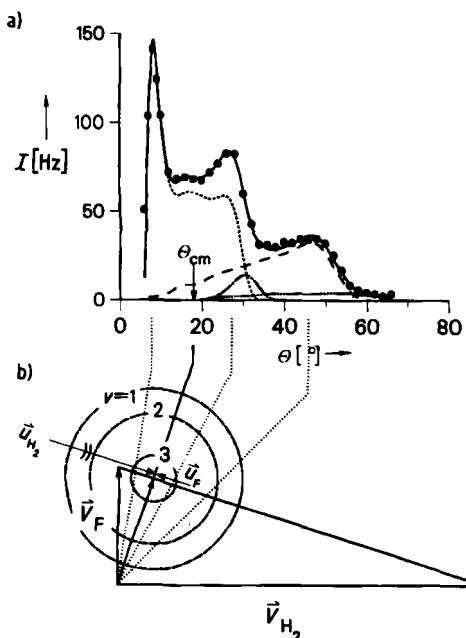


Abb. 3. a) Winkelverteilung im Labor-Koordinatensystem für  $\text{F}+\text{para-H}_2$ ,  $1.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ . b) Geschwindigkeitsdiagramm. Sowohl die gemessenen Daten als auch die berechneten Verteilungen sind gezeigt: Experimentelle Daten ●, berechnete Gesamtverteilung —, Verteilung für  $v=1$  — · · · · · —,  $v=2$  — · · · —,  $v=3$  — · · · —,  $v=3'$  (aus  $\text{H}_2(J=2)$ ) — · · · · · —.  $I$  = Signalintensität;  $\Theta_{\text{cm}}$  = Bewegungsrichtung des Massenschwerpunkts.

diesen Werten abgeleiteten Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen im Schwerpunkts-Koordinatensystem enthält Abbildung 5<sup>[9]</sup>. Die verstärkte Vorwärtsstreuung für HF im Schwingungszustand  $v=3$  ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß bei dieser Stoßenergie in der Reaktion (a) tatsächlich quasigebundene Zustände gebildet werden und daß diese ausschließlich in HF mit  $v=3$  zu zerfallen scheinen.

Für die Reaktion (c) ergaben quantenmechanische Be-



rechnungen für die colineare Konfiguration ein sehr eindrucksvolles Ergebnis: Es gibt eine scharfe Spitze in der Reaktionswahrscheinlichkeit für  $\text{HF}(v=2)$ , wenn die Stoßenergie nahe der Schwellenenergie der Reaktion ist, und es wird bis hin zu Stoßenergien von  $0.2 \text{ eV}$  praktisch kein anderes Produkt gebildet. Das Ergebnis dieser Rechnun-

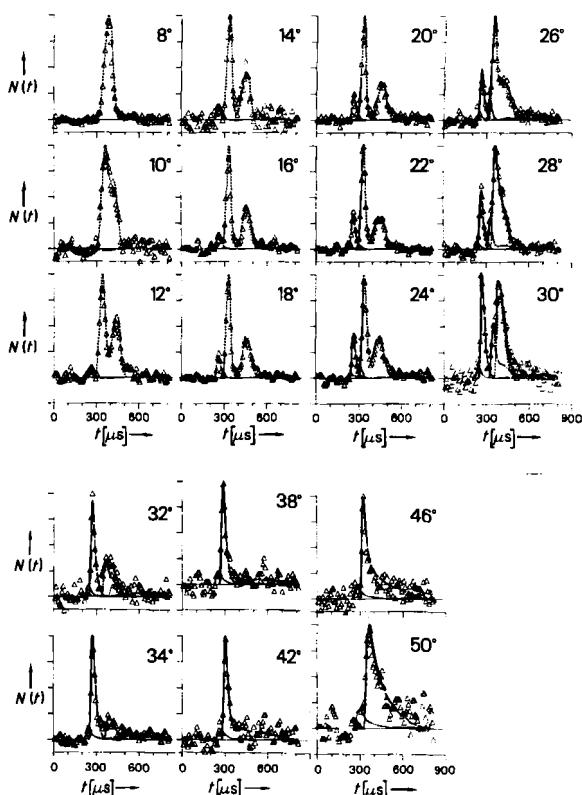


Abb. 4. Flugzeitspektren für  $\text{F}+\text{para-H}_2$ ,  $1.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ , in verschiedenen Raumrichtungen. Experimentelle Daten Δ; berechnete Verteilungen vgl. Legende zu Abb. 3.  $N(t)$  = Zahl der Teilchen in willkürlichen Einheiten.

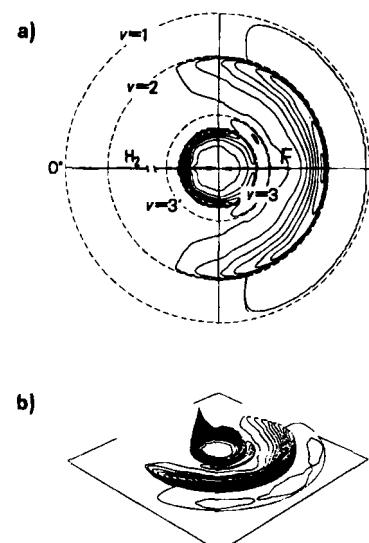


Abb. 5. a) Höhenlinienkarte der Geschwindigkeitsverteilung im Schwerpunkts-Koordinatensystem für  $\text{F}+\text{para-H}_2$ ,  $1.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; b) perspektivische Darstellung.

gen weist daher darauf hin, daß HF in dieser Reaktion vorwiegend durch resonante Streuung entsteht, während DF durch direkte Streuung gebildet wird. Wie aus Abbildung 6 ersichtlich, zeigt die bei einer Stoßenergie von  $1.98 \text{ kcal mol}^{-1}$  gemessene Winkelverteilung der HF-Moleküle tatsächlich, daß das stärkste Signal wie erwartet in der Vorwärtsrichtung liegt, in starkem Gegensatz zum Signal der DF-Moleküle, die durch direkte Streuung entstehen und daher vor allem in Rückwärtsrichtung streuen. Erneut wer-

den die vorwärtsgerichteten HF-Moleküle im Zustand mit  $v=3$  gefunden statt mit  $v=2$ , wie es die quantenmechanische Berechnung der Reaktion (b) ergab. Dieser Widerspruch beruht mit Sicherheit auf Unvollkommenheiten der Muckerman-V-Fläche. Die bei verschiedenen Stoßenergien für die Reaktionen von F mit  $H_2$ , HD und  $D_2$  erhaltenen schwingungszustandsspezifischen Winkelverteilungen bedeuten einen strengen Test für die immer besser werden den Potentialflächen, die mit quantenmechanischen ab-initio-Rechnungen erhalten werden.

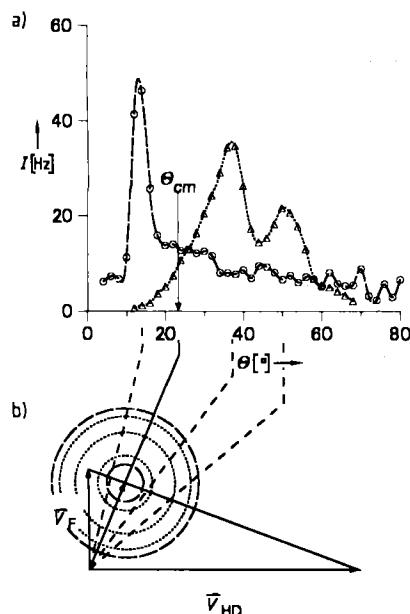


Abb. 6. a) Winkelverteilung im Labor-Koordinatensystem für  $F + HD$  bei einer Stoßenergie von  $1.98 \text{ kcal mol}^{-1}$  (—○— gebildetes HF, —△— gebildetes DF). b) Die entsprechenden HF- und DF-Newton-Kreise sind wie die Linien der Winkelverteilungen gezeichnet. Gezeigt werden die Kreise für HF mit  $v=3$  und  $v=2$ , ebenso wie die für DF mit  $v=4$ , 3 und 2.

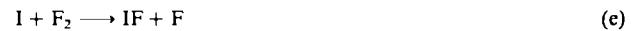
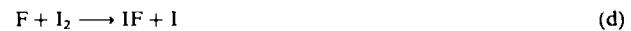
Es gibt keinen Zweifel daran, daß durch sinnvolle Vergleiche mit experimentellen Daten bessere und zuverlässigere quantenmechanische ab-initio-Berechnungsverfahren entstehen werden. In naher Zukunft werden mit ab-initio-Berechnungen von Potentialflächen und von Streuexperimenten für einfache reaktive Systeme wie  $F + H_2$  mit großer Wahrscheinlichkeit detailliertere und genauere Informationen über diese Systeme erhalten werden, als man sie im Laboratorium gewinnen kann. Das fruchtbare Wechselspiel von Theorie und Experiment wird sich dann auf kompliziertere Systeme ausweiten und die Chemie zu einer „exakteren“ Wissenschaft machen.

### Die Erforschung neuer Chemie unter Einzelstoßbedingungen

Es gibt viele geheimnisvolle Phänomene in der Natur, die sich bislang einer Erklärung entzogen haben. Das Rätselhafte beruht oft darauf, daß ein solches Phänomen nicht auf der Basis unseres etablierten Wissens oder des gesunden Menschenverstands verstanden werden kann.

Die Leichtigkeit, mit der  $F_2$  und  $I_2$  zu elektronisch angeregten IF-Molekülen reagieren, die dann durch Photoemission relaxieren, war noch vor gut einem Jahrzehnt uner-

klärlisch<sup>[20]</sup>. Von einer Molekül-Molekül-Reaktion wird im allgemeinen angenommen, daß sie eine hohe Energiebarriere aufweist, und die Vierzentrenreaktion zu zwei IF-Molekülen – entweder beide im Grundzustand oder eines in einem angeregten Zustand – ist ein symmetrieverbotener Prozeß. Nach dem in Lehrbüchern vorgeschlagenen Mechanismus dissoziieren entweder  $I_2$ - oder  $F_2$ -Moleküle in Atome, die dann die Radikalkettenreaktionen (d) und (e)



eingehen. Jedoch ist keine dieser Reaktionen exotherm genug, um elektronisch angeregtes IF zu produzieren.

Ein Hinweis darauf, daß in der Reaktion von  $F_2$  und  $I_2$  etwas Neues passiert, wurde bei einer Untersuchung der Reaktion (f) in gekreuzten Molekularstrahlen entdeckt<sup>[21]</sup>.



Als wir erkannt hatten, daß Reaktion (f) über einen langlebigen Komplex verläuft, begannen wir, die Stoßenergie zu erhöhen, um zu sehen, ob die Lebensdauer des  $CH_3IF$ -Komplexes so weit verkürzt werden könnte, daß sie mit seiner Rotationsperiode vergleichbar würde. Denn wenn wir die Lebensdauer des Stoßkomplexes über die Rotationsperiode als Uhr abschätzen könnten, wäre es möglich, die Stabilität dieser Zwischenstufe mit Hilfe statistischer Theorien für die unimolekulare Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante anzugeben. Bei höherer Stoßenergie zeigte die Winkelverteilung der bei  $m/z$  146 ( $IF^{\circ}$ ) aufgezeichneten Produkte eine eigenartige Struktur, die keinesfalls auf IF-Moleküle zurückzuführen sein konnte, die in der Reaktion  $F + CH_3I$  gebildet wurden. Später wurde gezeigt, daß die  $IF^{\circ}$ -Ionen für dieses Signal durch dissoziative Ionisierung von stabilem  $CH_3IF$ , das im Stoßvolumen der beiden Strahlen gebildet wird, entstehen.

Das stabile  $CH_3IF$  wurde tatsächlich durch die Reaktion von in unserem F-Atom-Strahl vorhandenem undissoziiertem  $F_2$  mit  $CH_3I$  gebildet [Gl. (g)]. Als Schwellenenergie  $E_0$



für diese Reaktion wurden  $11 \text{ kcal mol}^{-1}$  gefunden (Abb. 7). Die bei einer Stoßenergie von  $25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  gemessene Produkt-Winkelverteilung ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Dissoziationsenergie von  $F_2$  ist  $37 \text{ kcal mol}^{-1}$ , so daß

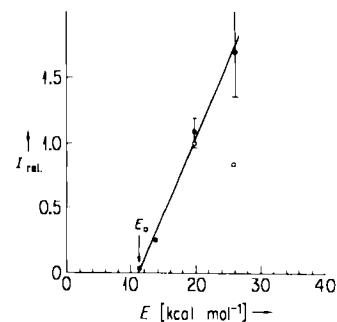


Abb. 7. Abhängigkeit der Bildung von  $CH_3IF$  in der Reaktion (g) von der kinetischen Energie der Reaktanten.  $I_{\text{rel}}$  = Anteil an  $CH_3IF$  in willkürlichen Einheiten.

die Dissoziationsenergie von  $\text{CH}_3\text{IF}$  in  $\text{CH}_3\text{I} + \text{F}$  bis zu 26 kcal  $\text{mol}^{-1}$  betragen kann (Abb. 9). Dies war mit Sicherheit ein völlig überraschendes und unerwartetes Ergebnis.

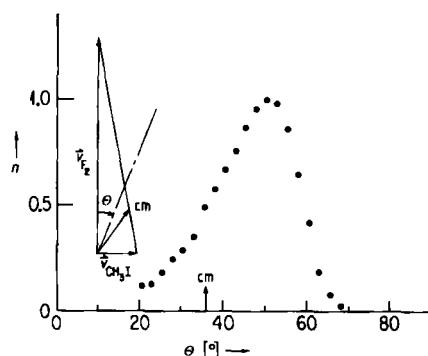


Abb. 8. Winkelverteilung von  $\text{CH}_3\text{IF}$  aus der Reaktion (g) bei einer Stoßenergie von 25.1 kcal  $\text{mol}^{-1}$  im Labor-Koordinatensystem.  $n$  = Teilchendichte.

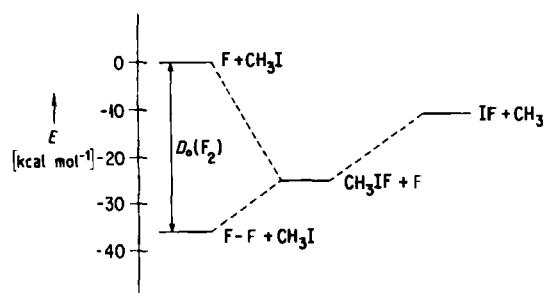
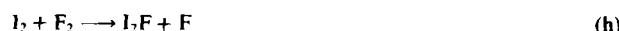
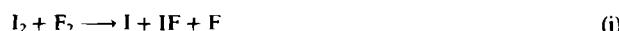


Abb. 9. Energiediagramm für die relative Energie von  $\text{CH}_3\text{IF}$  als Zwischenstufe in der Reaktion (f) und als Produkt der endothermen Reaktion (g).

In der Reaktion von  $\text{F}_2$  und  $\text{I}_2$  war es damit nicht überraschend, daß die Stabilität des  $\text{I}_2\text{F}$ -Radikals die Triebkraft für den Ablauf der Reaktion (h) ist. Was uns aber am



meisten erstaunte, war, daß Reaktion (h) eine Schwellenergie von nur 4 kcal  $\text{mol}^{-1}$  hatte und daß bei 7 kcal  $\text{mol}^{-1}$  Reaktion (i) beobachtet wurde<sup>[22]</sup>.  $\text{I}$  und  $\text{IF}$  werden



dabei höchstwahrscheinlich durch den Zerfall von schwangeregten  $\text{I}_2\text{F}$ -Radikalen aus Reaktion (h) gebildet. Später zeigte eine sorgfältige Untersuchung, daß die Schwellenenergie für die Erzeugung von elektronisch angeregtem Iodfluorid  $\text{IF}^*$  [Gl. (j)]<sup>[23]</sup> identisch ist mit der für



die Bildung von  $\text{I}_2\text{F} + \text{F}$  [Gl. (h)]. Allerdings ist die Bildung von  $\text{IF}^*$  sehr viel weniger ausgeprägt als die von  $\text{I}_2\text{F} + \text{F}$ . Anscheinend ist es ein zweiter Stoß zwischen dem sich entfernenden  $\text{F}$ -Atom und dem terminalen  $\text{I}$ -Atom in  $\text{I}_2\text{F}$ , bei dem  $\text{IF}^*$  entsteht. Ein relativ seltener, sequentieller Prozeß während eines Zweierstoßes zwischen  $\text{F}_2$  und  $\text{I}_2$  ist es also, der elektronisch angeregtes  $\text{IF}$  erzeugt, nicht die symmetrieverbotene Vierzentrenreaktion, in der zwei Bindungen simultan gebrochen und gebildet werden.

Die Tatsache, daß man kinetische Energie präzise vorgeben und empfindliche neue Radikale über endotherme Reaktionen erzeugen kann, ist sicherlich eine der größten Attraktionen von Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen. Die Stabilitäten einer Reihe von Radikalen, die eine  $\text{I}-\text{F}$ -Gruppe enthalten, z. B.  $\text{HIF}$ ,  $\text{ClIF}$  und  $\text{I}_2\text{F}$ , ließen sich erfolgreich untersuchen, indem der genau richtige Betrag an kinetischer Energie in potentielle Energie überführt wurde. Dies ist vergleichbar mit einer akrobatischen Vorstellung im Zirkus, in der ein Akrobater von einem Brett hochgeschleudert wird und sanft auf den Schultern eines zweiten Akrobaten landet, der seinerseits auf denen eines dritten steht, so daß eine instabile Dreierformation gebildet wird (Abb. 10).

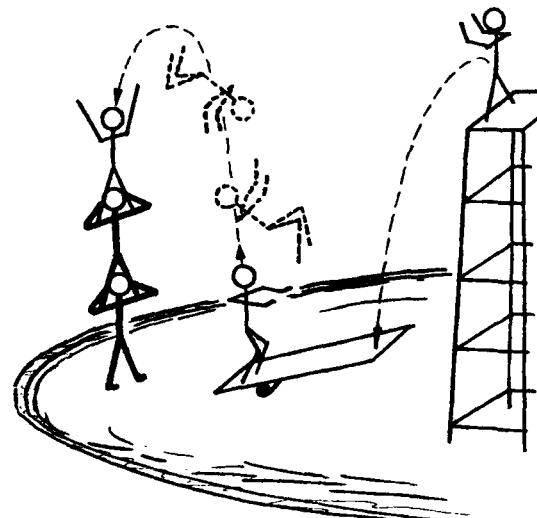


Abb. 10. Ein von einem Brett hochgeschleuderter Akrobater wandelt seine kinetische Energie bei der Bildung einer instabilen Dreierformation in potentielle Energie um. Viele instabile Radikale, die nicht direkt durch exotherme Reaktionen erzeugt werden können, wurden auf diese Art erhalten.

Die Entwicklung dotierter Überschallstrahlquellen war weitgehend Ursache dafür, daß Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen bei höheren Stoßenergien möglich wurden<sup>[24]</sup>. Wenn ein Gasgemisch mit einem genügend hohen Vordruck durch eine kleine Düse in eine Vakuumkammer expandiert wird, erhalten alle Moleküle unabhängig von ihrem Molekulargewicht dieselbe mittlere Endgeschwindigkeit. Infolgedessen wird die kinetische Energie der Moleküle im Strahl proportional zu ihrem Molekulargewicht sein. Für schwerere Atome oder Moleküle kann daher durch Dotierung eines sehr leichten Trägergases mit diesen Teilchen eine sehr hohe kinetische Energie erreicht werden.

Mit dieser aerodynamischen Beschleunigung schwererer Teilchen sind viele interessante Experimente in unserem Laboratorium ausgeführt worden. Bei der stoßinduzierten Dissoziation von Alkalimetallhalogeniden durch Edelgasatome<sup>[25]</sup> wurde durch Simulation der Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen der Produkte mit klassischen Trajektorienverfahren folgendes festgestellt: Bei den meisten dissoziativen Stößen bei Energien nahe der Dissoziationsenergie wird die Translationsenergie am effektivsten durch anfängliche Bindungskompression in nahezu colinearen Stößen in innere Energie umgewandelt. Die experimentell

bestimmte Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung von  $\text{Rb}^\ominus$  und  $\text{I}^\ominus$  aus der Reaktion (k) bei einer Stoßenergie von



5.97 eV zeigt Abbildung 11. Der umgewandelte Energiebetrag, ermittelt aus der Verteilung der Endtranslationsenergie der dissozierten Atome, ist in Einklang mit dem mit der Impulsnäherung abgeschätzten Impuls, der auf eines der Atome im zweiatomigen RbI übertragen wird.

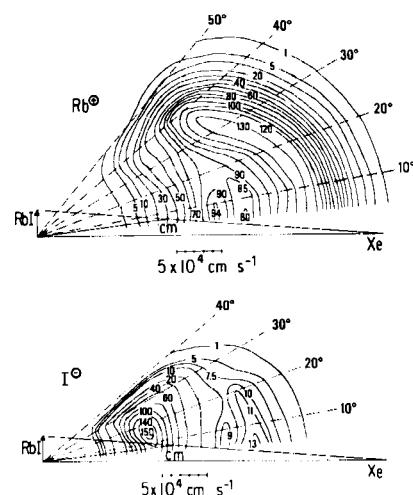


Abb. 11. Kartesische Höhenlinienkarte der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen von  $\text{Rb}^\ominus$  und  $\text{I}^\ominus$  aus dissoziativen Stößen von  $\text{Xe} + \text{RbI}$  bei einer wahrscheinlichsten relativen Stoßenergie von 5.97 eV.

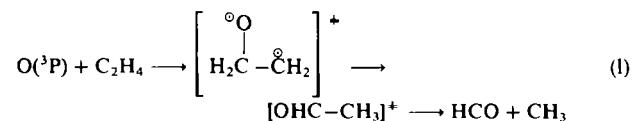
In kürzlich vorgenommenen Untersuchungen deutlich endothermer Reaktionen von Br-Atomen mit *ortho*-, *meta*- und *para*-Chlortoluol wurde ein Strahl energiereicher Br-Atome benutzt, um die Reaktivität und Dynamik des Ersatzes von Cl-Atomen durch Br-Atome zu untersuchen<sup>[26]</sup>. Von den Zwischenstufen dieser Reaktionen wird erwartet, daß ihre Potentialmulden viel flacher sind als die Endothermizität der Reaktionen. Aus Messungen sowohl der Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts von der Translationsenergie als auch der Translationsenergieverteilung der Produkte ergab sich, daß das Ausmaß der Energieumverteilung zwischen verschiedenen Schwingungsfreiheitsgraden ziemlich begrenzt ist. Während *ortho*- und *para*-Chlortoluol leicht reagieren, wurde bei *meta*-Chlortoluol keine Substitution gefunden; dies weist darauf hin, daß die Elektronendichtevertteilung im Benzolring die Reaktivität stark beeinflußt, obwohl dynamische Faktoren in endothermen Substitutionsreaktionen als wichtiger erachtet werden.

### Aufklärung von Reaktionsmechanismen aus den Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen der Produkte

In chemischen Elementarreaktionen, an denen komplizierte vielatomige Moleküle beteiligt sind, ist die Aufklärung des Reaktionsmechanismus häufig die wichtigste Aufgabe. Ohne zuverlässige Identifizierung der Primärprodukte ist es nicht möglich, die Reaktionsdynamik sinnvoll zu diskutieren. Bei höherer Konzentration der Reaktanten wird die Identifizierung der Primärprodukte häufig durch

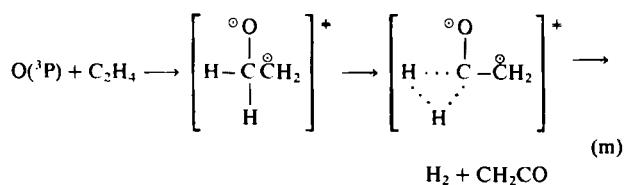
deren schnelle Folgereaktionen erschwert. Kürzlich haben Verbesserungen bei den Nachweismethoden und zeitaufgelöste Laserverfahren Einzelstoßexperimente selbst in dichterem Medium möglich werden lassen, so daß auch dort jetzt Komplikationen durch sekundäre Stöße vermieden werden können. Die zuverlässige Identifizierung von intern angeregten vielatomigen Radikalen, die unter Einzelstoßbedingungen gebildet wurden, ist aber noch immer sehr schwierig. Spektroskopische Techniken, die so wirksam für den zustandsspezifischen Nachweis von Atomen und zweiatomigen Molekülen sind, erweisen sich als wenig nützlich, entweder weil die spektroskopischen Informationen fehlen oder einfach, weil eine riesige Anzahl von Zuständen betroffen ist. Die allgemeiner anwendbare Massenspektrometrie, die wesentlich auf „Fingerabdrücke“ der Fragmentionen für die eindeutige Identifizierung angewiesen ist, leidet darunter, daß die Fragmentierungsmuster schwingungsangeregter vielatomiger Radikale bei Elektronenstoßionisation nicht bekannt sind. Dieses Problem wiegt besonders schwer, weil viele Radikale keine Mutterionen liefern. Selbst wenn die Produkte stabile Moleküle sind, kann der Wechsel im Fragmentierungsmuster mit wachsender innerer Energie so drastisch sein, daß unrichtige Schlüsse gezogen werden. So liefern zum Beispiel bei Zimmertemperatur sowohl Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) als auch Acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) bei Elektronenstoßionisation die Molekülionen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^\ominus$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CHO}^\ominus$  als Hauptionen. Da jedoch beide Ionen eine sehr schwache Bindung enthalten und die meiste Schwingungsenergie im Ionisierungsprozeß erhalten bleibt, werden bei der Ionisation hoch schwingungsangeregter  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - oder  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Moleküle, selbst wenn primär Mutterionen gebildet werden, diese durch Freisetzung eines H-Atoms weiter zu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CO}^\ominus$  dissoziieren<sup>[27]</sup>.

Die durch die Fragmentierung von Primärprodukten während des Ionisierungsprozesses verursachten Schwierigkeiten bei der Produktidentifizierung können überwunden werden, wenn die Produkt-Winkel- und -Geschwindigkeitsverteilungen in einem hochauflösenden Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen sorgfältig gemessen werden. Die Reaktion von  $\text{O}(\text{P}^3)$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  unter Einzelstoßbedingungen erzeugt in dem zum Nachweis der Produkte verwendeten Massenspektrometer Signale bei  $m/z$  43, 42, 29, 27 und 15. Die Tatsache, daß  $m/z$  15 ( $\text{CH}_3^\ominus$ ) und 29 ( $\text{HCO}^\ominus$ ) die intensivsten Signale sind, deutet auf die Bildung von  $\text{CH}_3 + \text{HCO}$  als dominierenden Reaktionskanal hin. Diese Schlußfolgerung ist in Einklang mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen der Reaktion von  $\text{O}(\text{P}^3)$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  von *Cvetanovic*<sup>[28]</sup>, *Pruss* et al.<sup>[29]</sup> und *Blumberg* et al.<sup>[30]</sup>. Die Endprodukte eines Experiments im Strömungssystem wurden durch Photoionisationsnachweis der Produkte mit Wasserstoff-Lyman- $\alpha$ -Strahlung (10.2 eV) und Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie analysiert, und es wurde gefolgt, daß gemäß Gleichung (l)



durch 1,2-Wanderung eines H-Atoms und anschließende C-C-Bindungsspaltung gebildetes  $\text{HCO} + \text{CH}_3$  90% der

Produkte ausmacht. Die verbleibenden 10% sind Keten, das durch Dreizentren-Eliminierung eines H<sub>2</sub>-Moleküls aus der Zwischenstufe entsteht [Gl. (m)].



Die Messung der Produkt-Winkelverteilungen in einem Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen<sup>[31]</sup> (Abb. 12)

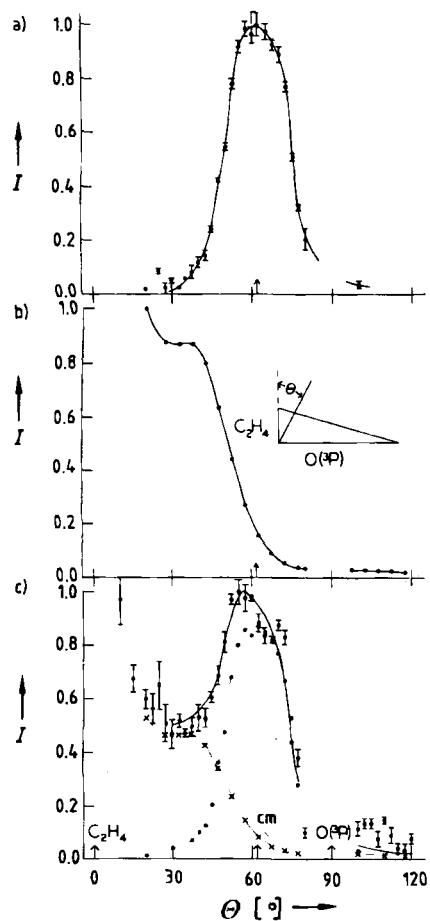
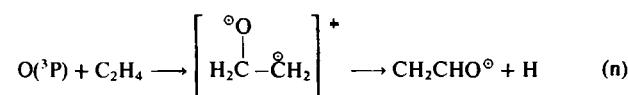


Abb. 12. Winkelverteilungen aus der Reaktion O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei einer Stoßenergie von 10.7 kcal mol<sup>-1</sup> im Labor-Koordinatensystem. a) Das Produkt CH<sub>2</sub>CHO, aufgezeichnet bei *m/z* 42 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>). b) Elastische Streuung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, aufgezeichnet bei *m/z* 27 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>0</sup>). c) CH<sub>3</sub><sup>0</sup> (*m/z* 15, ●) und seine Abstammung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (x) und CH<sub>2</sub>CHO (○).

ergab deutliche Hinweise darauf, daß die in den Gleichungen (l) und (m) veranschaulichten Schlüsse nicht ganz richtig waren. Die Tatsache, daß das intensive *m/z*-42-Signal und das schwache *m/z*-43-Signal (nicht gezeigt) die gleiche Winkelverteilung aufweisen, deutet darauf hin, daß eine Substitutionsreaktion zu Vinyloxyradikalen gemäß (n) ab-



läuft. Das *m/z*-42-Signal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) resultiert aus der dissoziativen Ionisation des Produkts CH<sub>2</sub>CHO und nicht aus

der Bildung von CH<sub>2</sub>CO und H<sub>2</sub> gemäß (m). Von dieser Bildung von CH<sub>2</sub>CO über die Dreizentren-Eliminierung eines H<sub>2</sub>-Moleküls wird erwartet, daß sie einen größeren Betrag an Rückstoßenergie freisetzt. Die Tatsache, daß sich CH<sub>2</sub>CO von H<sub>2</sub> trennt und nicht ein einzelnes H-Atom ausgestoßen wird, würde bewirken, daß die Winkelverteilung von CH<sub>2</sub>CO im Labor-Koordinatensystem viel breiter wäre als die von CH<sub>2</sub>CHO. Die Winkelverteilung des Fragments mit *m/z* 15 (CH<sub>3</sub><sup>0</sup>) zeigt klar, daß CH<sub>3</sub><sup>0</sup>-Ionen nicht nur aus den Reaktionsprodukten, sondern auch bei der Ionisierung elastisch gestreuter C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Moleküle entstehen. Die Winkelverteilung von gestreutem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> kann eindeutig bei *m/z* 27 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>0</sup>) gemessen werden. Zieht man den Beitrag durch elastisch gestreutes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> von der Winkelverteilung bei *m/z* 15 ab, ist die restliche Winkelverteilung von reaktiv gestreutem CH<sub>3</sub><sup>0</sup> eindeutig identisch mit den bei *m/z* 43 und 42 gemessenen Winkelverteilungen. Anscheinend sind die meisten der CH<sub>3</sub><sup>0</sup>-Ionen aus der reaktiven Streuung ebenfalls Tochterionen von Vinyloxyradikalen CH<sub>2</sub>CHO. Wenn der Reaktionskanal zu CH<sub>3</sub><sup>0</sup> + HCO dominieren würde, wäre die Winkelverteilung von CH<sub>3</sub><sup>0</sup> viel breiter. Ohne Messung der Produkt-Winkel- oder -Geschwindigkeitsverteilungen, die die Zusammenhänge zwischen Mutter- und Tochterionen enthüllen, hätte man nicht erwartet, daß die einfache Substitution (n) tatsächlich der wahrscheinlichste Reaktionskanal ist.

Dies war sicherlich eine Entdeckung, die Reaktionskinetiker erschütterte, da der Reaktionsmechanismus von Gleichung (l) als gut gesichert angesehen wurde. Die wichtige Rolle, die der Reaktionskanal zu CH<sub>2</sub>CHO + H spielt, war nie vermutet worden. Mehrere Untersuchungen mit verschiedenen zeitaufgelösten spektroskopischen Verfahren<sup>[32-36]</sup> in dichterem Medium haben die von den Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen aufgezeigte Hauptrolle des Reaktionskanals der H-Substitution bestätigt. Es waren dies keine exakten Einzelstoßexperimente, doch zeigten sie alle, daß über den Reaktionskanal zu CH<sub>2</sub>CHO + H wenigstens die Hälfte der Produkte der Reaktion von O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> entsteht.

Für die Reaktion von O-Atomen mit Benzol ist die Situation sehr ähnlich<sup>[37]</sup>. Aus früheren massenspektrometrischen Untersuchungen der unter Einzelstoßbedingungen gebildeten Reaktionsprodukte wurde geschlossen, daß neben der Bildung eines stabilen Additionsprodukts die zu C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> führende Eliminierung von CO aus der Zwischenstufe ein anderer Hauptkanal der Reaktion ist. Der Mechanismus mit CO-Eliminierung basierte vor allem auf der Beobachtung, daß *m/z* 66 und 65 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>0</sup> bzw. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) die intensivsten Signale sind. Die Winkelverteilungen der bei *m/z* 66 und 65 aufgezeichneten Produkte aus einem Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen sind jedoch deutlich verschieden voneinander, ähneln aber den bei *m/z* 94 bzw. 93 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH<sup>0</sup> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>) aufgezeichneten sehr. Anscheinend stammen die beobachteten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ionen nicht von neutralem C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, sondern sind Tochterionen des Phenoxylradikals C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O. Die Tatsache, daß die sehr schwachen Signale bei *m/z* 94 und 93 verschiedene Winkelverteilungen haben, die auch in den in Abbildung 13 gezeigten Winkelverteilungen der Signale bei *m/z* 66 bzw. 65 zum Ausdruck kommen, ist ein überzeugender Hinweis darauf, daß das *m/z*-93-Signal (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>) nicht ausschließlich auf der dissoziativen Ionisierung des Additionsprodukts

$C_6H_5OH$  beruht. Es ist die Substitutionsreaktion, in der ein O-Atom ein H-Atom im Benzolmolekül ersetzt, die bewirkt, daß die Winkelverteilung des Phenoxyproduktes  $C_6H_5O$  breiter ist als die des Addukts  $C_6H_5OH$ . Der Benzolring scheint sich nach dem primären Angriff eines O-Atoms nicht zu öffnen. Vielmehr scheint der Zerfall des Phenoxyradikals der wichtige Ringöffnungsschritt zu sein.

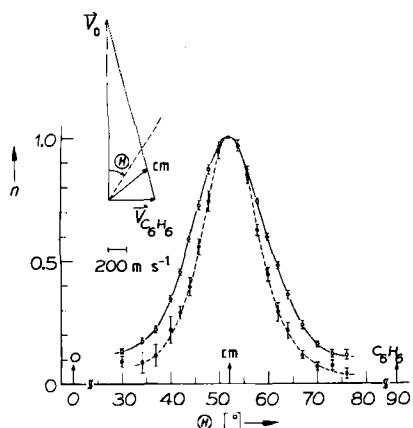


Abb. 13. Winkelverteilungen aus der Reaktion  $O(^3P) + C_6H_6$  bei einer Stoßenergie von  $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Labor-Koordinatensystem. Die primär gebildeten Reaktionsprodukte sind  $C_6H_5O$  und  $C_6H_5OH$ , die anschließend durch Elektronenstoßionisation zu  $C_6H_5^{\bullet}$  ( $m/z$  65, O) bzw.  $C_6H_6^{\bullet}$  ( $m/z$  66, ●) fragmientieren.

Untersuchungen der Reaktion von O-Atomen mit einer Reihe von halogenierten Benzolen<sup>[38]</sup> in gekreuzten Strahlen zeigen in der Tat, daß sehr hoch schwingungsangeregte Phenoxyradikale, die durch den Ersatz von Br- oder I-Atomen in Brom- bzw. Iodbenzol durch O-Atome erzeugt werden, unter Eliminierung von CO zerfallen.

Die Tatsache, daß jedes Produkt in einem Experiment mit gekreuzten Molekularstrahlen eine eindeutige Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung hat, die Notwendigkeit einer konstanten Gesamtmasse in einer chemischen Reaktion sowie die Tatsache, daß wegen der Impulserhaltung für ein Produktpaar aus einem gegebenen Reaktionskanal das Verhältnis der Rückstoßgeschwindigkeiten im Schwerpunktssystem umgekehrt proportional zum Massenverhältnis der Produkte ist, sind drei der Hauptgründe, weshalb Messungen von Produkt-Winkel- und -Geschwindigkeitsverteilungen für die positive Identifizierung von Reaktionsprodukten so nützlich sind. Dies gilt selbst in den Fällen, in denen keines der Produkte beim massenspektrometrischen Nachweis Mutterionen liefert<sup>[9]</sup>. Tatsächlich gibt es keine andere allgemein anwendbare Methode, die für die Aufklärung von Mechanismen komplizierter Gasphasenreaktionen und die Erarbeitung von Informationen über deren Energetik und Dynamik besser geeignet ist.

## Molekularstrahluntersuchungen photochemischer Prozesse

Für Untersuchungen der Dynamik chemischer Reaktionen sind Laser zunehmend wichtiger geworden. Sie werden nicht nur extensiv für die Präparation von Reaktanten und den quantenzustandsspezifischen Nachweis von Produkten genutzt, sondern sie sind auch unersetzlich gewor-

den für die Untersuchung der Dynamik und des Mechanismus photochemischer Prozesse.

Eine der interessanteren Anwendungen von Lasern in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen ist die Steuerung der Ausrichtung und Orientierung von elektronisch angeregten Orbitalen vor einem reaktiven Stoß. Beispielsweise können in der Reaktion von Na mit  $O_2$ <sup>[39, 40]</sup> durch Verwendung von linear polarisiertem Farbstofflaserlicht, mit dem Na-Atome sequentiell aus dem 3S- in den 3P- und weiter in den 4D-Zustand angeregt werden, die elektronisch angeregten 4d-Orbitale entlang der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldvektors der Laserstrahlung ausgerichtet werden. Damit kann der Einfluß der Ausrichtung der angeregten Orbitale auf die chemische Reaktivität durch einfache Rotation der Polarisierung des Laserlichts gegenüber dem Relativgeschwindigkeitsvektor im Detail untersucht werden.

Für viele Atom-Molekül-Reaktionen, die direkt verlaufen, ohne einen langlebigen Komplex zu bilden, z. B. die Reaktionen  $K + CH_3I$ ,  $F + H_2$  oder  $D_2$  sowie  $Na(4D) + O_2$ , kann die Abhängigkeit der chemischen Reaktivität von der molekularen Orientierung aus Messungen der Produkt-Winkelverteilungen erhalten werden. Bei symmetrischen Kreiselmolekülen kann die molekulare Orientierung im Labor-Koordinatensystem gesteuert werden, und sorgfältige Untersuchungen der Orientierungsabhängigkeit der chemischen Reaktivität wurden für viele Systeme ausgeführt. Die Kombination von laserinduzierter Ausrichtung angeregter Atomorbitale mit Messungen der Produkt-Winkelverteilungen ermöglicht es erstmals, die Korrelation zwischen der Ausrichtung angeregter Orbitale des Atoms und der Orientierung des Moleküls in einem reaktiven Stoß zwischen Atom und Molekül detailliert experimentell zu untersuchen.

Die experimentelle Anordnung für die reaktive Streuung von elektronisch angeregten Na-Atomen mit einfachen Molekülen ist schematisch in Abbildung 14 gezeigt. Da die Strahlungslebensdauer von elektronisch angeregten Na-Atomen kurz ist, muß die Anregung und Ausrichtung in der Schnittregion der beiden Strahlen erfolgen.

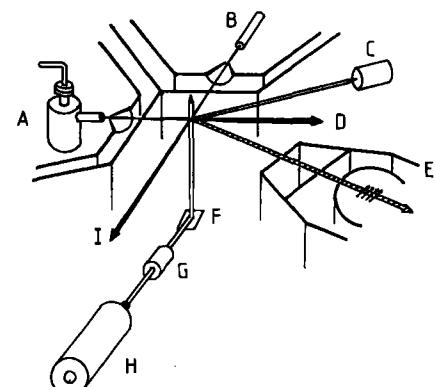


Abb. 14. Querschnitt durch die Apparatur zur Untersuchung der reaktiven Streuung von elektronisch angeregten Na-Atomen mit verschiedenen Molekülen. A = Na-Quelle, B = Molekül-Quelle (z. B.  $HCl$ ), C = Fluoreszenzmonitor, D = Na-Strahl, E = Massenspektrometer (drehbar), F = Spiegel, G = Rotator zur Veränderung der Polarisationsebene, H = Farbstofflaser, I = Molekülstrahl.

Die Reaktion (o) von Na-Atomen im Grundzustand mit  $O_2$  ist deutlich endotherm. Selbst wenn Na in den 3P-Zu-



stand angeregt wird, ist die Reaktion noch immer leicht endotherm, und es wurde in unseren kürzlich durchgeführten Experimenten nicht gefunden, daß überschüssige Translationsenergie in den Reaktanten die NaO-Bildung fördert. Weitere Anregung von Na aus dem 3P- in den 4D- oder 5S-Zustand – die dazu erforderlichen Anregungsenergien sind vergleichbar – macht die NaO-Bildung stark exotherm, aber nur Na(4D) reagiert mit O<sub>2</sub>, und auch dann nur bei Stoßenergien über 18 kcal mol<sup>-1</sup>. Das Produkt NaO ist relativ zum Na-Atom-Strahl deutlich nach rückwärts gerichtet. Wie in der reaktiven Streuung von F + D<sub>2</sub> [Gl. (a)] bei niedriger Energie müssen das Na(4D)-Atom und die beiden O-Atome colinear angeordnet sein, damit eine chemische Reaktion ablaufen kann. Solch eine eng begrenzte Eintrittskanal-Konfiguration mit einer hohen Schwellenenergie für die Reaktion Na(4D) + O<sub>2</sub> und der Befund, daß Na(5S) nicht reagiert, sind recht erstaunlich für ein System, in dem zu erwarten ist, daß bereits bei einem relativ großen Abstand Elektronen von Na auf O<sub>2</sub> übertragen werden.

Der durch sequentielle Anregung mit linear polarisiertem Laserlicht erhaltene 4D-Zustand von Na hat eine Elektronendichtevertteilung ähnlich der im d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital des H-Atoms (die Polarisationsrichtung wird als z-Achse genommen). Untersuchungen ergaben, daß bei der Rotation dieses angeregten 4d-Orbitals gegenüber dem Relativgeschwindigkeitsvektor die Reaktivität stark variiert. Das Signal des reaktiv gestreuten Produkts erreicht ein Maximum, wenn sich das d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital dem O<sub>2</sub>-Molekül senkrecht zum Relativgeschwindigkeitsvektor nähert (Abb. 15). Die Polarisationsabhängigkeit der bei verschiedenen Streuwinkeln auftretenden Produkte reflektiert die starke Bevorzugung einer Ausrichtung des 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals senkrecht zur O<sub>2</sub>-Molekülachse (Abb. 15b).

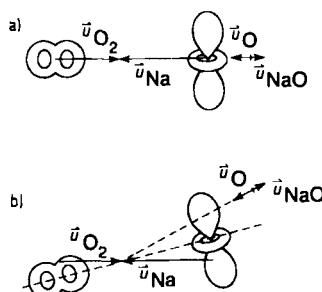


Abb. 15. Aus Messungen der Abhängigkeit des Signals für das reaktiv gestreute Produkt von der Polarisationsrichtung des Laserlichts bei verschiedenen Streuwinkeln wurde die für die Reaktion Na + O<sub>2</sub> notwendige geometrische Anordnung als colineare Zwischenstufe Na-O-O bestimmt (a), so daß bei wachsendem Stoßparameter die Na-O-O-Achse bezüglich des Relativgeschwindigkeitsvektors geneigt werden muß. Das Na-4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital bleibt senkrecht zur Na-O-O-Achse (b).

Diese experimentellen Beobachtungen widersprechen den Erwartungen auf der Grundlage einfacher theoretischer Betrachtungen. Da O<sub>2</sub> eine endliche Elektronenaffinität hat, sollten sich die Na(4D)-O<sub>2</sub>-Potentialfläche und die Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>0</sup>-Potentialfläche bei einem relativ großen Kernabstand kreuzen, und der Elektronentransfer über eine große Entfernung von Na(4D) auf O<sub>2</sub> unter Bildung einer Zwischenstufe Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>0</sup> sollte eine wichtige Rolle spielen. Wenn aus diesem chemisch aktivierten Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>0</sup>-Komplex tatsächlich ionisches NaO gebildet würde, so sollte die Re-

aktion mit einem großen Querschnitt bei niedrigen Stoßenergien ablaufen. Auch sollte, da die stabilste Struktur für Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>0</sup> ein gleichseitiges Dreieck ist, die Winkelverteilung des Produkts NaO entweder vorwärts gerichtet sein oder eine Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie aufweisen.

Offenbar ist dieser Elektronentransfer über eine große Entfernung trotz seiner Bedeutung nicht der Mechanismus, nach dem NaO gebildet wird; er führt vermutlich nur zum Löschen des elektronisch angeregten Na(4D) durch einen inelastischen Streuprozess. Es scheint, daß nur bei den colinearen Stößen, bei denen das 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital von Na(4D) senkrecht zur Molekülachse orientiert ist, der Elektronentransfer über eine große Entfernung effektiv vermieden werden kann. Aus dieser Anordnung und bei genügender Energie können dann Na und O<sub>2</sub> der Potentialfläche des kovalenten Systems bis zu einem sehr kurzen Na-O-Abstand folgen. Dort wird das Elektron von Na(4D) in ein elektronisch angeregtes Orbital von O<sub>2</sub> übertragen, und der so gebildete Komplex zerfällt anschließend in Na<sup>+</sup>-O<sub>2</sub><sup>0</sup> und O.

Die Reaktion Na(4D) + NO<sub>2</sub> [Gl. (p)] ist deutlich exothermer, doch zeigt sie viele Merkmale, die den in der Re-



aktion Na(4D) + O<sub>2</sub> gefundenen gleichen<sup>[41]</sup>: Die für die NaO-Bildung erforderliche hohe Translationsenergie (> 18 kcal mol<sup>-1</sup>) deutet darauf hin, daß auch hier der Eingangskanal sehr eng ist und wahrscheinlich entlang einer N-O-Bindung verläuft. Wenn sich ein Na(4D)-Atom einem NO<sub>2</sub>-Molekül mit hoher Translationsenergie entlang der N-O-Bindung nähern muß, damit eine chemische Reaktion eintritt, wird der Drehimpuls zwischen Na(4D) und NO<sub>2</sub> den molekularen Drehimpuls von NO<sub>2</sub> überkompensieren. Die coplanare Streuung wird dominieren, und die NaO-Produktmoleküle werden in der NO<sub>2</sub>-Ebene gestreut werden, in der auch der Relativgeschwindigkeitsvektor liegt. Mit anderen Worten, wenn Na(4D) sich einem NO<sub>2</sub>-Molekül entlang der N-O-Bindung nähert, werden alle Kräfte zwischen den wechselwirkenden Atomen in der NO<sub>2</sub>-Ebene liegen, und NaO wird nur in dieser Ebene gestreut werden. Der Detektor, der in der Ebene der Na- und NO<sub>2</sub>-Strahlen rotiert, kann daher nur NaO-Moleküle nachweisen, die von den NO<sub>2</sub>-Molekülen stammen, die im Augenblick der Reaktion in dieser Ebene lagen. Anders als bei der colinearen Annäherung von Na an O<sub>2</sub> gibt es, wenn Na sich einem NO<sub>2</sub>-Molekül entlang der O-N-Achse nähert, keine Zylindersymmetrie um die Na-O-Achse. Daher wird die Reaktion nicht nur von der Ausrichtung des 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals in der durch die Strahlen und den Detektor definierten Ebene abhängen, sondern auch von der Orientierung dieses Orbitals zum Relativgeschwindigkeitsvektor. Genau das haben wir im Laboratorium beobachtet. Die Reaktivität von Na(4D) + NO<sub>2</sub> als Funktion der Ausrichtung des 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals relativ zum NO<sub>2</sub>-Molekül ist in Abbildung 16 gezeigt. Am stärksten bevorzugt ist die Annäherung des 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals senkrecht zur O-N-Achse und in der NO<sub>2</sub>-Ebene liegend. Sobald das 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital in der NO<sub>2</sub>-Ebene gedreht wird, so daß es colinear zur O-N-Achse wird, vermindert sich die Reaktivität. Wenn das 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital ausgehend von dieser colinea-

ren Anordnung aus der  $\text{NO}_2$ -Ebene gedreht wird, nimmt die Reaktivität weiter ab und erreicht ein Minimum, sobald das Orbital senkrecht zur  $\text{NO}_2$ -Ebene steht.

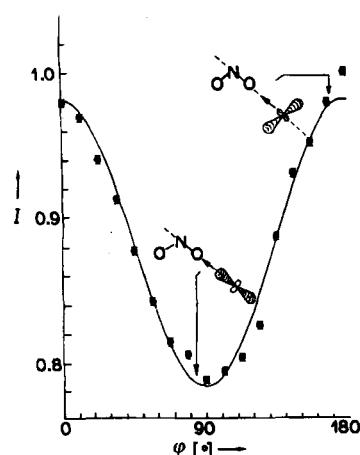


Abb. 16. Abhängigkeit des  $\text{NaO}$ -Signals  $I$  aus der Reaktion (p) vom Polarisationswinkel  $\varphi$ . Wenn das  $\text{Na}-4d_{z^2}$ -Orbital in der Ebene der beiden Strahlen und des Detektors gedreht wurde, erreichte das Signal ein Maximum, sobald das Orbital senkrecht zum Relativgeschwindigkeitsvektor stand, und ein Minimum, wenn es parallel dazu war.

Die Reaktion von Na-Atomen im Grundzustand mit  $\text{HCl}$  ist mit  $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotherm. Abbildung 17 zeigt die Winkelverteilungen des Produkts  $\text{NaCl}$  für  $\text{Na}(3S)$ ,

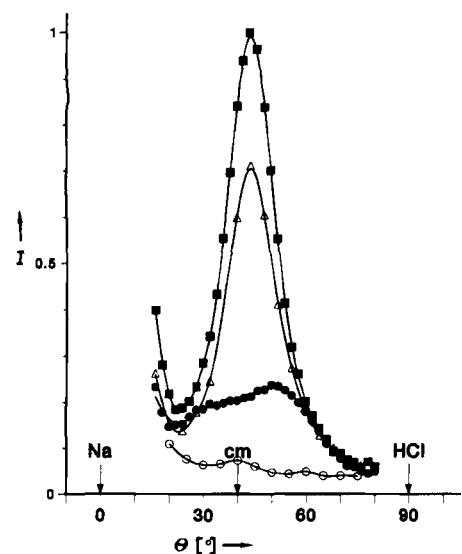


Abb. 17. NaCl-Winkelverteilungen aus den Reaktionen von  $\text{Na}(3S)$  (○),  $\text{Na}(3P)$  (●),  $\text{Na}(4D)$  (■) und  $\text{Na}(5S)$  (△) mit  $\text{HCl}$  bei einer mittleren Stoßenergie von  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Labor-Koordinatensystem.

$\text{Na}(3P)$ ,  $\text{Na}(4D)$  und  $\text{Na}(5S)$  bei einer mittleren Stoßenergie von  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Diese Winkelverteilungen wurden bei  $m/z 23$  gemessen, weil das meiste  $\text{NaCl}$  bei der Elektronenstoßionisation  $\text{Na}^+$ -Fragmente ergibt. Das ansteigende Signal bei kleinen Winkeln beruht auf elastisch gestreuten Na-Atomen. Der reaktive Querschnitt wird mit wachsender elektronischer Energie größer. Bei der verwendeten Stoßenergie reagieren  $\text{Na}(3S)$ -Grundzustandsatome, da diejenigen Moleküle in jedem Strahl, deren Geschwindigkeit sich im oberen Bereich der Geschwindigkeitsverteilung bewegt, gerade eben die Endothermizität der Reak-

tion überwinden. Bei der Reaktion von  $\text{Na}(3P)$ -Atomen werden  $\text{NaCl}$ -Moleküle im gesamten bei Berücksichtigung der Impuls- und Gesamtenergieerhaltung des Systems möglichen Labor-Winkelbereich beobachtet. Dies impliziert breit gestreute Produkt-Translationsenergien, ein Schluß, der durch Messungen der Produktgeschwindigkeiten gestützt wird. Für die Reaktionen von  $\text{Na}(4D)$ - und  $\text{Na}(5S)$ -Atomen trifft dies nicht zu. Hier werden die  $\text{NaCl}$ -Moleküle über einen engeren Winkelbereich gestreut. Dies weist trotz einer um  $2 \text{ eV}$  größeren Überschußenergie auf eine geringere Translationsenergie hin. Abbildung 18, in der die Winkelverteilungen für die Reaktionen von  $\text{Na}(3P)$  und  $\text{Na}(4D)$  aus Abbildung 17 normiert wurden, illustriert diesen Unterschied deutlicher.

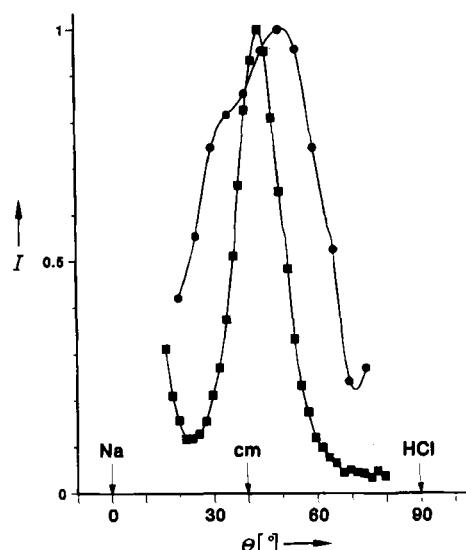


Abb. 18. NaCl-Winkelverteilungen für die Reaktionen von  $\text{Na}(3P)$  (●) und  $\text{Na}(4D)$  (■) mit  $\text{HCl}$  nach Abbildung 17 mit normierten Signalintensitäten. Damit können die Breiten der Winkelverteilungen besser verglichen werden.

Diese interessanten Ergebnisse können durch die Annahme eines Elektronentransfers gefolgt von einer Abstoßung des H-Atoms und des Produkts  $\text{NaCl}$  erklärt werden. Es ist bekannt, daß  $\text{HCl}$  durch langsame Elektronen dissoziiert wird und eine *negative* vertikale Elektronenaffinität von ca.  $1 \text{ eV}$  hat. Im Fall der  $\text{Na}(3P)$ -Atome wird dieser Elektronentransfer bei  $3.5 \text{ \AA}$  energetisch möglich. Dies ist bemerkenswerterweise das Maximum der Elektronendichte im  $\text{Na}-3p$ -Orbital. Was das sich entfernende H-Atom spürt, ist die Abstoßung durch das Cl-Atom des voll ausgebildeten closed-shell-Moleküls  $\text{NaCl}$ , so daß das H-Atom einen beträchtlichen Impuls erfährt. Im Fall der  $\text{Na}(4D)$ -Atome kreuzen sich die Potentialkurven für neutrale und ionische Spezies (der Anfangspunkt des Elektronentransfers) weiter außerhalb bei  $7.7 \text{ \AA}$ . Daher wird ein Elektron übertragen,  $\text{HCl}^\ominus$  dissoziiert, das H-Atom entfernt sich, und die Ionen  $\text{Na}^\oplus$  und  $\text{Cl}^\ominus$  ziehen sich an. Das hochschwingungsangeregte  $\text{NaCl}$  kann nichts von seiner Energie abgeben, da das H-Atom bereits verschwunden ist. Das H-Atom hat nur die Abstoßung des locker gebundenen oder hochschwingungsangeregten  $\text{NaCl}$  gespürt. Diese Interpretation folgt aus den Ergebnissen von Polarisationsmessungen: Die bevorzugte Ausrichtung des  $\text{Na}(4d)$ -Orbitals für ein Produkt-Signal bei jedem beliebigen Detektor-

winkel im Labor-Koordinatensystem ist diejenige entlang des Relativgeschwindigkeitsvektors des Systems. Dem entspricht, daß das 4d-Orbital auf das HCl-Molekül weist, da bei großen Abständen der Relativgeschwindigkeitsvektor im Labor-Koordinatensystem von Na zu HCl zeigt.

Solch eine detaillierte Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktivität von der Orbitalausrichtung und der Molekülorientierung ist nur durch Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen in Kombination mit der Anregung der Moleküle durch Laserlicht möglich.

## Schlußbemerkungen

Die experimentelle Untersuchung chemischer Elementarreaktionen befindet sich zur Zeit in einer sehr interessanten Phase. Die Weiterentwicklung moderner mikroskopischer experimenteller Methoden, insbesondere die Technik mit gekreuzten Molekularstrahlen und die Lasertechnik, ermöglicht eine sehr eingehende Erforschung von Dynamik und Mechanismus wichtiger chemischer Elementarreaktionen. Immer detailliertere und zuverlässigere Kenntnisse über Elementarreaktionen werden uns in die Lage versetzen, viele zeitabhängige makroskopische chemische Prozesse, die in der Natur oder für die menschliche Gesellschaft wichtig sind, besser verstehen, vorhersagen und steuern zu können.

Darüber hinaus sind durch kürzlich erzielte Verbesserungen in der Genauigkeit theoretischer Vorhersagen, die auf aufwendigen quantenmechanischen ab-initio-Rechnungen beruhen, sinnvolle Vergleiche zwischen theoretischen und experimentellen Befunden möglich geworden. Es gibt keinen Zweifel daran, daß in den verbleibenden Jahren des 20. Jahrhunderts die experimentelle Untersuchung der Dynamik und des Mechanismus chemischer Elementarreaktionen eine sehr wichtige Rolle bei den Bemühungen spielen wird, die Lücke zwischen den grundlegenden Gesetzen der Mechanik und der realen Welt der Chemie zu schließen.

Die in diesem Beitrag beschriebenen Untersuchungen wären ohne die hingebungsvollen Anstrengungen meiner brillanten und enthusiastischen Mitarbeiter während der letzten 20 Jahre nicht möglich gewesen. Es war eine große Freude, mit ihnen zusammenzuarbeiten und die Aufregungen der Forschungstätigkeit mit ihnen zu teilen.

Ich betrat das Feld der Reaktionsdynamik 1965 als „post-doctoral fellow“ in der Gruppe des inzwischen verstorbenen Bruce Mahan in Berkeley und lernte bei Untersuchungen der Ionen-Molekül-Streuung im Lawrence-Berkeley-Laboratorium viel über die Kunst, die das Entwickeln und Aufbauen einer komplexen experimentellen Apparatur durch viele Wissenschaftler und Servicemitarbeiter ist. Im Februar 1967 kam ich als „post-doctoral fellow“ in Dudley Herschbachs Gruppe nach Harvard. Dort war ich der Faszination der Molekularstrahlforschung ausgesetzt und trug zur Konstruktion einer allgemein anwendbaren Apparatur für gekreuzte Molekularstrahlen bei. Dudley's ansteckender Enthusiasmus und seine spektakuläre Einsicht motivierte nicht nur mich, sondern eine ganze Generation von Reaktionsdynamikern.

Molekulare Stoßdynamik ist für alle Praktiker ein wunderliches Forschungsgebiet. Dies trifft insbesondere auf jene zu, die den Fußstapfen der Pioniere und Anführer auf diesem

Gebiet vor 20 Jahren folgten. In meinen Anfangsjahren wurde ich durch die Pionierarbeiten von Sheldon Datz und Ellison Taylor, Richard Bernstein, John Ross und Ned Green sowie des „Überschall-Forschers“ John Fenn angeregt. Sie waren großzügige und teilnahmsvolle Wissenschaftler, und wir alle bewundern sie. Ihre Arbeit ist der Hauptgrund dafür, daß das Thema Molekularstrahlstreuung viele der besten Köpfe in der Welt angezogen hat und zu einem erregenden und lohnenden Forschungsgebiet geworden ist.

Meine Verbindungen mit der Universität von Chicago (1968–74) und mit der Universität von Kalifornien, Berkeley, (seit 1974) sind sehr ergiebig gewesen. Ich könnte mir keine bessere Umgebung für eine akademische Karriere vorstellen. Es sind die stimulierenden Kollegen und die hervorragende Ausstattung (Abb. 19), die diese Institutionen so wunderbar machen.

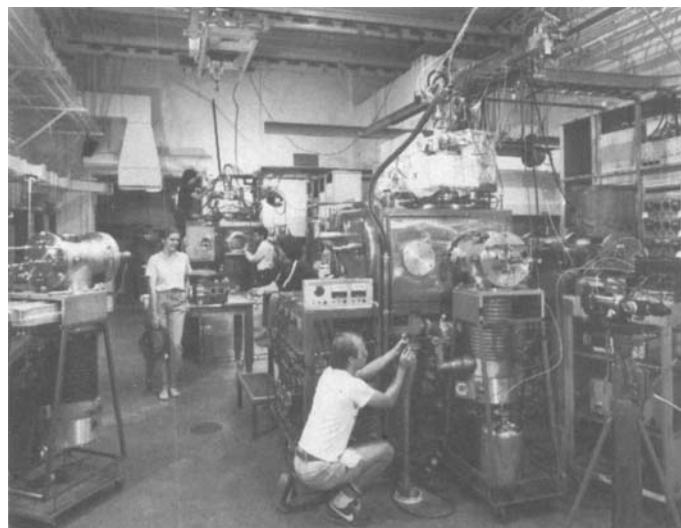


Abb. 19. Teil des neuen Molekularstrahlalbors an der Universität von Kalifornien, Berkeley.

Über alle diese Jahre wurden meine wissenschaftlichen Forschungsaktivitäten vom Office of Basic Energy Sciences of the Department of Energy und vom Office of Naval Research gefördert. Die kontinuierliche und zuverlässige Unterstützung und das Vertrauen, das sie in meine Forschung gezeigt haben, sind sehr wichtig gewesen und werden dankbar gewürdigt.

Eingegangen am 27. Februar 1987 [A 636]  
Übersetzt von Dr. Friedrich Temps, Göttingen

- [1] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B* 12 (1931) 279.
- [2] J. C. Polanyi, D. C. Tardy, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5717.
- [3] J. H. Parker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 91.
- [4] H. W. Cruse, P. J. Dagdigian, R. N. Zare, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 277.
- [5] D. P. Gerrity, J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 1323.
- [6] D. R. Herschbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) Nr. 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 12.
- [7] R. B. Bernstein: *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, University Press, Oxford 1982.
- [8] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, K. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Schaefer, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3067.
- [9] Y. T. Lee in G. Scoles, U. Buck (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Method*, University Press, Oxford 1986.
- [10] Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. LeBreton, D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.* 40 (1969) 1402.
- [11] J. T. Muckerman in H. Eyring, D. Henderson (Hrsg.): *Theoretical Chemistry - Advances and Perspectives*, Vol. 6A, Academic Press, New York 1981, S. 1–77.

- [12] C. F. Bender, S. V. O'Neill, P. K. Pearson, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4626; *Science (Washington)* 176 (1972) 1412.
- [13] D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 384; 56 (1972) 2232.
- [14] S.-F. Wu, R. D. Levine, *Mol. Phys.* 22 (1971) 991.
- [15] G. C. Schatz, J. M. Bowman, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 674.
- [16] A. Kuppermann in D. G. Truhlar (Hrsg.): *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*, Plenum, New York 1981.
- [17] J. M. Launay, M. LeDourneuf, *J. Phys. B* 15 (1982) L455.
- [18] R. E. Wyatt, J. F. McNutt, M. J. Redmon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 86 (1982) 437.
- [19] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 3045.
- [20] J. W. Birks, S. D. Gabelnick, H. S. Johnston, *J. Mol. Spectrosc.* 57 (1975) 23.
- [21] J. M. Farrar, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3639.
- [22] M. J. Coggiola, J. J. Valentini, Y. T. Lee, *Int. J. Chem. Kinet.* 8 (1976) 605.
- [23] C. C. Kahler, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5122.
- [24] R. P. Andres, J. B. Fenn, D. R. Miller, *Rarefied Gas Dynamics, Fifth Symp.* 1967, S. 1317-1336.
- [25] F. P. Tully, N. H. Cheung, H. Haberland, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4460.
- [26] G. N. Robinson, R. E. Continetti, Y. T. Lee, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 84 (1987), im Druck.
- [27] F. Huisken, D. Krajnovich, Z. Zhang, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 3806.
- [28] R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 33 (1955) 1684.
- [29] F. J. Pruss, J. R. Slagle, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 663.
- [30] B. Blumenberg, K. Hoyerman, R. Sievert, *Proc. XVI. Int. Symp. Combust.* (The Combustion Institute, Pittsburgh 1977), S. 841.
- [31] R. J. Buss, R. J. Baseman, G. He, Y. T. Lee, *J. Photochem.* 17 (1981) 389.
- [32] G. Inoue, H. Akimoto, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 425.
- [33] H. E. Hunziker, H. Kneppel, H. R. Wendt, *J. Photochem.* 17 (1981) 377.
- [34] F. Temps, H. G. Wagner, *Ber. Max-Planck-Inst. Strömungsforsch.* 1982, Nr. 18.
- [35] U. C. Sridharan, F. Kaufman, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 45.
- [36] Y. Endo, S. Tsuchiya, C. Yamada, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 4446.
- [37] S. J. Sibener, R. J. Buss, P. Casavecchia, T. Hirooka, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4341.
- [38] R. J. Brudzynski, A. M. Schmoltner, P. Chu, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 87 (1987), im Druck.
- [39] H. Schmidt, P. S. Weiss, J. M. Mestdagh, M. H. Covinsky, Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 539.
- [40] P. S. Weiss, *Dissertation*, University of California, Berkeley 1986.
- [41] B. A. Balko, H. Schmidt, C. P. Schulz, M. H. Covinsky, J. M. Mestdagh, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* 87 (1987), im Druck.