

# Hochauflösungsspektroskopie unter der Dopplerbreite

Von Hans Jürgen Neusser\* und Edward William Schlag

Das mikroskopische Verständnis von Elementarprozessen in Molekülen ist nur möglich, wenn definierte einzelne Quantenzustände beobachtet und deren Kopplungen und zeitliches Verhalten untersucht werden können. In größeren, chemisch relevanten Molekülen liegen die entsprechenden Übergänge sehr dicht und überlappen. Sie führen im Elektronenspektrum zu Banden, die bisher auch mit hochauflösenden UV-Spektrometern nicht in die einzelnen Linien aufgelöst werden konnten. Ursache hierfür ist die Dopplerverbreiterung, die durch die regellose Bewegung der Moleküle in der Gasphase zustande kommt. In diesem Fortschrittsbericht wollen wir zeigen, daß es moderne laserspektroskopische Methoden möglich machen, diese „Dopplerbarriere“ zu überwinden und die Linienstruktur der Bandenspektren aufzulösen. Durch die selektive Anregung definierter Quantenzustände wird präzise Information über diejenigen Mechanismen gewonnen, die zur Umverteilung der Energie im Molekül führen. Energieumverteilungsprozesse gehen chemischen Reaktionen voraus und beeinflussen diese entscheidend. Die höchstauflösende Spektroskopie demonstriert den Einfluß der Rotation des Moleküls auf die Energieumverteilung. Durch Coriolis-Kräfte im rotierenden Molekül werden Schwingungen gekoppelt und führen so zu einem Energiefluß von der selektiv angeregten Schwingung auf die vielen Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls. Schwache Wechselwirkungen, z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen entscheidend die Struktur von großen Molekülen (Biomolekülen) und supramolekularen Systemen. Die schwachen intermolekularen Wechselwirkungen können anhand ihrer selektiv aufgelösten Quantenzustände analysiert und auf mikroskopischer Basis verstanden werden. Die „dopplerfreie Spektroskopie“ ergibt über Linienspektren Information über die Struktur von und die Abstände in van-der-Waals-Komplexen. Sie liefert damit die Modellparameter, die zur quantitativen Beschreibung komplexerer Systeme unerlässlich sind.

## 1. Einleitung

Generelles Ziel der chemischen Spektroskopie ist die Untersuchung der Lage der Quantenzustände von Atomen und Molekülen. Einerseits kann aus der genauen energetischen Position dieser Zustände durch Vergleich mit theoretischen Modellen auf die Elektronenanordnung, die Bindungsstärke und die Struktur des Kerngerüsts in Molekülen geschlossen werden. Andererseits gibt die Linienbreite der Übergänge Auskunft über die Lebensdauer angeregter Zustände und damit über dynamische Prozesse im Molekül. Auf diese Weise hat die Spektroskopie bisher die Schlüsselinformation für das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften und der Reaktivität von Elementen und Verbindungen ergeben.

In der UV-Spektroskopie werden durch die Absorption von Photonen die Elektronen des Moleküls angeregt. Oft geht diese elektronische Anregung gemäß dem Franck-Condon-Prinzip einher mit der zusätzlichen Anregung von Schwingungen des Moleküls. Ferner befinden sich die Moleküle vor der Anregung in verschiedenen Rotations- und Schwingungszuständen entsprechend der Boltzmann-Verteilung bei der vorgegebenen Temperatur. Die Rotationszustände bleiben auch nach der Anregung erhalten oder werden nur geringfügig geändert. Exakte spektroskopische Information werden wir nur dann erwarten können, wenn es gelingt, definierte Quantenzustände des Moleküls anzuregen, d.h. solche Zustände, die in allen Quantenzahlen festge-

legt sind. Das bedeutet, daß neben der elektronischen und der Schwingungsquantenzahl auch die Rotationsquantenzahl eindeutig definiert sein muß.

Bei einem größeren mehratomigen Molekül liegen die einzelnen Rotationslinien im elektronischen oder im Vibrations-Elektronen-Übergang (vibronischer Übergang), so dicht, daß sie mit konventionellen spektroskopischen Methoden nicht mehr aufgelöst werden können. Deshalb zeigen große Moleküle kein Linienspektrum mehr, sondern breite Banden. Ursache hierfür ist die Dopplerverbreiterung der Übergänge, verursacht durch die regellose Bewegung der Moleküle in der Gasphase. Typischerweise beträgt die Dopplerbreite für ein Molekül der Größenordnung des Benzols ( $C_6H_6$ ) im Falle des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs bei etwa  $40\,000\text{ cm}^{-1}$  1.7 GHz oder  $0.05\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur.

Bevor wir die Möglichkeiten diskutieren, die zur Überwindung der Dopplerbarriere führen und damit die Linienstruktur zugänglich machen, soll kurz auf die chemisch relevanten Probleme eingegangen werden, deren Klärung eine Trennung einzelner Rotationsübergänge im elektronischen oder vibronischen Spektrum notwendig macht. Dies sind Fragen zur präzisen Struktur von Molekülen und äußerst instabilen, schwach gebundenen van-der-Waals-Komplexen, die im zweiten Teil des Artikels behandelt werden sollen. Mit der dopplerfreien Spektroskopie können van-der-Waals-Bindungslängen und -Potentialparameter experimentell ermittelt werden, die zu einem quantitativen mikroskopischen Verständnis der für komplexe Systeme bedeutenden schwachen zwischenmolekularen Wechselwirkungen führen sollten.

Von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von chemischen Elementarreaktionen ist die Reaktionsdynamik,

[\*] Prof. Dr. H. J. Neusser, Prof. Dr. E. W. Schlag  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

d.h. die Untersuchung des Reaktionsablaufs auf mikroskopischer Ebene. Die Erforschung dieses Mechanismus ist nicht nur von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von chemischen Vorgängen, sondern könnte darüber hinaus auch von großem praktischen Nutzen sein, wenn es mit diesem Wissen gelänge, chemische Reaktionen zu verhindern, zu beschleunigen oder gar zu steuern.

Bei dem Verständnis des mikroskopischen Ablaufs von Reaktionen mehratomiger Moleküle spielen heute die statistischen Theorien, speziell die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)-Theorie<sup>[1]</sup> oder die Quasi-Equilibriums-Theorie<sup>[2]</sup>, eine wichtige Rolle. Diese Theorien ermöglichen es, für eine Vielzahl chemischer Reaktionen längs der Potentialkurven bindender Zustände zu einem Verständnis der beobachteten Reaktionsabläufe und der Geschwindigkeitskonstanten zu kommen. Die wesentliche Annahme dieser Modelle ist, daß vor dem Eintreten der Reaktion eine statistische Verteilung der gesamten Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls vorliegt. Mit diesem Ansatz läßt sich in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielen. Wichtige, über die letzten Jahrzehnte hinweg untersuchte Fragestellungen sind deshalb: Wie kommt eine statistische Verteilung der Energie im Molekül zustande? Ist die Verteilung komplett oder auf bestimmte Schwingungszustände beschränkt?

Die Energieumverteilung im Innern eines Moleküls findet über intramolekulare Schwingungsumverteilung (Intramolecular Vibrational Redistribution, IVR) statt<sup>[3]</sup>. Präzise Information hierüber kann nur gewonnen werden, wenn es gelingt, definierte Quantenzustände des Moleküls zu präparieren und die intramolekulare Schwingungsumverteilung zu beobachten.

In mehratomigen Molekülen liegen die Zustände so dicht, daß eine zustandsselektive Anregung nur möglich ist, wenn die Dopplerbarriere überwunden werden kann. Wesentliche Impulse gingen von der Entwicklung des Farbstofflasers

aus<sup>[4]</sup>, dessen Frequenz mit einer hohen Schärfe auf die vielen molekularen Übergänge abgestimmt werden kann. Dies führte in den letzten Jahren zur Entwicklung experimenteller Methoden, wie der Sättigungsspektroskopie, der optischen Doppelresonanzspektroskopie und der Zwei-Photonen-Absorptionsspektroskopie, die es prinzipiell gestatten, die Dopplerbreite eines optischen Übergangs zu verringern oder zu eliminieren<sup>[5]</sup>. Damit wurde es möglich, diese natürliche Grenze für die spektrale Auflösung zu überwinden. Diesen Methoden ist auch die Verwendung von kollimierten Atom- oder Molekülstrahlen zuzurechnen, die zu einer Verringerung der Doppelverbreiterung aufgrund der geometrischen Selektion von Molekülen einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung führen. Die Nutzung der Molekularstrahltechnik für die hochauflösende Spektroskopie wurde erst durch die Verwendung von äußerst frequenzscharfen abstimmbaren Lasern möglich und wird am Beispiel hochauflösender UV-Spektroskopie von van-der-Waals-Komplexen im zweiten Teil dieses Beitrags behandelt werden.

Die oben genannten Methoden wurden hauptsächlich für die Untersuchung der Feinstruktur von Atomspektren entwickelt. Die Übertragung auf große Moleküle ist nicht für jede dieser Methoden möglich. In einer Reihe von Arbeiten konnte unsere Gruppe zeigen, daß die Zwei-Photonen-Spektroskopie eine praktikable Methode ist, um in größeren Molekülen dopplerfreie hochaufgelöste Spektren zu erhalten<sup>[6, 7]</sup>.

## 2. Dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie von Molekülen und intramolekulare Energieumverteilung

### 2.1. Prinzip der dopplerfreien Zwei-Photonen-Absorption

Im mikroskopischen Bereich der Atome und Moleküle wird die Energie in kleinsten Portionen, den Photonen, über-



*Edward W. Schlag wurde 1932 in Los Angeles geboren. Er studierte Chemie am Occidental College, Los Angeles, und promovierte 1958 an der University of Washington, Seattle, bei B. S. Rabinovitch mit einer Arbeit über die unimolekulare Isomerisierung von Cyclopropanen. Seit 1971 ist Schlag Professor für Physikalische Chemie an der Technischen Universität München. Für seine vielfältigen Forschungen, über die er in ca. 250 Originalpublikationen und Buchbeiträgen berichtet hat, erhielt er mehrere Auszeichnungen: Seit 1978 ist Schlag ordentliches Mitglied der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und seit 1984 Fellow der American Physical Society. 1988 wurde ihm die Ehrendoktorwürde der Hebrew University in Jerusalem verliehen. Sein Hauptinteresse gilt heute der Untersuchung der Struktur und Dynamik von Molekülen und Molekülkomplexen mit hochauflösenden spektroskopischen Methoden.*



*Hans Jürgen Neusser wurde 1943 in Troppau (CSFR) geboren. Das Studium der Physik an der Technischen Universität (TU) München schloß er 1971 mit der Promotion bei W. Kaiser ab. Anschließend arbeitete er sieben Jahre bei E. W. Schlag und habilitierte sich 1977 für das Fach Physikalische Chemie mit einer Arbeit über Zwei-Photonen-Spektroskopie an Molekülen in der Gasphase. 1979 wurde Neusser zum Professor für Physikalische Chemie an der TU München ernannt. 1983 wurde er für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Zwei-Photonen-Spektroskopie, der Mehr-Photonen-Ionisation und der dopplerfreien, hochaufgelösten Molekülspektroskopie mit dem Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen ausgezeichnet. Zur Zeit gilt sein Interesse der Laser-Spektroskopie von Molekülen und Molekülkomplexen, der intramolekularen Dynamik und der Kinetik von Ionenzerfällen.*

tragen. Von Maria Göppert-Mayer wurde bereits in den dreißiger Jahren vorhergesagt, daß nicht nur die Aufnahme eines Photons möglich sein sollte, sondern daß auch zwei Photonen in einem Elementarakt zusammenwirken können<sup>[8]</sup>. Erst 1960, nach Erfindung des Lasers mit seiner hohen Lichtintensität, konnte die Zwei-Photonen-Absorption experimentell nachgewiesen werden<sup>[9]</sup>. Im Zwei-Photonen-Absorptionsprozeß wird das Molekül in einen Zustand gebracht, dessen Energie der Summe der beiden Photonenenergien entspricht. Auf diese Weise ist es etwa möglich, die im Ultravioletten liegenden Absorptionsbanden des Benzols mit sichtbarem blauen Licht anzuregen. Da sich die Auswahlregeln von Ein- und Zwei-Photonen-Absorption unterscheiden<sup>[10]</sup>, kann zusätzliche neue spektroskopische Information über Schwingungsfrequenzen<sup>[11, 12]</sup> und elektronische Zustände<sup>[13]</sup> gewonnen werden<sup>[14]</sup>. Dies ist vergleichbar mit den Auswahlregeln von Infrarot- und Raman-Spektroskopie, die sich bei der Untersuchung des elektronischen Grundzustandes ergänzen.

Stammen die beiden absorbierten Photonen aus einem Lichtbündel oder aus zwei Lichtbündeln gleicher Richtung, so ist die spektrale Auflösung der Zwei-Photonen-Absorption wie bei der Ein-Photonen-Absorption durch die Dopplerbreite beschränkt. Die Dopplerbreite eines bestimmten Übergangs kommt durch die Absorptionslinien von Molekülgruppen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zustande, deren Absorptionsfrequenzen je nach Größe und Richtung der Geschwindigkeit durch den Dopplereffekt 1. Ordnung unterschiedlich verschoben sind. Hierbei setzt sich die Verschiebung additiv aus der Verschiebung der beiden Lichtfrequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  zusammen. Die Mittelung über die unterschiedlichen Dopplerverschiebungen führt zu einer inhomogen verbreiterten gaußförmigen Linie, die in Abbildung 1 oben schematisch dargestellt ist.

Im Jahre 1970 wurde von Chebotayev et al.<sup>[15]</sup> vorgeschlagen, mit Hilfe der Zwei-Photonen-Absorption in zwei gegen-

läufigen, extrem monochromatischen Lichtbündeln eines Lasers die Dopplerverbreiterung zu umgehen. Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 1 unten dargestellt. Nun subtrahieren sich die Dopplerverschiebungen der beiden Lichtfrequenzen. Während die von links kommende Lichtwelle eine Rotverschiebung erfährt, ist die Frequenz der von rechts kommenden Lichtwelle ins Blaue verschoben. Die beiden Verschiebungen kompensieren sich exakt, wenn die gegenläufigen Lichtbündel gleiche Frequenz haben; die Dopplerverschiebung wird für jede Geschwindigkeitsrichtung eliminiert, so daß keine Dopplerverbreiterung der Linie mehr auftritt. Die Übergangsfrequenz kann mit weitaus höherer Genauigkeit bestimmt werden, und es wird erkennbar, ob mehrere Übergänge unter der Dopplerbreite verborgen liegen. Ferner wird es möglich, die homogene Linienbreite eines Übergangs zu beobachten. Wie wir später sehen werden, kommt der homogenen Linienbreite bei der Untersuchung von intramolekularen Relaxationsprozessen eine besondere Bedeutung zu, da sie eine sehr wichtige zusätzliche Information über das dynamische Verhalten des Moleküls liefert. Die dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption sollte es also auch in größeren Molekülen mit sehr dicht liegenden Absorptionslinien ermöglichen, definierte Rotationszustände in vibronischen Quantenzuständen (rovibronische Zustände) anzuregen und damit die Relaxationsprozesse präzise zu verfolgen.

## 2.2. Die experimentelle Technik der dopplerfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie

Dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption wurde erstmals 1974 an Atomen realisiert<sup>[16]</sup>. Die Übertragung dieser Technik auf größere mehratomige Moleküle führt zu erheblichen Schwierigkeiten. Im Molekül verteilt sich nämlich die Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang auf viele vibronische Übergänge. Außerdem sind etwa  $10^3$  bis  $10^4$  Rotationszustände besetzt, so daß gleichsam wie bei einer geringen effektiven Moleküldichte gearbeitet werden muß. Zudem ist die Zwei-Photonen-Absorption ein schwacher Effekt höherer Ordnung, dessen Beobachtung hohe Lichtintensitäten erfordert<sup>[14]</sup>.

Eine Möglichkeit, dennoch ausreichende Signalstärken bei der Beobachtung der schwachen Zwei-Photonen-Absorption zu bekommen, ist in der Versuchsanordnung der Abbildung 2 dargestellt<sup>[17]</sup>. Ein kontinuierlich arbeitender Einmoden-Ring-Farbstofflaser, der durch einen  $\text{Kr}^+$ -Laser gepumpt wird, liefert Licht von hoher Frequenzschärfe ( $\Delta\nu = 1 \text{ MHz} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ). Die absolute Wellenlänge des Laserlichts wird mit einem „Wavemeter“ gemessen und relative Frequenzänderungen werden über ein Interferometer sehr genau bestimmt. Das zu untersuchende molekulare Gas befindet sich in einer Fluoreszenzzelle unter dem geringen Druck von weniger als 1 Torr, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen durch Stöße weitgehend auszuschalten. Diese Zelle wird in einen externen Resonator gebracht, so daß die dopplerfreie Zwei-Photonen-Absorption in einer stehenden Lichtwelle stattfindet, die aus zwei entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln zusammengesetzt ist. Absorbiert nun ein Molekül je ein Photon aus den beiden entgegengesetzt laufenden Lichtbündeln, so wird die Dopplerverschiebung der Übergangsfrequenz für jedes Molekül un-

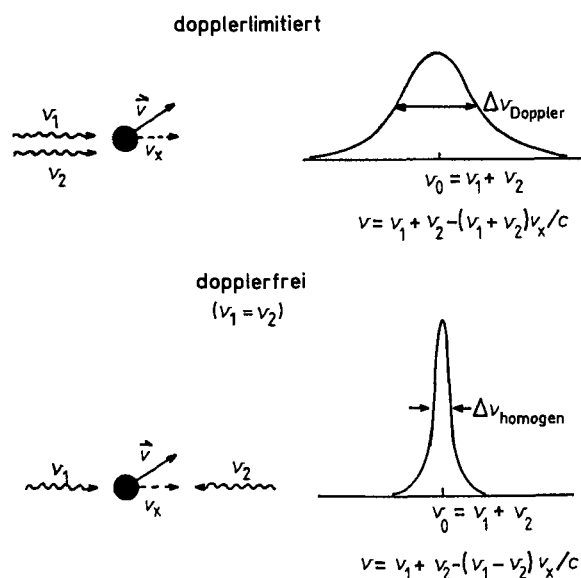


Abb. 1. Schematische Darstellung des dopplerlimitierten (oben) und dopplerfreien (unten) Zwei-Photonen-Absorptionsprozesses. Kommen die beiden absorbierten Photonen aus einer Richtung, so addieren sich die Dopplerverschiebungen, und es resultiert eine Gauß-förmig verbreiterte Linie des Übergangs. Wird je ein Photon aus entgegengesetzten Richtungen absorbiert, so sind die Dopplerverschiebungen entgegengesetzt und kompensieren sich, so daß die scharfe homogene Linienform des Übergangs sichtbar wird (nach [14]).

abhängig von seiner Geschwindigkeit kompensiert und ein dopplerrfreies Spektrum bei der Summe der beiden Photonenenergien beobachtet. Durch Verwendung eines externen Resonators kann die Lichtintensität erheblich erhöht werden, was zu einer Steigerung des von der Lichtintensität quadratisch abhängenden Zwei-Photonen-Signals um mehrere Größenordnungen führt.

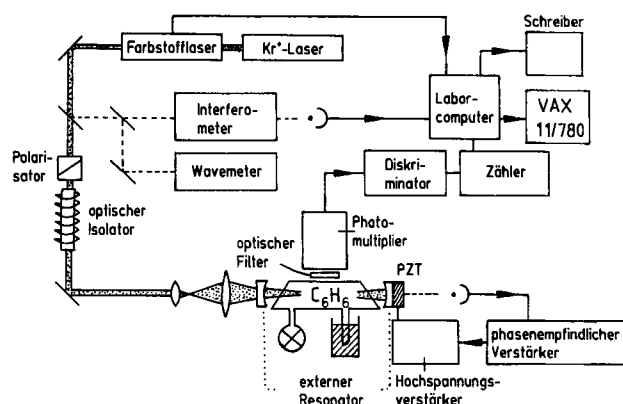


Abb. 2. Schema der Versuchsanordnung zur Messung von dopplerrfreien Molekülspektren mit hoher Auflösung. Die Dopplerverbreiterung wird durch Zwei-Photonen-Absorption aus den beiden gegenläufigen Lichtbündeln der frequenzscharfen stehenden Lichtwellen im externen Resonator eliminiert. PZT ist ein piezoelektrisches Verstellelement.

Die Zwei-Photonen-Absorption wird über die danach emittierte UV-Fluoreszenz mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Bei Veränderung der Laserlichtfrequenz muß die Länge des externen Resonators über eine elektronische Regelung synchron mittels piezoelektrischer Verstellungen (PZT) geringfügig verändert werden, damit die Resonanzbedingung im externen Resonator für die jeweilige Wellenlänge erfüllt bleibt. Ein Datenverarbeitungssystem erlaubt die Speicherung des Signals und die Ausgabe der dopplerrfreien Zwei-Photonen-Spektren im gewünschten Maßstab.

### 2.3. Dopplerrfreie Zwei-Photonen-Spektren von Benzol

Zur Veranschaulichung der Möglichkeiten der dopplerrfreien Spektroskopie ist in Abbildung 3 ein Teil des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums von Benzol dargestellt, wie es sich unter verschiedenen spektralen Auflösungen präsentiert. Die oberste Spur zeigt das Zwei-Photonen-Spektrum mit einer spektralen Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$ . (Die prinzipielle Struktur des Ein-Photonen-Spektrums von Benzol ist ähnlich, wenngleich andere Schwingungsbanden aufgrund der unterschiedlichen Auswahlregeln beobachtet werden.) Im mittleren Spektrum ist der zentrale Teil der stärksten Schwingungsbande ( $14_0^1$ )<sup>[\*]</sup> bei einer Auflösung gezeigt, die nur durch die Dopplerverbreiterung limitiert wird. Dies ist die höchste Auflösung, die in konventionellen Ein-Photonen-Spektren selbst mit einem hochauflösenden Spektrometer erreicht werden könnte. Die beobachtete Struktur stellt dennoch nicht einzelne Rotationslinien dar, sondern wird durch Überlagerung vieler Rotationslinien erzeugt. Erst die Eliminierung der Dopplerver-

[\*] Die hochgestellte Zahl gibt die Zahl der angeregten Quanten der betrachteten Schwingung (hier Nr. 14) im Endzustand des Übergangs (hier  $S_1$ -Zustand) an, während die tiefgestellte Zahl die Zahl der Quanten der Schwingung im Ausgangszustand (hier  $S_0$ -Zustand) bezeichnet.

breiterung und die weitere Steigerung der Auflösung um das Fünffzigfache macht die individuellen Rotationslinien sichtbar. Das unterste Spektrum wurde mit der dopplerrfreien Zwei-Photonen-Spektroskopie gewonnen und zeigt jetzt die einzelnen Rotationslinien. Die Frequenzskala wechselt dort von  $\text{cm}^{-1}$  auf GHz, da die Interferometer, die zur genauen Frequenzmessung benötigt werden, in diesen Einheiten geeicht sind ( $1 \text{ cm}^{-1} \approx 30 \text{ GHz}$ ). Das Spektrum stellt die blaue Kante und damit einen Bruchteil der gesamten Schwingungsbande dar. Es wird ersichtlich, daß Tausende von Rotationslinien unter der dopplerverbreiterten Schwingungsbande verborgen sind, die erst nach Eliminierung der Dopplerverbreiterung sichtbar werden.

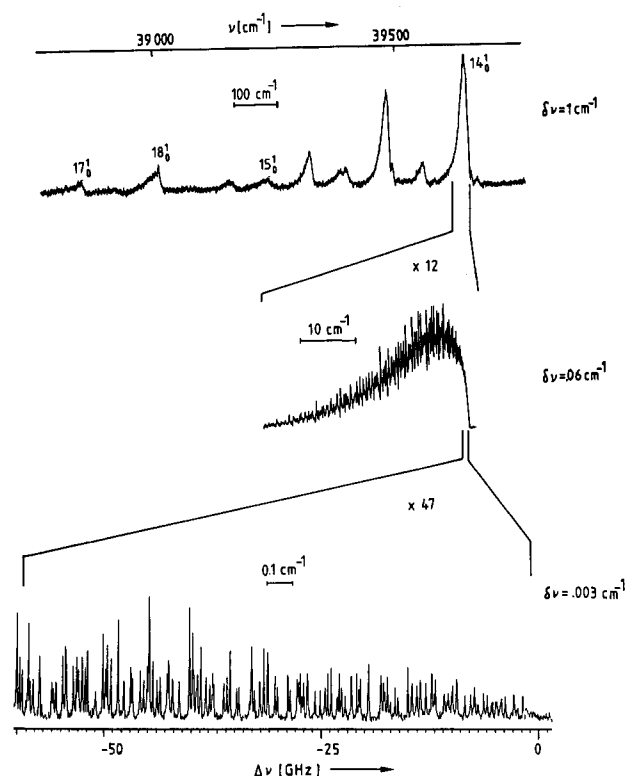


Abb. 3. Das Zwei-Photonen-Spektrum des elektronischen  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von Benzol bei verschiedenen spektralen Auflösungen (nach [14]). Oben: Schwingungsstruktur des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs; Mitte: Q-Zweig der stärksten ( $14_0^1$ )-Bande mit einer Auflösung, die nur durch die Dopplerverbreiterung begrenzt wird; unten: Eliminierung der Dopplerverbreiterung macht die individuellen Rotationslinien sichtbar, die unter der Dopplerverbreiterung verborgen sind.  $\delta\nu$  gibt die Auflösung an.

Die so erhaltenen Rotationslinienspektren können analysiert werden und ergeben äußerst präzise Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten des Moleküls im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) und im elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ). Die Genauigkeit ist um den Faktor 100 größer als in der konventionellen hochauflösenden, aber dopplerrlimitierten UV-Spektroskopie. Ein typisches Ergebnis für die Rotationskonstanten im  $S_1$ -Zustand mit einer zusätzlich angeregten C-C-Gerüstschwingung  $\nu_{14}$  der Symmetrie  $b_{2u}$  beträgt<sup>[18]</sup>  $B'_{14} = 0.181284$  und  $C'_{14} = 0.090711 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Genauigkeit von  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Die Rotationskonstanten B und C sind durch die Rotationsenergie eines oblaten (abgeflachten) symmetrischen Kreisel-moleküls gegeben [Gl. (a)]<sup>[19]</sup>. Hier stellt J die Quanten-

$$E_{\text{Rot}} = BJ(J+1) - (B-C)K^2 \quad (\text{a})$$

zahl für den gesamten Rotationsdrehimpuls dar.  $K$  ist im symmetrischen Kreiselmolekül eine gute Quantenzahl und beschreibt die Projektion des gesamten Rotationsdrehimpulses auf die Kreiselachse.

Mit Hilfe der genau bestimmten Rotationskonstanten und Messungen an Isotopomeren (z.B.  $C_6D_6$ ) können genaue Aussagen über die Bindungslängen im Molekül und die Änderung dieser Bindungslängen bei elektronischer Anregung gemacht werden. Für Benzol im elektronischen Grundzustand ergibt sich eine mittlere C-C-Bindungslänge von 1.397 Å und eine mittlere C-H-Bindungslänge von 1.079 Å. Im elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustand vergrößert sich der C-C-Abstand auf 1.432 Å, während sich der C-H-Abstand geringfügig auf 1.075 Å verkürzt. Durch die Promotion eines  $\pi$ -Elektrons in einen antibindenden  $\pi^*$ -Zustand wird also eine Lockerung der Bindung und damit eine Aufweitung des Benzolrings hervorgerufen.

Mit Hilfe der genau bestimmten Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten läßt sich die gemessene Rotationslinienstruktur bezüglich Position und Höhe der Rotationslinien reproduzieren. Eine gute Übereinstimmung zwischen reproduzierten und gemessenen Linienpositionen bedeutet in diesem Fall, daß die angeregten rovibronischen Quantenzustände nicht an andere Schwingungszustände gekoppelt sind und damit kein Energietransfer zu anderen Schwingungsmoden hin stattfinden kann.

#### 2.4. Modellvorstellung zur intramolekularen Energieumverteilung

Bevor wir die Indizien für intramolekulare Energieumverteilung im dopplerfreien Spektrum aufzeigen und diskutieren, müssen wir uns kurz mit den theoretischen Modellvorstellungen zu diesem Prozeß befassen.

Bei der Beschreibung von Molekülen geht man von Elektronen-, Schwingungs- und Rotationszuständen aus, die in der Born-Oppenheimer-Näherung als voneinander entkoppelt betrachtet werden. In der Theorie bezeichnet man solche Zustände als Zustände 0. Ordnung. In der Realität sind Zustände 0. Ordnung nicht isoliert voneinander, sondern es besteht oft eine Kopplung zu anderen Zuständen 0. Ordnung im Molekül. Diese Kopplung kann z.B. zwischen elektronischen Zuständen gleicher und unterschiedlicher Multiplizität auftreten und gibt dort Anlaß für Prozesse, die als Internal Conversion (IC) oder Intersystem Crossing (ISC) für die strahlungslose Desaktivierung bekannt sind. Im Falle der intramolekularen Energieumverteilung vor einer chemischen Reaktion ist die Kopplung zwischen verschiedenen Schwingungszuständen im selben elektronischen Potential (intramolekulare Schwingungsumverteilung, IVR) von Bedeutung.

Eine Präzisierung der Fragestellung ist mit Hilfe der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse in Molekülen möglich<sup>[20]</sup>. Besonders anschaulich sind die beiden Grenzfälle, die in Abbildung 4 und 5 dargestellt sind. Abbildung 4 zeigt den „statistischen Grenzfall“. Hier befinden sich innerhalb der Breite des Kopplungs-Matrixelements  $V_{i(n)}$  eines Zustandes 0. Ordnung  $|i^0\rangle$  sehr viele Zustände  $|n^0\rangle$ , die ein Quasikontinuum bilden und zu denen eine Kopplung besteht. Der Fall der Kopplung an ein Kontinuum ist bei Ionisations- und Dissoziationsprozessen wohl bekannt, kann aber als Grenz-

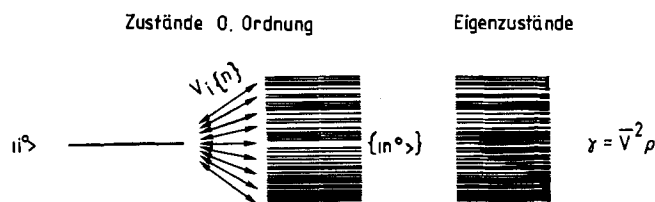


Abb. 4. Schematische Darstellung des statistischen Grenzfalls eines nichtstrahlenden Prozesses. Die Kopplung eines molekularen Zustandes  $|i^0\rangle$  an ein Quasikontinuum von dichtliegenden Zuständen  $\{|n^0\rangle\}$  führt zu einer verbreiterten Linie mit Lorentz-Form.

fall auch bei der intramolekularen Schwingungsumverteilung in großen Molekülen aufgrund der mit der Exzeßenergie im elektronischen Zustand stark anwachsenden Dichte  $\rho$  der Schwingungszustände auftreten. Im einfachsten Fall trägt nur der Zustand  $|i^0\rangle$  Oszillatorstärke, ist also optisch erreichbar und damit „hell“, während die Mannigfaltigkeit der Zustände  $\{|n^0\rangle\}$  „dunkel“ ist. Führen wir eine Messung mit geringer Kohärenzbreite (etwa mit kontinuierlichem frequenzscharfem Laserlicht) durch, so erwarten wir in diesem Fall eine Lorentz-verbreiterte Linie der Breite  $\gamma = \bar{V}^2 \rho$ , die durch die Projektion des „hellen“ Anteils auf die Eigenzustände entsteht. Andererseits ist es möglich, durch kurzzeitige Anregung mit einem Laserimpuls großer Kohärenzbreite den „hellen“ Zustand 0. Ordnung  $|i^0\rangle$  zu erzeugen, der sich dann aufgrund der hohen Zustandsdichte exponentiell und irreversibel zeitlich entwickelt. Dies ist der Fall, den wir als „Dynamik“ bezeichnen.

Gänzlich anders ist die Situation, wenn die Dichte der Zustände so gering ist, daß nur zwischen zwei Zuständen 0. Ordnung  $|i^0\rangle$  und  $|n^0\rangle$  eine Kopplung besteht (Abb. 5). Dieser Fall ist in der Natur für kleine Moleküle oder für sehr niedrige Exzeßenergien im elektronischen Zustand großer Moleküle gegeben. Wie aus der Spektroskopie bekannt ist, führt eine solche Kopplung zur Abstoßung und Mischung der Wellenfunktion der Zustände. Die Abstoßung der Zustände 0. Ordnung führt zu einer „vermiedenen Kreuzung“ der Termkurven der Eigenzustände, die im Spektrum beobachtet werden kann (statische Störung).

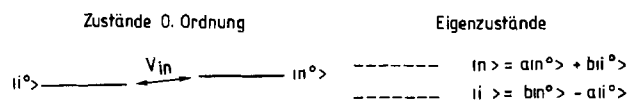


Abb. 5. Schematische Darstellung der Kopplung zweier Zustände  $|i^0\rangle$  und  $|n^0\rangle$ , die zu einer Mischung und Abstoßung der Eigenzustände  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  führt.

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

- Wann beginnt der statistische Grenzfall? Wie sieht der Übergangsbereich zwischen statischer Störung und Dynamik im statistischen Grenzfall aus?
- Welche Kopplungsmechanismen verursachen die intramolekulare Schwingungsumverteilung? Ist nur anharmonische

sche Kopplung zwischen den Schwingungszuständen von Bedeutung, oder spielt auch die Rotation des Moleküls in Form von Rotations-Vibrations-Kopplung eine Rolle?

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

Am Beispiel Benzol sind wir in der Lage, das Molekül bei steigender Gesamtanregungsenergie zu untersuchen und so verschiedene Bereiche des Spektrums zu analysieren, die eine stark unterschiedliche Dichte der Schwingungszustände aufweisen: Wie im folgenden gezeigt werden wird, ist das Benzolmolekül mit seinen 30 Schwingungsfreiheitsgraden besonders geeignet. Die beiden oben geschilderten Grenzfälle sind erreichbar, wenn einerseits bei niedriger Exzeßenergie bis zu  $2000\text{ cm}^{-1}$  angeregt und andererseits die Exzeßenergie im optisch zugänglichen Bereich des  $S_1$ -Zustandes bis auf etwa  $4000\text{ cm}^{-1}$  erhöht wird und über die dopplerfreie Zwei-Photonen-Spektroskopie die Anregung einzelner Zustände garantiert ist. Konkret untersucht wurden neben der Schwingungsbande  $14_0^1$  die Progressionen  $14_0^1 1_0^1$  und  $14_0^1 1_2^2$  dieser Bande bei höheren Exzeßenergien. Diese Schwingungsbanden entsprechen totalsymmetrischen Zwei-Photonen-Übergängen aus dem Grundzustand<sup>[21]</sup>, da jeweils ein Quant der Schwingung  $\nu_{14}$  ( $b_{2u}$ ) mit  $1570\text{ cm}^{-1}$  Energie im  $S_1$ -Zustand angeregt wird. Die Progressionen entstehen durch Hinzufügen von Quanten der totalsymmetrischen C-C-Streckschwingung  $\nu_1$  ( $a_{1g}$ ) und führen zu Exzeßenergien von  $2492$  ( $14^1 1^1$ ) und  $3412\text{ cm}^{-1}$  ( $14^1 1^2$ ). Nach Abbildung 4 und 5 entsprechen die Endzustände der drei diskutierten Übergänge „hellen“ Zuständen 0. Ordnung im  $S_1$ -Zustand des Moleküls. Die Dichte aller Zustände 0. Ordnung steigt von  $1.2$  ( $14^1$ ) über  $17(14^1 1^1)$  auf  $165$  ( $14^1 1^2$ ) pro  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Hintergrundzustände sind jedoch im Spektrum direkt nicht sichtbar, da sie kaum Oszillatorstärke für den Zwei-Photonen-Übergang aufweisen. Dennoch beeinflussen sie durch Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen  $14^1$ ,  $14^1 1^1$ ,  $14^1 1^2$  in charakteristischer Weise das Spektrum, wie im folgenden gezeigt werden wird. Bei etwa  $3000\text{ cm}^{-1}$  ändert sich auch das elektronische Relaxationsverhalten des Moleküls, wie in früheren Messungen aus der plötzlichen Abnahme der Fluoreszenz-Quantenausbeute geschlossen wurde<sup>[22]</sup>. Als Ursache hierfür wurde ein schneller nichtstrahlender Relaxationskanal („Channel Three“) postuliert, dessen Ursprung bisher nicht bekannt war.

Im folgenden Abschnitt soll anhand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt werden, wie sich die mit der Exzeßenergie stark zunehmende Dichte der Hintergrundzustände auf das Spektrum auswirkt und wie diese Beobachtungen mit der Theorie der intramolekularen Schwingungsumverteilung in Einklang zu bringen sind. Auf diese Weise wird es möglich, den Mechanismus des „Channel Three“ aufzuklären.

## 2.5. Information über den Mechanismus der intramolekularen Energieumverteilung

Untersucht man das in Abbildung 3 unten gezeigte Spektrum genauer, so treten bei höheren Rotationsenergien irreguläre, scheinbar unsystematische Abweichungen zwischen der gemessenen und der anhand der ermittelten Rotationskonstanten vorhergesagten Rotationsstruktur auf, die nicht mit einem neuen Satz von Rotations- oder Zentrifugalverzerungskonstanten stetig erklärbar sind<sup>[18, 23]</sup>. Es handelt sich

hier um Störungen im Spektrum, die auf die Wechselwirkung mit einem dunklen Hintergrundzustand hindeuten.

Dies ist in Abbildung 6 anhand zweier Ausschnitte des Spektrums demonstriert. Wir sehen unten zwei berechnete Teile des Spektrums der  $14_0^1$ -Bande, oben die entsprechenden gemessenen Teilspektren. Ein Vergleich der jeweils gegenübergestellten berechneten und gemessenen Spektren bringt gute Übereinstimmung für den Großteil der Rotationslinien.

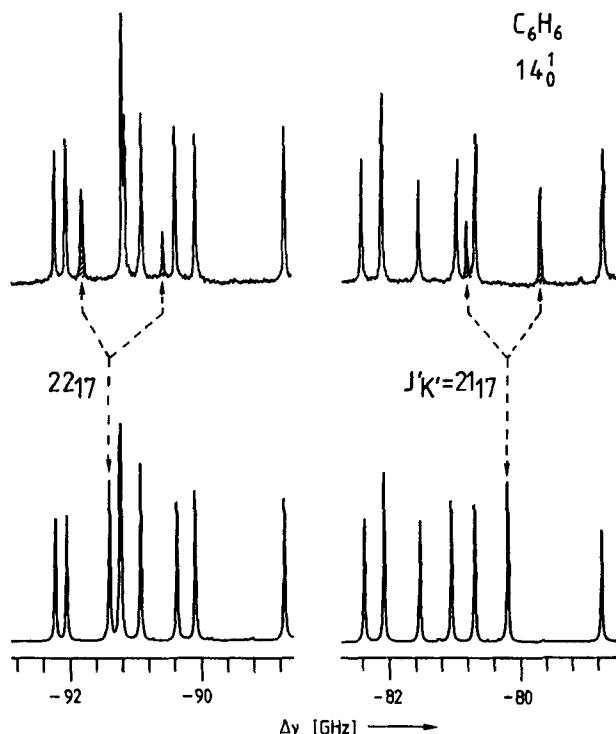


Abb. 6. Gegenüberstellung von experimentellen (oben) und berechneten (unten) Teilbereichen der  $14_0^1$ -Schwingungsbande mit niedriger Exzeßenergie im  $S_1$ -Zustand von Benzol. Die markierte Linie im theoretischen Spektrum kann nicht im Experiment gefunden werden. Statt dessen erscheinen zwei symmetrisch verschobene Linien in Analogie zu dem in Abbildung 5 gezeigten Kopplungsfall (nach [23]).

Es gibt jedoch auch Linien (durch Pfeile markiert), die im experimentellen Spektrum nicht an der berechneten Position auftauchen. Stattdessen erscheinen zwei kleinere, nahezu symmetrisch um die berechnete Linienposition verschobene Linien. Offensichtlich beobachten wir hier den in Abbildung 5 beschriebenen Fall der Kopplung zwischen zwei Zuständen, der zu einer Abstoßung der resultierenden zwei Eigenzustände und zu einer Mischung der beiden koppelnden Zustände führt. Diese Kopplung ist selektiv, weil aufgrund der niedrigen Zustandsdichte von  $1.2$  Zuständen pro  $\text{cm}^{-1}$  bei der Exzeßenergie von  $1570\text{ cm}^{-1}$  nur selten der Fall einer Energieresonanz von „hellem“ und „dunklem“ Zustand eintritt. Die Mischung der Zustände verursacht, daß statt dem einen erwarteten „hellen“ Zustand zwei Eigenzustände sichtbar werden, die beide Oszillatorstärke des „hellen“ Zustands aufweisen. Sie sind ein direkter Beweis für die Kopplung zweier Normalschwingungszustände, die letztlich zu einer Energieumverteilung im Molekül führen kann.

Die nähere Analyse solcher Störungen im Spektrum zeigt, daß die Größe des Kopplungs-Matrixelements in der Größenordnung von einigen  $100\text{ MHz}$  liegt. Außerdem wird eine Abhängigkeit des Kopplungs-Matrixelements von den

Rotationsquantenzahlen  $J$  und  $K$  gefunden. Dieses Ergebnis ist keinesfalls durch anharmonische Wechselwirkung zwischen den koppelnden Schwingungen erklärbar, sondern es muß gefolgert werden, daß Coriolis-Kopplung eine entscheidende Rolle spielt. Coriolis-Kräfte treten in rotierenden Molekülen auf und können zur Kopplung von Schwingungszuständen über die Rotation des Moleküls führen.

Dieses für das Verständnis der intramolekularen Energieumverteilung wesentliche Ergebnis wurde zwar für den Bereich niedriger Exzeßenergie gewonnen, kann aber auch bei hohen Exzeßenergien bestätigt werden. Der Bereich hoher Exzeßenergien ist von besonderem Interesse, da generell erst bei hohen Energien im Potential eines elektronischen Zustandes der reaktive Bereich erreicht wird. In Abbildung 7 sind Ergebnisse der hochauflösenden Spektroskopie für die Schwingungsbande  $14_0^1 1_0^2$  bei einer Exzeßenergie von  $3412\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Es zeigt die Linienform von drei Ro-

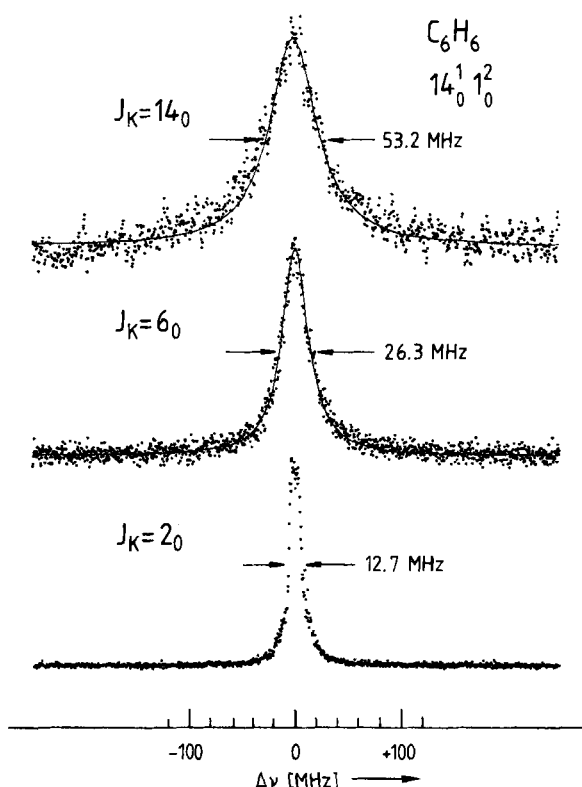


Abb. 7. Drei Rotationslinien aus der Schwingungsbande  $14_0^1 1_0^2$  mit hoher Exzeßenergie im  $S_1$ -Zustand des Benzols. Die Lorentz-Form der Linien und die starke Zunahme der Linienbreite mit der Rotationsquantenzahl  $J$  lassen erkennen, daß die Rotation des Moleküls in Form von Coriolis-Kopplung bei der intramolekularen Schwingungsrelaxation eine entscheidende Rolle spielt (nach [24]).

tationslinien  $J_K = 2_0, 6_0$  und  $14_0$  aus der Schwingungsbande  $14_0^1 1_0^2$  unter extrem hoher Auflösung<sup>[24]</sup>. Zur Verdeutlichung sei noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich hier um spektrale Strukturen handelt, die weit unter der Dopplerbreite liegen. Die Dopplerbreite der in Abbildung 7 gezeigten Übergänge ist  $1.6\text{ GHz}$  und damit viermal größer als der gesamte in Abbildung 7 gezeigte Frequenzbereich. Es ist klar ersichtlich, daß sich die gemessene Linienbreite von  $12.7$  auf  $53.2\text{ MHz}$  vergrößert und stark mit  $J$  zunimmt. Außerdem entspricht die gemessene Linienform mit hoher Genauigkeit einer Lorentz-Linie. (Die durchgezogene Linie ist eine an die

Meßpunkte angepaßte Lorentz-Linie.) Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei niedrigen Exzeßenergien findet man also, daß nicht die Linienposition sondern ihre Breite stark von der Rotation des Moleküls abhängig ist. Diese Rotationsabhängigkeit kann nicht auf den elektronischen Relaxationsprozeß zurückgeführt werden, sondern muß durch die Kopplung im  $S_1$ -Zustand entstehen. Die Lorentz-Form der Linien spricht zudem für eine irreversible Schwingungsrelaxation im statistischen Grenzfall nach Abbildung 4. Eine quantitative Analyse der Ergebnisse zeigt<sup>[24]</sup>, daß auch bei diesen hohen Exzeßenergien, also im „Channel Three“-Bereich, Coriolis-Kopplung zur Wechselwirkung der Schwingungszustände innerhalb von  $S_1$  führt und in entscheidender Weise am IVR-Prozeß beteiligt ist. Die rotationsabhängige Verbreiterung der Linien demonstriert unmittelbar, daß Coriolis-Kopplung an bestimmte „dunkle“ Schwingungszustände der Primärprozeß für den „Channel Three“ ist. Dieses Ergebnis bezüglich der intramolekularen Energieumverteilung und des Kopplungsmechanismus sollte sich prinzipiell auf den elektronischen Grundzustand übertragen lassen, da sich  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustand bezüglich der Kopplungen und der Zustandsdichte ähnlich verhalten.

Anhand einiger ausgewählter Beispiele aus dem Spektrum von Benzol konnten wir in diesem Abschnitt zeigen, daß es mit der dopplerfreien Spektroskopie gelingt, auch in einem großen Molekül mit dichtliegenden Übergängen definierte Quantenzustände anzuregen. Unter der Dopplerbreite vorhandene Linienaufspaltungen und homogene Linienbreiten haben gezeigt, daß die Rotation bei der Umverteilung von Energie im Molekül eine entscheidende Rolle spielt. Kopplungen zwischen den einzelnen Normalschwingungen eines Moleküls werden nicht nur durch Anharmonizitäten, sondern auch durch Coriolis-Kräfte im rotierenden Molekül erzeugt. Für diese Kopplung gelten Auswahlregeln, die eine Bestimmung der Natur und Symmetrie der gekoppelten „dunklen“ Zustände erlauben. Damit gelang es, ein mikroskopisches Verständnis der physikalischen Prozesse zu gewinnen, die für die Energieumverteilung von elementarer Bedeutung sind. Auf diese Weise konnte erstmals die Grundmechanik des Energieumverteilungsprozesses in einem chemisch relevanten Molekül aufgezeigt werden.

### 3. Dopplerfreie UV-Spektroskopie von schwach gebundenen van-der-Waals-Komplexen

#### 3.1. Einführung

In den letzten Jahren ist das Interesse an der Spektroskopie von schwach gebundenen van-der-Waals-Komplexen stark gewachsen. Solche Komplexe oder Cluster entstehen durch Anlagerung von Molekülen oder Atomen, die durch langreichweitige, aber schwache elektrostatische Kräfte, wie etwa durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung ermöglicht wird<sup>[25]</sup>. Die Bindungsenergie liegt in der Größenordnung von wenigen  $\text{kJ mol}^{-1}$ , so daß diese Komplexe im allgemeinen bei Raumtemperatur nicht mehr stabil sind. Die steigende Zahl von Untersuchungen ist darauf zurückzuführen, daß es möglich wurde, isolierte gasförmige atomare und molekulare Cluster im gekühlten Überschallstrahl herzustellen<sup>[26]</sup>. Generelles Ziel ist das quantitative mikroskopische Verständnis der

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse zur dopplerfreien Spektroskopie an Komplexen aus Benzol und Edelgasatomen oder kleineren Molekülen, z.B.  $N_2$ , präsentiert. Die dopplerfreie UV-Spektroskopie führt, wie im Falle des Benzols selbst, zu einer Auflösung der Rotationsstruktur unter der Dopplerbreite und ermöglicht es, präzise Aussagen zur Struktur dieser Cluster und zu ihrem dynamischen Verhalten zu machen.



Transformation miteinander verknüpft. Die Nachverstärkung und die Verwendung gepulsten Laserlichts mit den hohen Spitzenintensitäten ermöglicht die Frequenzverdopplung des blaugrünen Lichts in den ultravioletten Spektralbereich, so daß  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge in den Benzol-van-der-Waals-Komplexen durch die Absorption eines einzigen Photons mit der Energie  $h\nu_1$  angeregt werden können. Dies ist im Energieschema der Abbildung 9 dargestellt. Die Absorption

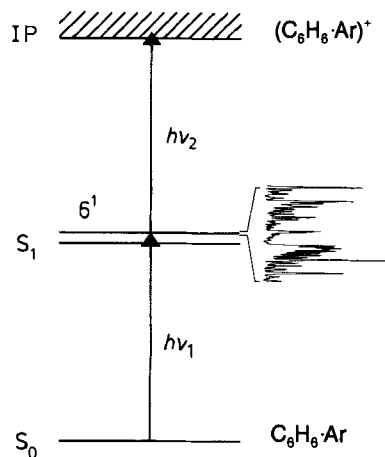


Abb. 9. Energieschema der resonant verstärkten Zwei-Photonen-Ionisation von Molekülen oder van-der-Waals-Komplexen. Der Ionisationsprozeß wird immer dann effizient, wenn die Frequenz  $\nu_1$  des ersten Photons auf einen rovibronischen Übergang im Komplex abgestimmt ist (Resonanzverstärkung). Wird die Frequenz  $\nu_1$  des frequenzscharfen Laserlichts kontinuierlich verändert, so findet eine Modulation des erzeugten Ionenstroms durch das Spektrum der Zwischenzustände statt. Auf diese Weise kann das dopplerrfreie, rotationsaufgelöste Spektrum massenselektierter van-der-Waals-Komplexe gemessen werden. IP = Ionisationspotential.

eines weiteren UV-Photons ( $h\nu_2$ ), das aus einem durch den Excimerlaser simultan gepumpten Farbstofflaser mit relativ großer Frequenzbreite stammt, bringt die in den  $S_1$ -Zustand angeregten Komplexe in das Ionisationskontinuum. Der gesamte Anregungsprozeß entspricht einer Zwei-Photonen-Ionisation, die durch einen resonanten Zustand bei der Energie des ersten frequenzscharfen Photons  $h\nu_1$  verstärkt wird: Immer dann, wenn die Energie des frequenzscharfen Photons mit einem rovibronischen Übergang des Clusters übereinstimmt, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für die Zwei-Photonen-Ionisation drastisch. Wird die Frequenz des frequenzscharfen Laserlichts  $h\nu_1$  kontinuierlich verändert und dabei der Ionenstrom registriert, so wird dieser entsprechend dem Spektrum der Zwischenzustände moduliert und spiegelt somit dieses Spektrum wider. Der wesentliche Vorteil der resonant verstärkten Zwei-Photonen-Ionisation besteht darin, daß die entstehenden Ionen in einem Massenspektrometer nach ihrer Masse getrennt registriert werden können. Diese Eigenschaft der resonant verstärkten Zwei-Photonen-Ionisation wurde bereits frühzeitig erkannt<sup>[28]</sup> und ist für die Spektroskopie von van-der-Waals-Komplexen von entscheidender Bedeutung. Dies wurde in einigen Experimenten mit relativ geringer Auflösung, die nur zur Auflösung der Schwingungsstruktur in den Spektren führte, demonstriert<sup>[29]</sup> und ist auch für die hier beschriebene hochauflösende Spektroskopie von van-der-Waals-Komplexen wesentlich. Wie oben bereits erwähnt, wird nämlich in einem gekühlten Molekularstrahl ein Gemisch nach Art und Größe unterschiedlicher Komplexe erzeugt, deren Spektren oft

überlappen. Die massenselektive Registrierung der Spektren ermöglicht es, das Spektrum eines bestimmten Komplexes im Gemisch ohne Störung durch die Anwesenheit von Komplexen anderer Masse zu messen. Im Experiment erfolgt die Massentrennung in einem einfachen Flugzeitmassenspektrometer, in dem alle Cluster-Ionen auf gleiche kinetische Energie beschleunigt und dann in einem feldfreien Flugrohr aufgrund ihrer massenabhängigen unterschiedlichen Flugzeit zeitlich aufgetrennt werden. Mikro-Kanalplatten (Channel plates) am Ende des Flugrohrs dienen als Ionendetektor und liefern einen Ionenstrom immer dann, wenn ein Ionenbündel bestimmter Masse auftrifft. Weitere Elemente der experimentellen Anlage dienen zur exakten Frequenzzeichnung des anregenden Laserlichts und zur Registrierung und Verarbeitung des Ionensignals.

### 3.3. Struktur und van-der-Waals-Bindungslängen von Benzol-Edelgas-Dimeren

Mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen experimentellen Methode gelang es, die Rotationslinien von vibronischen Übergängen in Benzol-Edelgas-Dimeren aufzulösen. Die Analyse des hochauflösten Spektrums ermöglicht die Bestimmung der Struktur und der van-der-Waals-Bindungslängen mit hoher Präzision. Durch das schwach gebundene Ar-Atom wird die Schwingungsstruktur des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von Benzol nur wenig gestört. Dementsprechend ist die  $6_0^1$ -Bande des Benzol-Ar-Komplexes um nur  $21\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der entsprechenden Bande im reinen Benzol zu längeren Wellenlängen hin verschoben<sup>[30]</sup>. Diese Rotverschiebung deutet darauf hin, daß der Komplex im  $S_1$ -Zustand stärker gebunden ist als im elektronischen Grundzustand. Während sich die Schwingungsstruktur des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs bei der Komplexierung nur geringfügig verändert, haben die Rotationsstrukturen der  $6_0^1$ -Bande von Benzol und vom Benzol-Ar-Komplex, die durch die dopplerrfreie Spektroskopie aufgelöst wurden, keine Ähnlichkeit mehr miteinander. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich durch die Anlagerung des Edelgasatoms zwei Trägheitsmomente des Systems völlig verändern. Abbildung 10 demonstriert unmittelbar, wie

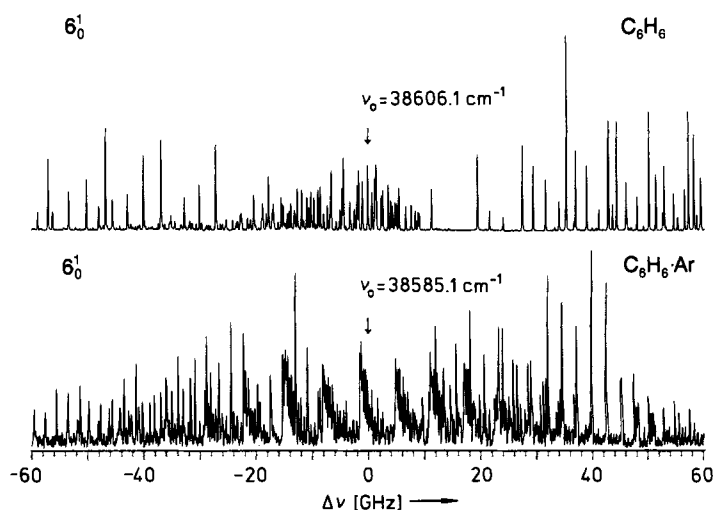


Abb. 10. Gemessene Rotationsstruktur der vibronischen Bande  $6_0^1$  im UV-Spektrum von Benzol (oben) und des Benzol-Ar-Komplexes (unten). Die Anordnung der Rotationslinien unterscheidet sich völlig und ermöglicht über die Trägheitsmomente die präzise Bestimmung der Struktur des Komplexes [31].

empfindlich die Position der Rotationslinien auf die Massen- und Strukturänderung reagiert. Dort ist das hochaufgelöste Spektrum der  $6_0^1$ -Bande des Benzol-Ar-Komplexes der entsprechenden Bande des Benzols gegenübergestellt<sup>[31]</sup>. Die Analyse des Spektrums zeigt, daß der Komplex trotz der geänderten Trägheitsmomente mit hoher Genauigkeit, wie Benzol selbst, ein symmetrischer Kreisel ist. Außerdem ist es möglich, die Temperaturverteilung der Rotationsfreiheitsgrade mit etwa 1.5 K anzugeben. Die Rotationskonstanten können durch eine ähnliche Prozedur wie in Abschnitt 2.3 beschrieben mit der vorher nicht erreichten hohen Genauigkeit von  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

Diese spektrale Information läßt sich in Strukturinformation umsetzen. Aus der Tatsache, daß das beobachtete Spektrum das eines symmetrischen Kreisels ist, können wir folgern, daß auch nach der Komplexbildung die sechszählige Rotationsachse des Benzols bewahrt ist und sich das Ar-Atom demnach auf dieser Achse befindet (Abb. 11). Der

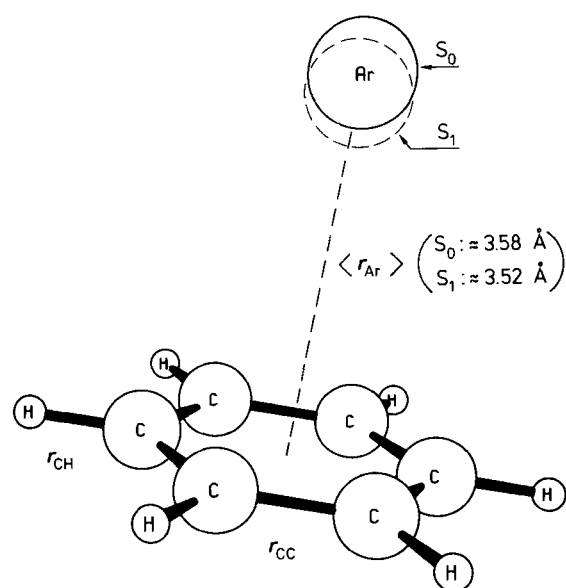


Abb. 11. Struktur des Benzol-Ar-Komplexes, wie sie aus dem hochaufgelösten Spektrum in Abbildung 10 ermittelt wurde. Das Ar-Atom befindet sich auf der sechszähligen Rotationsachse des Benzolmoleküls in einem Abstand von 3.58 Å von der Benzolebene. Dieser Abstand verringert sich auf 3.52 Å, wenn das Benzolmolekül in den  $S_1$ -Zustand angeregt wird (siehe Text) [31].

mittlere van-der-Waals-Abstand des Ar-Atoms von der Benzolebene folgt aus den Rotationskonstanten. Er beträgt 3.58 Å, wenn sich das Benzolmolekül im elektronischen Grundzustand befindet und verringert sich um etwa 0.06 Å bei elektronischer Anregung in den  $S_1$ -Zustand. Diese Verkürzung bei Anregung unterscheidet eine van-der-Waals-Bindung von einer normalen chemischen Bindung, die im allgemeinen durch elektronische Anregung aufgeweitet wird. Da das Benzolmolekül und natürlich auch das Ar-Atom kein permanentes Dipolmoment aufweisen, werden die van-der-Waalschen Anziehungskräfte durch induzierte Dipolmomente erzeugt. Die Polarisierbarkeit der Bestandteile des Komplexes bestimmt die Stärke der van-der-Waals-Bindung. Die Ausweitung der Elektronenwolken und im besonderen der  $\pi$ -Orbitale des Benzols nach einer elektronischen Anregung in den  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustand führt zu einer Erhöhung der Polarisierbarkeit und zu einer Vergrößerung der Anzie-

hungskräfte. Die resultierende Verkürzung der van-der-Waals-Bindung wird zudem unterstützt durch die mit der elektronischen Anregung verbundenen Aufweitung des Benzolrings (siehe Abschnitt 2.3). Als Konsequenz kann das Ar-Atom aufgrund der stärkeren Anziehung dem aufgeweiteten Benzolring näher kommen, bevor die Abstoßung durch Überlappung der Elektronenwolken beginnt.

Ähnliche Ergebnisse wurden für andere Benzol-Edelgas-Komplexe gefunden<sup>[32]</sup>: Der van-der-Waals-Abstand im elektronischen Grundzustand beträgt für ein an Benzol angelagertes Ne-Atom 3.46 Å und erhöht sich schrittweise über Ar (3.58 Å), Kr (3.68 Å) zum Xe auf 3.81 Å. Die mäßige Zunahme des van-der-Waals-Abstands wird durch die Zunahme des Atomradius mit wachsender Massenzahl für die Reihe der Edelgase verursacht. Dieser Effekt, der für den abstoßenden Teil des Potentials verantwortlich ist, wird zum Teil kompensiert durch die starke Zunahme der Polarisierbarkeit und damit der anziehenden Wechselwirkung vom Ne zum Xe. Für den Benzol-Helium-Komplex konnten experimentelle Werte mit ähnlicher Genauigkeit bis jetzt nicht gewonnen werden, da der Komplexbildungsprozess mit He sehr ineffizient ist und zu keiner nachweisbaren Konzentration von Komplexen führte. Der Benzol-Helium-Abstand ist bisher nur aus Experimenten mit geringerer spektraler Auflösung bekannt<sup>[33]</sup> und wegen der geringeren Genauigkeit mit den hier angegebenen Daten nicht vergleichbar.

### 3.4. Struktur größerer Benzol-Edelgas-Komplexe

Nachdem die exakte Position des ersten angelagerten Edelgasatoms bekannt ist, stellt sich natürlicherweise die Frage nach dem weiteren Komplexbildungsverhalten, d.h., an welche Stelle des Benzols weitere Edelgasatome angelagert werden. Mit der in Abschnitt 3.2 geschilderten Technik ist es möglich, auch die Spektren von solchen größeren Komplexen massenselektiv zu messen. Allerdings nimmt die Konzentration dieser Cluster und damit die Signalstärke stark ab. Zudem werden die Trägheitsmomente größer und damit die Rotationslinien im Spektrum dichter, so daß ihre Auflösung erschwert wird. Außerdem stellt sich die Frage, ob weitere Edelgasatome genügend stark gebunden sind, so daß bei den im gekühlten Molekularstrahl erreichten Schwingungstemperaturen Isomerisierungsprozesse, also schnelle Wanderungen der Ar-Atome über den Benzolring, auszuschließen sind.

Erste Experimente ergaben ein rotationsaufgelöstes Spektrum bei der Masse 158 u, d.h. dem  $C_6H_6\text{-Ar}_2$ -Komplex<sup>[34]</sup>. Die Analyse des Spektrums zeigt, daß es sich hierbei um eine Struktur handelt, bei der je ein Ar-Atom auf jeder Seite des Benzolrings auf der sechszähligen Achse angelagert ist (Abb. 12). Die präzise gemessenen Rotationskonstanten ergeben einen Benzol-Ar-Abstand von 3.58 Å, der exakt mit dem Abstand im  $C_6H_6\text{-Ar}$ -Komplex übereinstimmt. Dies bedeutet, daß der Benzolring jegliche van-der-Waals-Wechselwirkung der beiden Ar-Atome untereinander abschirmt. Dieses Verhalten ist typisch für Komplexbildungen planarer aromatischer Moleküle.

Gibt es noch andere stabile Strukturen des Benzol- $\text{Ar}_2$ -Komplexes? Neuere Experimente mit niedriger Auflösung<sup>[35]</sup> weisen darauf hin, daß zumindest ein weiteres Strukturisomer existiert, bei dem sich die beiden Ar-Atome auf einer Seite des Benzolrings befinden. Eine eindeutige

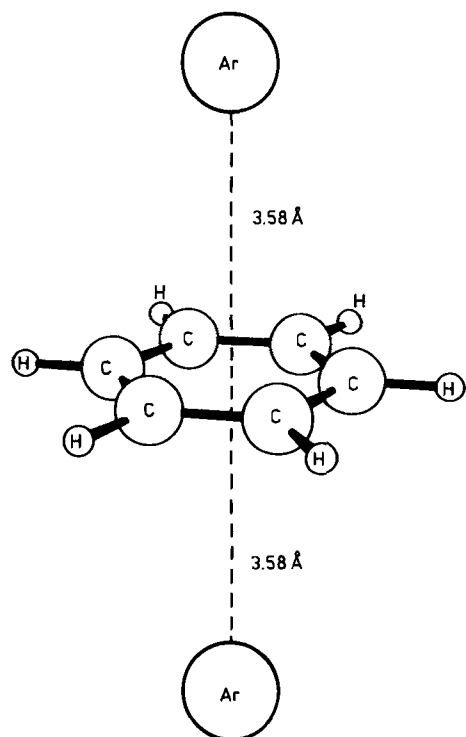


Abb. 12. Experimentell ermittelte Struktur des  $C_6H_6-Ar_2$ -Komplexes. Der Abstand der Ar-Atome von der Benzolebene beträgt  $3.58 \text{ \AA}$  und ist damit genauso groß wie im  $C_6H_6-Ar$ -Komplex (Abb. 11). Dies zeigt, daß der Benzolring eine langreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung der beiden Ar-Atome abschirmt.

Antwort auf diese Frage kann nur die rotationsaufgelöste dopplerfreie Spektroskopie bringen. Solche Experimente werden in naher Zukunft möglich sein.

### 3.5. Benzol-Molekül-Komplexe

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurden Komplexe, die durch Anlagerung von Edelgasatomen mit isotroper Polarisierbarkeit an Benzolmoleküle entstanden sind, beschrieben. Der nächste Schritt führt zur Anlagerung von

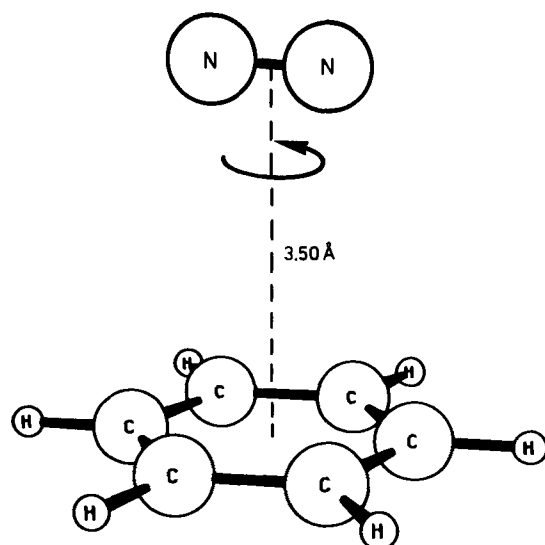


Abb. 13. Experimentell ermittelte Struktur des Benzol- $N_2$ -Komplexes. Das parallel zur Benzolebene im Abstand von  $3.50 \text{ \AA}$  angelagerte Stickstoffmolekül führt eine innere Rotation um die sechszählige Rotationsachse des Benzols aus.

einfachen zweiatomigen Molekülen mit anisotroper Polarisierbarkeit an Benzol. Benzol- $N_2$ -Cluster konnten mit der dopplerfreien Spektroskopie untersucht werden<sup>[36]</sup>. Das rotationsaufgelöste Spektrum weist auf eine Struktur hin, in der das  $N_2$ -Molekül parallel zur Benzoloberfläche (Abb. 13) adsorbiert ist. Es tauchen nämlich neben den Übergängen, die einer symmetrischen Rotorstruktur entsprechen, zusätzliche Linien auf, die nur mit einer inneren Rotation des  $N_2$ -Moleküls um die  $C_6$ -Achse des Benzols erklärt werden können. Der Abstand des Schwerpunkts des  $N_2$ -Moleküls von der Benzolebene beträgt  $3.50 \text{ \AA}$  und verringert sich bei elektronischer Anregung des Benzols in den  $S_1$ -Zustand um  $0.045 \text{ \AA}$ . Obwohl die innere Rotation des  $N_2$ -Moleküls ein kompliziertes spektroskopisches Problem darstellt, ist dieses Phänomen für zukünftige Untersuchungen von besonderem Interesse. Mit Hilfe der inneren Rotation läßt sich nämlich die Anisotropie und Welligkeit des van-der-Waals-Bindungspotentials bei Drehung um die sechszählige Achse untersuchen, die durch die periodisch unterschiedliche Elektronendichte längs des Benzolrings verursacht wird.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die rapide Entwicklung neuer Methoden in der Laserspektroskopie wird es möglich, auch an größeren molekularen Systemen spektroskopische Feinstrukturen zu beobachten, die in der konventionellen hochauflösenden Spektroskopie durch die Dopplerverbreiterung verdeckt werden. Die Eliminierung der Dopplerverbreiterung gestattet es, an solchen Systemen spektroskopische Untersuchungen mit einer Präzision durchzuführen, wie sie bisher nur an Atomen oder zweiatomigen Molekülen möglich war. Damit wird das Gebiet der Hochauflösungsspektroskopie innerhalb der Dopplerbreite für die Chemie erschlossen. Es wird auf diese Weise in zunehmendem Maße gelingen, chemisch relevante Fragen, die typisch für große Systeme sind, zu beantworten.

In der Reaktionskinetik kommt den intramolekularen Energieumverteilungsprozessen als vorgelagerten Primärschritten von chemischen Reaktionen eine entscheidende Bedeutung zu. Das detaillierte Verständnis dieser Prozesse sollte es ermöglichen, chemische Reaktionen in entscheidender Weise zu beeinflussen oder gar zu steuern. Aus diesem Grund ist es verständlich, daß in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Untersuchung der intramolekularen Schwingungsumverteilung zu verzeichnen waren. Während ein generelles theoretisches Verständnis der intramolekularen Schwingungsumverteilung anhand der Theorie der nichtstrahlenden Prozesse möglich ist, besteht ein erheblicher Mangel an präzisen experimentellen Ergebnissen, die einen kritischen Test der theoretischen Modelle zulassen. In diesem Artikel wurde an einem Testmolekül gezeigt, daß hierbei der höchstauflösenden Spektroskopie eine große Bedeutung zukommen wird. Die Auflösung der Bandenstruktur des Benzolspektrums in die vielen individuellen Rotationslinien ermöglichte es, die Entwicklung der Schwingungsumverteilung von der für ein kleines Molekül typischen Situation bis hin zum großen Molekül mit hoher Zustandsdichte zu verfolgen. Die Analyse dieser ersten Ergebnisse lieferte das überraschende Ergebnis, daß als Kopplungsmechanismus nicht nur anharmonische Kopplung in Betracht gezogen werden muß, sondern daß auch die

Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung in Form von Coriolis-Kopplung eine wesentliche Rolle spielt. Die so gewonnenen Ergebnisse werden auch einen quantitativen Vergleich mit theoretischen Modellen ermöglichen und einen tieferen Einblick in die Kopplungsmechanismen geben.

Der zweite Teil dieses Artikels zeigte, daß die dopplerfreie Spektroskopie bisher nicht zugängliche detaillierte spektroskopische Information über das große Gebiet schwach gebundener van-der-Waals-Komplexe vermittelt. Durch Kombination der dopplerfreien Anregung mit der massenselektiven Zwei-Photonen-Ionisation wird es möglich, das Rotationslinienspektrum spezieller Komplexe im Gemisch vieler Cluster zu messen, die im gekühlten Molekularstrahl erzeugt werden. Erste Untersuchungen ergaben die Struktur und die präzisen van-der-Waals-Abstände für Benzol-Edelgas-Dimere und -Trimere und für Komplexe von Benzol mit kleinen Molekülen. Sie demonstrieren die Präzision und Eindeutigkeit der Aussagen zur Struktur, die mit der dopplerfreien Spektroskopie möglich werden.

Die dopplerfreie Spektroskopie von van-der-Waals-Komplexen ist ein sehr junges Forschungsgebiet. Deshalb liegen dopplerfreie Spektren bisher nur von wenigen Prototypsystemen vor. Dennoch zeichnet sich bereits jetzt der Anwendungsbereich dieser neuen spektroskopischen Methode in voller Breite ab. Untersuchungen an größeren und unterschiedlich gebundenen Komplexen werden in naher Zukunft zu einem vertieften mikroskopischen Verständnis von komplexen zwischenmolekularen Bindungen, wie etwa der Wasserstoffbrückenbindung, und von Komplexierungs- und Solvatisierungsprozessen führen, die von großer Bedeutung für die Wechselwirkungen und Strukturen bei chemischen und biologischen Prozessen in der flüssigen Phase sind.

*Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung ihrer Forschungsarbeit. Den Herren Drs. Riedle, Schubert, Sieber und Weber sei für die produktive Zusammenarbeit beim Experimentieren und Interpretieren der Ergebnisse gedankt.*

Eingegangen am 3. Dezember 1991 [A 857]

- [1] D. W. Noid, M. L. Koszykowski, R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 32, 162.
- [2] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1952**, 38, 667.

- [3] Eine Übersicht gibt: C. S. Parmenter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1983**, 75, 7.
- [4] P. P. Sorokin, J. R. Lankard, *IBM J. Res. Dev.* **1966**, 10, 162; F. P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, *Appl. Phys. Lett.* **1966**, 9, 306.
- [5] Eine Übersicht gibt: W. Demtröder, *Laser Spektroskopie*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1991**.
- [6] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 4231.
- [7] H. J. Neusser, E. Riedle, *Comments At. Mol. Phys.* **1987**, 19, 331.
- [8] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, 9, 273.
- [9] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 220.
- [10] W. M. McClain, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2789.
- [11] R. M. Hochstrasser, J. E. Wessel, H. N. Sung, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 317.
- [12] L. Wunsch, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 31, 433.
- [13] P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 4143.
- [14] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic, New York, **1984**.
- [15] L. S. Vasilenko, V. P. Chebotayev, A. V. Shishaev, *JETP Lett.* **1970**, 12, 113.
- [16] F. Biraben, B. Cagnac, G. Grynberg, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, 32, 643; M. D. Levenson, N. Bloembergen, *ibid.* **1974**, 32, 645; T. W. Hänsch, K. Harven, G. Meisel, A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **1974**, 11, 50.
- [17] E. Riedle, H. Stepp, H. J. Neusser in *Laser Spectroscopy VI* (Springer Ser. Opt. Sci. 40) (Hrsg.: H. P. Weber, W. Lüthy), Springer, Berlin, **1983**, S. 144.
- [18] H. Sieber, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4620.
- [19] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold, New York, **1966**.
- [20] G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1967; M. Bixon, J. Jortner, *ibid.* **1968**, 48, 715.
- [21] L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 386.
- [22] J. H. Callomon, J. E. Parkin, R. Lopez-Delgado, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 13, 125; L. Wunsch, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1981**, 36, 1340. Eine Übersicht über strahlungslose Prozesse in Benzol gibt: C. S. Parmenter, *Adv. Chem. Phys.* **1972**, 22, 365.
- [23] E. Riedle, H. Stepp, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 110, 452.
- [24] E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4686.
- [25] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, **1954**.
- [26] D. H. Levy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, 31, 197.
- [27] *Atomic and Molecular Beam Methods, Bd. I* (Hrsg.: G. Scoles), Oxford Univ. Press, New York, **1988**.
- [28] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1978**, 33, 1546.
- [29] J. B. Hopkins, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 3739; K. H. Fung, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *ibid.* **1983**, 87, 5113; S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 86, 439; K. S. Law, M. Schauer, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4871.
- [30] K. H. Fung, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch. A* **1981**, 36, 1338.
- [31] T. Weber, A. von Barga, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 90.
- [32] T. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 77.
- [33] S. M. Beck, M. G. Liverman, D. L. Monts, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 232.
- [34] T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7689.
- [35] M. Schmidt, M. Mons, J. LeCalvé, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 177, 371.
- [36] T. Weber, A. M. Smith, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 79.