

# Experimente zur molekularen Reaktionsdynamik mit ausgerichteten Molekülen

Von Franz Josef Comes\*

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Photofragmentierung – sie wird auch Halbstoß genannt – ist ein Weg, den komplizierten Prozeß einer chemischen Reaktion – den Ganzstoß – besser zu verstehen. Durch die Verwendung von polarisiertem Licht wird eine Spektroskopie an ausgerichteten Molekülen möglich, und dadurch werden Informationen über den photochemisch erzeugten Zwischenzustand – den Übergangszustand – zugänglich. Obwohl die stabilen Endprodukte untersucht werden, können die Kräfte sichtbar gemacht werden, die für die Bewegung der Fragmente ursächlich sind. Daraus läßt sich ein Bild von dem Teil der Potentialhyperfläche gewinnen, auf dem die beobachtete Bewegung abläuft. Die Anwendungen dieser spektroskopischen Methode auf das Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  sind schon zum Schulbeispiel geworden. Der komplexe Zerfall der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  war eine Herausforderung an die Methode. Seine gelungene Analyse beweist ihre Aussagekraft.

## 1. Einleitung

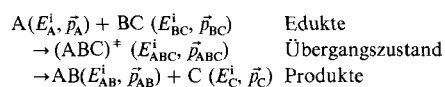
Das Ziel der Reaktionsdynamik ist es, den Mechanismus einer chemischen Reaktion aus den mikroskopischen Eigenschaften der beteiligten Teilchen abzuleiten, d. h. die Summierung mikroskopischer Prozesse soll den makroskopisch beobachteten Gesamtverlauf ergeben. Bisher ging man eher umgekehrt vor: Man versuchte, aus dem beobachteten Reaktionsverlauf auf die möglichen mikroskopischen Schritte zu schließen. Die makroskopische Reaktionsgeschwindigkeit entspricht aber einer Mittelung über mikroskopische, zustandsspezifische Edukt- und Produktzustände der beteiligten Teilchen und läßt deshalb einen detaillierten Einblick in das mikroskopische Geschehen direkt nicht zu. Die makroskopischen Geschwindigkeitsgesetze führen zu sehr nützlichen Aussagen über den quantitativen Ablauf einer Reaktion, sie sagen aber wenig über die wichtigen intra- und intermolekularen Bewegungen aus, die auf mikroskopischer Ebene den Ablauf einer chemischen Reaktion beschreiben.

Wenn wir mit Hilfe der Reaktionsdynamik die Kräfte kennenlernen wollen, die im Laufe einer Reaktion Bindungen auflösen und neu schaffen, muß es gelingen, die potentielle Energie, deren Ableitung diese Kräfte darstellen, als Ergebnis der experimentellen Beobachtungen zu extrahieren. Diese Information kann im Prinzip auch mit Hilfe der Quantenmechanik gewonnen werden. Aber wir wissen alle, daß die realen Systeme nur in wenigen Fällen einer exakten quantenmechanischen Bearbeitung zugänglich sind.

Wollen wir den Ablauf einer chemischen Reaktion, die durch den Stoß zweier Eduktmoleküle eingeleitet wird und hier der Einfachheit halber in zwei Produktmolekülen enden soll, in einem mikroskopischen Bild beschreiben, so sind die beteiligten Teilchen sowohl durch ihre Energien als auch durch ihre Impulse zu charakterisieren. Wenn  $E_N^i$  und  $\vec{p}_N$  die innere Energie bzw. der lineare Impuls des Teilchens  $N$  sind, dann läßt sich die Reaktion gemäß Schema 1 beschreiben.

Das Ziel der Reaktionsdynamik, zu einem Bild über das Wechselwirkungspotential zwischen den an der Reaktion beteiligten Teilchen zu gelangen, kann über eine geeignete Prä-

paration der Edukte erreicht werden. Wichtige Fortschritte für das experimentelle Studium der molekularen Reaktionsdynamik brachten die Anwendung von Molekularstrahlen und Lasertechniken. Im einfachsten Fall eines Molekularstrahlexperiments werden Teilchen A im Strahl auf Teilchen BC (unter Umständen ebenfalls in einem Strahl) geschossen und die reaktive Streuung in die Produkte AB und C beobachtet. In diesen Stoßprozessen unter Einzelstoßbedingungen werden gewöhnlich die Teilchen mit definierten Stoßenergien (Translationsenergien) versehen, und damit ist eine Untersuchung der reaktiven Streuung in Abhängigkeit der Stoßenergie und Stoßrichtung möglich (Festlegung von  $\vec{p}$ ).



Schema 1. Zwei Edukte mit bestimmten inneren Energien und linearen Impulsen reagieren zu zwei Produkten.

Mit Laserstrahlung können die Teilchen spezifisch angeregt und damit ihre innere Energie  $E^i$  gezielt beeinflusst werden (Festlegung von  $E^i$ ). Insbesondere kann das Laserlicht dazu verwendet werden, um ohne vorhergehenden Stoß ein Molekül in einen aktivierten Zustand ( $\neq$ ) zu bringen, aus dem Produkte AB + C entstehen. Dieser aktivierte Zustand kann infolge Umwandlung der inneren Energie zu einer unimolekularen Reaktion führen. Der Zerfall des aktivierten Moleküls ist aber auch eher direkt, d. h. ohne vorhergehende Umverteilung der Energie im Komplex  $(\text{ABC})^*$  möglich. In diesem auch „Halbstoß“ genannten Vorgang ist die Fragmentierung von  $(\text{ABC})^*$  in AB + C der gesuchte Prozeß. Er wird erfaßbar durch die Beobachtung der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung sowie der Zustandsverteilung der inneren Energie. Zur Ermittlung der Quantenzustandsverteilung der inneren Energie der Produkte sind Methoden wie die Infrarot-Chemilumineszenz oder die Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich sowie die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und die resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) geeignet. Geschwindigkeitsverteilungen der Produkte sind z. B. durch Dopplerspektroskopie meßbar.

[\*] Prof. Dr. F. J. Comes

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, W-6000 Frankfurt am Main 50

Die zustandsselektiven chemischen Prozesse vermitteln uns das detaillierteste Bild einer chemischen Reaktion und lassen uns die Vorgänge auf dem Weg von den Edukten zu den Produkten erkennen. Untersuchungen können an den transienten Teilchen (ABC)\* selbst durchgeführt werden, dann handelt es sich um Echtzeituntersuchungen im Pico- oder sogar Femtosekundenbereich, oder an den stabilen Produkten<sup>[1]</sup>. Im letzteren Fall beobachtet man über den gesamten Verlauf der Reaktion zeitintegrierte Größen.

Die Methode der Doppler- und Polarisationspektroskopie gehört zur Klasse der Experimente, die ihre Informationen aus den stabilen Produkten der Reaktion gewinnen<sup>[2]</sup>. Jedoch macht es die Bestimmung vektorieller Fragmentgrößen möglich, einen sehr genauen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen<sup>[3]</sup>. Diese Experimente sind deshalb in gewisser Weise komplementär zu Untersuchungen der reaktiven Streuung. Aus der Geschwindigkeit und dem Drehimpuls der Fragmente lassen sich Aussagen über die Form der Potentialfläche des Übergangszustandes ableiten, die für die Entstehung der Bewegungs- und Rotationsenergie ursächlich ist. Es ist eine faszinierende Idee, diese gerichteten Größen nutzen zu können, um die Kräfte zu bestimmen, die sie verursachen.

Die Doppler- und Polarisationspektroskopie nutzt die Möglichkeit, durch Anregung mit linear polarisiertem Licht eine Ausrichtung von Molekülen im Raum zu erzielen<sup>[3]</sup>. Die bei der Fragmentierung ausgerichteter Moleküle auftretende räumliche Asymmetrie ermöglicht in Verbindung mit einem schmalbandigen Laser eine Subdopplerspektroskopie, die sich von der bekannten Subdopplerspektroskopie an statistisch verteilten Molekülen (bulk) unterscheidet. Als Informationsquelle werden die Breite und die Form der dopplerverbreiterten Bande benötigt. Aus gerichteten Größen der Fragmente wie ihrer Geschwindigkeit und ihrem Drehimpuls lassen sich Aussagen über die Dynamik des Prozesses ableiten. Dazu werden diese Größen, die im Koordinatensystem des Moleküls definiert sind, auf Größen bezogen, die zur primären Ausrichtung im Laborkoordinatensystem geführt haben. Diese als Vektorkorrelationen bezeichneten Zusammenhänge enthalten die Informationen zur Dynamik in Form einer Aussage über die Kräfte, die zur gemessenen Verteilung der vektoriellen Größen geführt haben. Insbesondere sind das Aussagen über die Symmetrie und die Lebensdauer des Übergangszustandes, aber auch über die Form der Potentialfläche in den für die Fragmentierung relevanten Molekülkoordinaten.

Die Theorie kann viel zum Verständnis der beobachteten Phänomene beitragen, indem sie uns durch quantenmecha-

nische Rechnungen die Form der multidimensionalen Fläche der potentiellen Energie liefert, die für die Kernbewegungen während des Reaktionsgeschehens verantwortlich ist. Sie kann uns zugleich zeigen, wie unter bestimmten Anfangsbedingungen der Bewegung die Kerndynamik verlaufen wird, womit ein direkter Vergleich zwischen dem experimentellen Befund und den theoretischen Vorhersagen möglich wird. Bei den detaillierten Aussagen, die wir mit unseren modernen spektroskopischen Methoden machen können, ist umgekehrt eine Überprüfung theoretischer Ansätze möglich.

Die folgenden Abschnitte werden die spektroskopische Methode erläutern, mit der Informationen der beschriebenen Art zu erhalten sind. Diese Diskussion der Methode wird anhand der Fragmentierungsreaktion von Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$  geführt, weil sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  als ein Schulbeispiel für das spektroskopische Verfahren herausgestellt hat. Das Molekül bietet günstige Voraussetzungen für die Anwendung der Methode und ist deshalb das bestuntersuchte Molekül. Die aus diesen Studien gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend genutzt, um ein anderes Molekül, die Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$ , mit dem gleichen Verfahren zu untersuchen. Die Fragmentierung wird sich hier als ein komplexer Prozeß herausstellen. Ab-initio-Berechnungen der Potentialflächen zeigen darüber hinaus, daß die gemachten Aussagen mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen vollständig übereinstimmen.

## 2. Doppler- und Polarisationspektroskopie am Beispiel des $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls

### 2.1. Prinzipielles zur Methode

Die Fähigkeit von Molekülen, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren, wird durch deren Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  beschrieben. Zur Auslösung einer Fragmentierung wird in den meisten Fällen aus Energiegründen UV-Strahlung absorbiert werden müssen. Der durch die Absorption induzierte Übergang vom Anfangs- in den Endzustand wird in der Näherung des elektrischen Dipols durch ein Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  beschrieben.  $\vec{\mu}$  ist eine Vektorgröße und auf die Molekülkoordinaten bezogen.

Das Licht als elektromagnetische Welle ist durch den elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  der Welle charakterisiert. Schwingt der Feldvektor nur in einer Ebene, handelt es sich um linear polarisiertes Licht. Damit der Absorptionsquerschnitt für eine bestimmte Lichtwellenlänge  $\lambda$  maximal wird, müssen der Feldvektor  $\vec{E}$ , der durch die Präparierung des Lichts im



*Franz Josef Comes, geb. 1928, studierte bis zum Diplomabschluß Physik in Mainz und promovierte dann am Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz, wo er mit Paneth massenspektrometrische Untersuchungen an Meteoriten ausführte. Anschließend arbeitete er an der Universität Bonn zusammen mit Groth an Problemen der Molekülspektroskopie und Reaktionskinetik. Die Themen waren eng mit Fragen zur Physik und Chemie der hohen Atmosphäre verknüpft. Nach seiner Habilitation 1964 wurde er 1969 Professor an der Universität Bonn. 1970 erhielt er den Fritz-Haber-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft und war Gastprofessor an der University of Southern California, Los Angeles. 1971 folgte ein Gastaufenthalt in der Synchrotrongruppe des Desy in Hamburg und 1972 der Ruf an die Universität Frankfurt. Dort beschäftigt er sich mit Laseranwendungen in der Chemie, insbesondere Untersuchungen zur molekularen Reaktionsdynamik, der Atmosphärenchemie sowie Untersuchungen zur Photovoltaik, vor allem mit dem Ziel, Solarzellen aus amorphem Silicium und Germanium zu entwickeln.*

Laborkoordinatensystem definiert ist, und das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$ , das im Molekülkoordinatensystem definiert ist, parallel zueinander sein, da  $\sigma$  gemäß (1) mit dem skalaren Produkt von  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  verknüpft ist. Im anderen Extremfall, in dem  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  senkrecht zueinander sind, wird der Absorptionsquerschnitt verschwinden.

$$\sigma(\lambda) \sim (\vec{E} \cdot \vec{\mu})^2 \quad (1)$$

Durch die Lichtabsorption wird eine Verknüpfung der beiden Koordinatensysteme verursacht, so daß nach der Absorption die angeregten Moleküle eine Untergruppe ausgerichteteter Teilchen sind, die sich in einer Umgebung von statistisch orientierten, also ungeordneten Teilchen befinden. Wenn die Welle in  $z$ -Richtung linear polarisiert war, weisen die Übergangsdipolmomente vorzugsweise in diese  $z$ -Richtung. Die Verteilung wird wegen (1) durch  $\cos^2(\theta)$  beschrieben, wobei  $\theta = \angle(\vec{E} = z, \vec{\mu})$  ist. Die räumliche Intensitätsverteilung gleicht dann in ihrer Form dem aus der Quantenmechanik bekannten  $p_z$ -Orbital.

Die Verwendung von linear polarisiertem Licht zur Molekülfragmentierung macht es also möglich, Zerfallsprozesse zu beobachten, bei denen die angeregten und daraufhin zerfallenden Moleküle eine bevorzugte Ausrichtung zur Polarisationsrichtung des Lichts und damit zu einer gegebenen Raumrichtung haben. Ausrichtung der angeregten Moleküle bedeutet hier nicht, daß eine Kraft ausgeübt wird, um die Moleküle in eine bestimmte Raumrichtung zu bringen, sondern daß nur diejenigen Moleküle, deren  $\vec{\mu}$ -Momente zufällig parallel zur Polarisationsrichtung sind, mit maximaler Wahrscheinlichkeit angeregt und zur Dissoziation veranlaßt werden. Die auftretenden Fragmente stammen dann ausschließlich von ausgerichteten Eduktmolekülen. Da die Ausrichtung der Moleküle mit der Molekülgeometrie korreliert ist, werden die Flugrichtungen der Fragmente aufgrund der Abstoßung bei der Dissoziation im allgemeinen eine räumliche Asymmetrie zeigen.

Bei der Photolyse erhalten die Fragmente Energie aus dem Zerfallsprozeß, die auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt wird. Diese Energieverteilung ist spezifisch für den Zerfallsprozeß. Es ist das Ziel von Dynamikuntersuchungen, gerade diese Verteilung zu analysieren. Die einzelnen Energieformen der Produkte, z.B. die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  und die Rotationsenergie  $E_{\text{rot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{rot}}$  sind skalare Größen –, sind mit vektoriellen Größen wie der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und dem Drehimpuls  $\vec{J}$  der Fragmente verbunden. Wollen wir diese Größen feststellen, so muß gewährleistet sein, daß über die gesamte Zeit des Molekülzerfalls bis zum Nachweis der Produkte das System ohne Einfluß von außen, d. h. hier stoßfrei bleibt. Wir benötigen also als spektroskopische Größen solche, die den *naszenten* Produkten der Zerfallsreaktion zuzuordnen sind.

Eine Methode, die diese Beobachtung naszenter Teilchen ermöglicht, ist die schnelle Spektroskopie mit einer Zeitauflösung im Nanosekundenbereich. Eine solche Zeitauflösung ist ausreichend, weil die Experimente unter reduziertem Druck, gewöhnlich bei einigen Millitorr ablaufen, so daß die Zeiten zwischen zwei Stößen in den Mikrosekundenbereich fallen.

Eine prinzipielle Anordnung könnte so aufgebaut sein, daß ein Photolyseblitz von einigen Nanosekunden die Eduktmoleküle anregt und ein zweiter Blitz (Nachweisblitz), eben-

falls mit einer Pulsdauer von einigen Nanosekunden, nach einer zeitlichen Verzögerung, die mindestens der einfachen Pulsdauer entspricht, die Detektion der Produkte ermöglicht. Ein solches Experiment wird auch ein „pump“- und „probe“-Experiment genannt und soll in seinen Einzelheiten in Abschnitt 3 näher besprochen werden.

Eine wichtige Anfangsinformation für die Anwendung der Doppler- und Polarisationspektroskopie ist der Energieinhalt der Produkte, der durch die skalaren Größen ausgedrückt wird. Es zeigt sich bei der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit UV-Licht [Gl. (2)], daß die beiden OH-Produktmoleküle eine



für die Dopplerspektroskopie sehr günstige Energieverteilung haben, da die Energie im wesentlichen Bewegungsenergie ist. Nach Gleichung (3) verteilt sich die vom Eduktmolekül aufgenommene Quantenenergie  $E_{\text{hv}}$  zusammen mit der

$$E_{\text{exc}} = E_{\text{hv}} + E^i(\text{H}_2\text{O}_2) - E_{\text{dis}} \quad (3)$$

bei der Temperatur  $T$  schon vorhandenen thermischen Energie  $E^i(\text{H}_2\text{O}_2)$  unter Abzug der Dissoziationsenergie  $E_{\text{dis}}$  als Anregungsenergie  $E_{\text{exc}}$  auf die beiden Produkte. Bei der Photolysewellenlänge  $\lambda = 266 \text{ nm}$  besteht  $E_{\text{exc}}$  etwa zu 90 % aus kinetischer Energie und zu 10 % aus Rotationsenergie. Schwingungsenergie tritt nicht meßbar auf<sup>[4]</sup>. Bei dieser Photolyseenergie erhalten die beiden OH-Produktmoleküle eine Geschwindigkeit von etwa  $3700 \text{ ms}^{-1}$ , d. h. sie sind erheblich schneller als thermische Teilchen. Die OH-Fragmente sind dadurch in bezug auf ihre Geschwindigkeit nahezu monoenergetisch. Diese Tatsache wird zu außerordentlich scharfen Dopplerprofilen führen.

## 2.2. Räumliche Anisotropie; die $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation

Betrachten wir als einfachstes Beispiel den Zerfall eines Moleküls AB in die Fragmente A und B, bei dem das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  senkrecht zur Achse A-B stehen soll, entlang der die Dissoziation erfolgt. Alle Moleküle AB, deren Dissoziationsachsen in einer Ebene senkrecht zur  $\vec{\mu}$ -Richtung liegen, haben dann die gleiche Anregungswahrscheinlichkeit.

Abbildung 1 zeigt zwei der möglichen Fälle. Es besteht Zylindersymmetrie, alle Richtungen in der Ebene sind gleichberechtigt. Wollen wir die Fragmente optisch (z.B. durch laserinduzierte Fluoreszenz) nachweisen, so stellt sich aufgrund der Fragmentgeschwindigkeit ein Doppler-Effekt ein, der für jede Richtung in der Ebene gleich ist. Schaut der

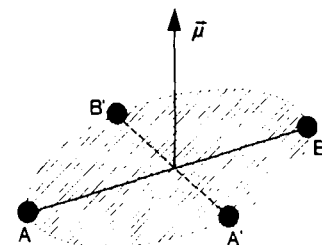


Abb. 1. Nach der Anregung von A–B durch linear polarisiertes Licht sind für einen Großteil der angeregten Moleküle die Übergangsmomente  $\vec{\mu}$  parallel ausgerichtet. Jede andere Richtung der Molekülachse, z.B. A'–B', in der zu  $\vec{\mu}$  senkrechten Ebene ist gleichberechtigt und führt zur gleichen Ausrichtung.

Beobachter aber z. B. in  $\vec{\mu}$ -Richtung auf die Fragmente, d. h. senkrecht auf die beschriebene Ebene, so registriert er keinen Doppler-Effekt, d. h. keine Linienverbreiterung, da die Geschwindigkeit der wegfliegenden Fragmente in diesem speziellen Fall keine Komponente in der Beobachtungsrichtung hat. Aus der räumlichen Asymmetrie des Doppler-Effekts bei den Dissoziationsprodukten läßt sich der lineare Impuls  $\vec{p}$  der Fragmente bestimmen.

In der Realität werden nicht nur die Moleküle angeregt, deren Momente  $\vec{\mu}$  parallel zum elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  sind, sondern auch solche, deren Übergangsdipolmoment schräg zur  $\vec{E}$ -Richtung steht, die also eine nicht verschwindende  $\vec{\mu}$ -Komponente in  $\vec{E}$ -Richtung haben. Bei schräger Einstellung von  $\vec{\mu}$  zu  $\vec{E}$  sinkt lediglich die Anregungswahrscheinlichkeit gemäß einer  $\cos^2$ -Funktion, wie es Gleichung (1) ausdrückt. Die parallel zu  $\vec{E}$  ausgerichteten Moleküle tragen daher den größten Teil zur Gesamtanregung und zur Fragmentbildung bei.

Das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül hat in seinem elektronischen Grundzustand nur eine geringe Symmetrie. Es gehört zur Symmetriegruppe  $C_2$ , die nur die Repräsentationen A und B enthält, so daß die elektronischen Singulettzustände nur  $^1\text{A}$ - und  $^1\text{B}$ -Zustände sein können. Da der Grundzustand ein  $^1\text{A}$ -Zustand ist, haben wir Übergänge  $^1\text{A} \leftarrow ^1\text{A}$  und  $^1\text{B} \leftarrow ^1\text{A}$  zu betrachten. Im ersteren Fall fällt das zugehörige Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  aus Symmetriegründen mit der  $C_2$ -Achse zusammen und steht damit senkrecht auf der O-O-Achse, wie Abbildung 2 zeigt. Ein Ergebnis der Dopplerspektrosko-

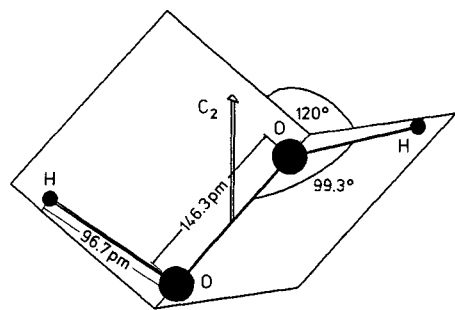


Abb. 2. Gleichgewichtskonfiguration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $C_2$ -Achse.  $\vec{\mu}$  ist für den  $^1\text{A} \leftarrow ^1\text{A}$ -Übergang parallel zur  $C_2$ -Achse.

pie (siehe später in diesem Abschnitt) ist, daß der erste elektronisch angeregte Zustand von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein  $^1\text{A}$ -Zustand ist<sup>[5, 6]</sup>. Bei höherer Anregungsenergie wird simultan in  $^1\text{A}$ - und  $^1\text{B}$ -Zustände angeregt<sup>[7]</sup>. Für die Anregung in den  $^1\text{B}$ -Zustand gilt – ebenfalls aus Symmetriegründen, – daß  $\vec{\mu}$  in einer Ebene liegen muß, die senkrecht zu  $C_2$  ist und damit die O-O-Achse enthält. Quantenmechanische Rechnungen haben weiterhin gezeigt, daß für die Anregung in den energetisch niedrigsten  $^1\text{B}$ -Zustand das zugehörige  $\vec{\mu}$ -Moment nahezu mit der O-O-Achse zusammenfällt<sup>[8]</sup>. Bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 266 \text{ nm}$  wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausschließlich in den  $^1\text{A}$ -Zustand angeregt<sup>[4, 5]</sup>. Wegen der Lage von  $\vec{\mu}$  senkrecht zur O-O-Achse liegen die Sauerstoffatome der angeregten Moleküle zum größeren Teil [Gl. (1)] in der  $xy$ -Ebene, wenn die Polarisation in  $z$ -Richtung erfolgt. Dissoziiert das *angeregte Eduktmolekül ohne Zeitverzögerung*, dann werden die beiden Fragmente mit hoher und einheitlicher Geschwindigkeit  $\vec{v}$  in Richtung der O-O-Achse, entlang der die

Dissoziation erfolgt, beschleunigt. Wegen der Zylindersymmetrie sind alle Richtungen in der  $xy$ -Ebene gleichberechtigt.

Werden, wie in Abbildung 3 a und 3 b skizziert, die Fragmente durch den Nachweislasers in  $x$ -Richtung beobachtet, verursachen alle OH-Fragmente, die sich in  $x$ -Richtung auf den Laser zu- oder von ihm weg bewegen, eine maximale Doppler-Verschiebung. Teilchen, die sich senkrecht zur Beobachtungsrichtung bewegen ( $y$ -,  $z$ -Richtung), zeigen keinen Doppler-Effekt, da nur eine Komponente der Geschwindigkeit in Beobachtungsrichtung davon betroffen wäre. Aufgrund der räumlich anisotropen Verteilung der Fragmentgeschwindigkeiten  $\vec{v}$ , die eine Folge der primären Ausrichtung der Eduktmoleküle ist, treten keine Fragmente auf, deren  $\vec{v}$ -Vektoren mit der  $z$ -Achse zusammenfallen.

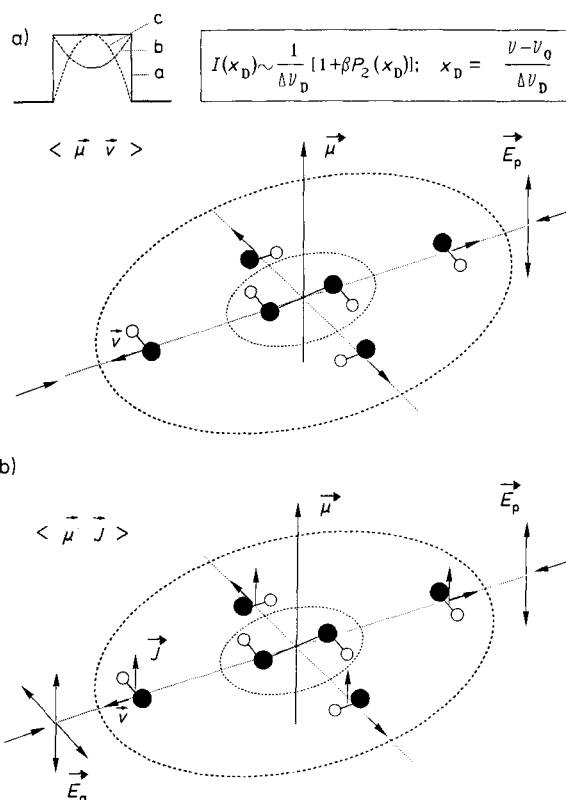


Abb. 3. Veranschaulichung der Vektorkorrelationen. a)  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation; b)  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation.

Für nicht ausgerichtete Eduktmoleküle (isotrope Verteilung) erhält man aufgrund des Doppler-Effekts ein rechteckiges Bandenprofil (Abb. 3 a, Kurve a). Dabei sind ein unendlich hohes Auflösungsvermögen (d. h. eine verschwindende Laserlinienbreite) und eine einheitliche Geschwindigkeit der Fragmente vorausgesetzt.

Im diskutierten Beispiel (Anregung in den  $^1\text{A}$ -Zustand von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $z$ -polarisiertes Licht) werden keine Fragmentgeschwindigkeitsvektoren in  $z$ -Richtung auftreten. Für den Beobachter in  $x$ -Richtung würden in  $z$ -Richtung fliegende Teilchen keinen Doppler-Effekt verursachen. Gegenüber dem isotropen Fall tritt damit ein Mangel an Teilchen ohne Doppler-Effekt auf, wodurch aus dem Rechteckprofil ein Profil mit einer Einbuchtung (englisch: dip) in der Mitte wird (Abb. 3 a, Kurve b).

Wäre dagegen die Beobachtungsrichtung die  $z$ -Richtung, so würde man das Profil c (Abb. 3 a) sehen. Der größte Teil

der Fragmente bewegt sich in der  $xy$ -Ebene und zeigt für den Beobachter keinen Doppler-Effekt. Erhält man experimentell Kurven, die den Fällen b und c aus Abbildung 3a entsprechen, dann kann rückblickend geschlossen werden, daß der angeregte Molekülzustand im Falle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein  $^1\text{A}$ -Zustand ist. Die über den Doppler-Effekt ermittelte Asymmetrie der Geschwindigkeitsverteilung gibt uns Auskunft über die Symmetrie des Moleküls im angeregten Zustand. Die mathematische Beschreibung der Profilformen ist ebenfalls in Abbildung 3a gegeben, wobei  $\beta$  der Asymmetrieparameter ist, der die physikalische Information enthält.  $P_2$  ist das zweite Legendre-Polynom von  $\cos \theta$ . Für  $\theta = 0$  wird der isotrope Fall erhalten. Der diskutierte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fall wird durch  $\beta = -1$  beschrieben. Im Falle einer reinen Anregung in den niedrigsten  $^1\text{B}$ -Zustand ( $\vec{\mu}$  fällt mit der O-O-Achse zusammen) wären die beiden Profile in bezug auf ihre räumliche Zuordnung gerade vertauscht.

Das beschriebene Beispiel zeigt uns die Ergebnisse der Korrelation des Vektors  $\vec{\mu}$  unseres Eduktmoleküls mit den Geschwindigkeitsvektoren  $\vec{v}$  seiner Fragmente, die  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation.

Die Ausführungen haben gezeigt, wie unter gegebenen Voraussetzungen die Dopplerprofile auszusehen haben. Wir wollen nun am Beispiel der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 266 nm ein experimentelles Ergebnis besprechen (Abb. 4). Die Aus-

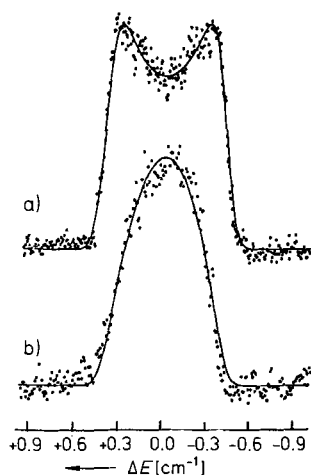


Abb. 4. Spektren des  $Q_1(4)$ -Übergangs (siehe auch Abschnitt 2.3) von OH [5] bei Anregung mit dem Nachweislasers. a) Photolyse- und Nachweislasersstrahlen coaxial und parallel zueinander polarisiert; b) Strahlrichtungen senkrecht zueinander mit der gleichen Polarisation wie in a). Als Asymmetrieparameter  $\beta$  erhält man  $-0.71$ .

wertung der Bandenformen ergibt, daß der Asymmetrieparameter  $\beta = -0.71$  ist und damit vom vorausgesagten Wert  $-1$  merklich abweicht<sup>[5]</sup>. Es gibt zunächst zwei denkbare Gründe für diese Abweichung: Erstens, bei der Wellenlänge 266 nm wird nicht nur in den  $^1\text{A}$ -Zustand sondern simultan in die Zustände  $^1\text{A}$  und  $^1\text{B}$  angeregt, was zwangsläufig zu einer Erniedrigung der Asymmetrie führte. Das würde mit dem Streben von  $\beta$ , einen der Zahl Null näheren Wert anzunehmen, harmonisieren. Man kann diese Möglichkeit jedoch ausschließen, weil Messungen bei anderen Wellenlängen, z.B. bei 308 und 248 nm, dieselben Ergebnisse lieferten. Zweitens, die Annahme einer sofortigen Dissoziation ist nicht zutreffend. Tatsächlich benötigt ein Molekül eine bestimmte Zeit für den Zerfall. Während dieser Zeit wird es aufgrund seiner thermischen Anregung weiterhin z.B. Rotationsbewegungen durchführen. Bei einer Rotation bewegen sich Molekül- und Laborkoordinatensystem gegeneinander mit der Folge, daß

die Asymmetrie, hervorgerufen durch die ursprüngliche Molekülausrichtung, vermindert wird. Dies hat den beobachteten zu kleinen Wert von  $\beta$  zur Folge.

Wie Bush und Wilson<sup>[9]</sup> gezeigt haben, kann aus dem experimentellen Wert von  $\beta$  und der Kenntnis der Rotationsgeschwindigkeit des Eduktmoleküls die mittlere Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Moleküls berechnet werden. Die Rotationsgeschwindigkeit ergibt sich aus den Rotationskonstanten und der Temperatur der Moleküle. Für das experimentelle  $\beta$  erhält man im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fall als mittlere Lebensdauer  $\tau = 60$  fs. Dieser Wert ist von der Größenordnung der Zeit für eine Molekülschwingung, was uns zu dem Schluß kommen läßt, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül nach der Anregung auf dem schnellsten Wege zerfällt. Die Potentialfläche des angeregten Zustands muß in bezug auf die Dissoziationskoordinate rein repulsiv sein. Wir erhalten somit durch die Dopplerspektroskopie erstmals Auskünfte über die Potentialfläche des Zustandes, aus dem die Fragmente entstehen. Es ist ein erklärtes Ziel der Doppler- und Polarisationspektroskopie, die Form der Potentialfläche zu erfahren, deren Gradienten in den entsprechenden Koordinaten die Kräfte beschreiben, die die Bewegung der Fragmente verursachen.

### 2.3. Asymmetrie der Rotation; die $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation

Bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fragmentierung entstehen die zweiatomigen Produktmoleküle OH. Wir interessieren uns im folgenden für die Rotation dieser Fragmente. Der Drehimpuls  $\vec{J}$  steht bei zweiatomigen Molekülen senkrecht auf der Kernverbindungsachse. Zum Nachweis der OH-Fragmente werden diese in den  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand angeregt. Es sind wegen der  $J$ -Auswahlregeln R-, P- und Q-Übergänge möglich. Für R- und P-Übergänge ( $\Delta J = \pm 1$ ) ist das zugehörige Fragmentübergangsmoment  $\vec{\mu}_F$  des OH-Moleküls senkrecht, für Q-Übergänge ( $\Delta J = 0$ ) parallel zu  $\vec{J}$  ausgerichtet. Wird nun das Licht des Nachweislasers ( $\vec{E}_p$ ) ebenfalls linear polarisiert, so kann die Ausrichtung der Fragmente bezüglich einer vorgegebenen Raumrichtung gemessen werden. Parallelität von  $\vec{\mu}_F$  und  $\vec{E}_p$  bei Q-Übergängen und damit maximale Anregungswahrscheinlichkeit bedeuten,  $\vec{J}$  ist parallel zu  $\vec{E}_p$ ,  $\vec{J} \parallel \vec{E}_p$ . Bei R- und P-Übergängen heißt Parallelität von  $\vec{\mu}_F$  und  $\vec{E}_p$ , daß  $\vec{J}$  senkrecht zu  $\vec{E}_p$  ist,  $\vec{J} \perp \vec{E}_p$ .

Das Verhältnis der Bandenintensitäten von R- oder P- zu Q-Übergängen bei vorgegebener Beobachtungs- und Polarisationsrichtung des Nachweislasers spiegelt die vektorielle Ausrichtung der Fragmentdrehimpulse im Raum wider. Damit erhält man eine weitere Vektorkorrelation zwischen der Ausrichtung des Eduktmoleküls anhand seines Übergangsdipolmoments  $\vec{\mu}$  und dem Drehimpuls  $\vec{J}$  des Fragments. Man spricht hier von Alignment.

Abbildung 3b zeigt das erweiterte Bild des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls mit Einschluß der Fragmentrotation. Der beschriebene Fall ist dadurch vereinfacht, daß die  $\vec{J}$ -Vektoren senkrecht auf der  $xy$ -Ebene stehen. Das ist aber für die Erklärung der  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation unerheblich.

Die beiden in Abbildung 3 gezeigten Vektorkorrelationen enthalten je eine Information aus dem Laborkoordinatensystem ( $\vec{\mu}$  ist durch  $\vec{E}$  des anregenden Lichts im Raum festgelegt) und aus dem Molekülkoordinatensystem ( $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  sind durch die Geometrie des Moleküls bestimmt).

## 2.4. Die $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation

Wir haben gesehen, daß die endliche Lebensdauer der zerfallenden Moleküle deren ursprüngliche Ausrichtung vermindert. Dadurch gehen auch die  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ - und  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelationen mit zunehmender Lebensdauer weitgehend verloren. Die Information über die spezifische Dynamik des Molekülzerfalls ist aber nach wie vor vorhanden. Wird die Fragmentrotation durch eine bestimmte intramolekulare Bewegung, z.B. durch eine Biegebewegung, hervorgerufen, dann werden, wie wir später in diesem Abschnitt noch sehen werden, die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und der Drehimpuls  $\vec{J}$  der Fragmente immer vorzugsweise senkrecht zueinander ausgerichtet sein. Es ist also unser Bestreben, die Rotation des Muttermoleküls während dessen Lebensdauer in ihrer Wirkung auf das Resultat auszuschalten, um die Korrelation von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  klar erkennen zu können. Wenn  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  mit  $\vec{\mu}$  korreliert sind, sind sie auch untereinander korreliert. Diese Vektorkorrelation ist aber im Gegensatz zu den bisher besprochenen Korrelationen nicht mehr an das Laborkoordinatensystem gebunden, da  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  nur noch den Fragmentbewegungen zugeordnet sind. Wir müssen daher die Korrelation von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  durch eine Transformation bestimmen. R. N. Dixon hat einen praktischen Formalismus entwickelt, wie diese Transformation auszuführen ist<sup>[10]</sup>. Das Ergebnis der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation ist also eine Information, die nicht von der Lebensdauer des Eduktmoleküls abhängt und auch dann noch erhältlich ist, wenn das Molekül z.B. unter Prädissoziation nach einer – für eine Dissoziation – langen Lebensdauer zerfällt. P. Houston et al. haben im Fall des prädissoziierenden Glyoxals durch Analyse des Fragments CO gezeigt, daß die  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation selbst nach einer Lebensdauer im angeregten Zustand von 1  $\mu$ s (viele tausend Rotationen des Moleküls) erhalten ist, wenn das Molekül zunächst ausgerichtet war<sup>[11]</sup>.

Mit der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation sind wir also in der Lage, die Wirkung der Drehbewegungen des Eduktmoleküls, die sich in einer Verminderung der ursprünglichen Molekülausrichtung äußern, auf die Analyse der Fragmentbewegungen auszuschalten. Auch Moleküle mit einer hohen Lebensdauer im angeregten Zustand lassen in der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation die volle Zerfalldynamik erkennen.

Welche Auskünfte werden aus der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation erhalten? Wir betrachten dazu zunächst den Zerfall eines planaren Moleküls. Erfolgt die Fragmentierung durch eine Bewegung in der Ebene, wie es Abbildung 5a zeigt, so liegen die Geschwindigkeitsvektoren  $\vec{v}$  ebenfalls in dieser Ebene. Eine Biegeschwingung in dieser Ebene erzeugt eine Fragmentrotation, deren Drehimpulsvektor senkrecht zur Ebene steht. Das hat prinzipiell eine senkrechte Korrelation von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  zur Folge. Allgemein gilt also, daß die Fragmentierung

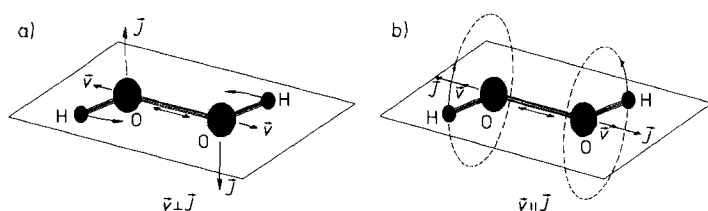


Abb. 5. Richtungen von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  nach dem Zerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Abhängigkeit von der in der Fragmentierung aktiven Mode. a)  $\vec{v} \perp \vec{J}$ ; die aktive Mode ist eine Biegebewegung. b)  $\vec{v} \parallel \vec{J}$ ; die aktive Mode ist eine Torsionsbewegung.

durch eine Bewegung des Moleküls in einer Ebene eine senkrechte Korrelation von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  bewirkt. Dabei nimmt das im nächsten Absatz beschriebene bipolare Moment  $\beta_{vJ}$  den Wert  $-1/2$  an. Ist dagegen die Fragmentrotation aus einer Torsionsbewegung entstanden (Abb. 5b), dann wird  $\vec{J}$  parallel zu  $\vec{v}$  ausgerichtet ( $\beta_{vJ} = +1$ ).

Dixon hat eine Entwicklung des Asymmetrieparameters  $\beta$  nach den bipolaren Momenten  $\beta_{\mu v}$ ,  $\beta_{\mu J}$ ,  $\beta_{vJ}$  und  $\beta_{\mu vJ}$ , die die Korrelationen der jeweils als Indices angezeigten Fragmenteneigenschaften beschreiben, durchgeführt<sup>[10]</sup> [Gl. (4)]. Die numerischen Werte  $b_0$  bis  $b_4$  für die verschiedenen experimentellen Anordnungen wurden von Dixon bestimmt. Die bipolaren Momente werden aus den R-, P- und Q-Banden erhalten.

$$\beta = \frac{b_2 \beta_{\mu v} + b_3 \beta_{vJ} + b_4 \beta_{\mu vJ}}{b_0 + b_1 \beta_{\mu J}} \quad (4)$$

Die Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigt, daß die bipolaren Momente  $\beta_{vJ}$  für die Rotationszustände der OH-Fragmente, die beim  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall besetzt werden, durchweg positiv sind. Im Falle einer Anregungswellenlänge von 193 nm, bei der ausgedehnte experimentelle Untersuchungen<sup>[12]</sup> wie auch Dynamikberechnungen durchgeführt wurden<sup>[13]</sup>, liegt der Wert von  $\beta_{vJ}$  nahe bei  $+1$ , was eine weitgehende Parallelität von  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  der Fragmente anzeigt. Die die Fragmentierung verursachende Molekülbewegung ist also eine Drehbewegung aus der Molekülebene heraus, eine Torsion.

Dieses interessante Ergebnis kann zwei Ursachen haben. Die Torsionsschwingung, sie ist die Schwingung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit der geringsten Energie, ist bei Raumtemperatur im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Grundzustand angeregt. Es könnte also die Fragmentbewegung aus dieser Anregung gespeist werden. Der interessantere Fall liegt aber vor, wenn die beobachtete Torsion ein Resultat der Form der Potentialfläche des angeregten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zustandes ist. Kühlen wir die Eduktmoleküle stark ab, so entziehen wir ihnen innere Energie. Bleibt die gemessene Korrelation dabei erhalten, dann ist sichergestellt, daß der angeregte Zustand für den beobachteten Effekt maßgebend ist. Das kann experimentell in der Weise untersucht werden, daß die Moleküle im Molekularstrahl durch adiabatische Entspannung in die Nähe des absoluten Nullpunkts abgekühlt werden. Dabei fand man keine wesentliche Änderung der Korrelation, womit der Ursprung der zur Fragmentierung führenden Torsion in der Form der Potentialfläche des angeregten Zustandes zu suchen ist<sup>[7, 14]</sup>.

## 2.5. Die $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation; simultane Anregung mehrerer Zustände

Mit der Methode der Doppler- und Polarisationspektroskopie können aber noch weitere Details eines Molekülzerfalls aufgeklärt werden. Hierzu ist eine Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens der Nachweisapparatur notwendig. Für die bisher beschriebenen Experimente genügte es, die Form der Absorptionsbande so weit aufzulösen, daß ihr Formparameter berechenbar war. Wie wir im folgenden sehen werden, sind diese Banden bei genauerem Hinsehen aber zusammengesetzte Banden, deren Auflösung eine weitere Information über den Zerfallsprozeß liefert.

Der Zerfall eines vieratomigen Moleküls in zwei zweiatomige Produkte (z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^{(A)} + \text{OH}^{(B)}$ ) kann zu ver-

schiedenen Werten der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation führen. Ist das bipolare Moment  $\beta_{vJ} = 1$ , so ist die Torsionsbewegung des Muttermoleküls die treibende Kraft für den Zerfall. Die beiden Zwillingsstöchter aus dem Zerfallsprozeß,  $\text{OH}^{(A)}$  und  $\text{OH}^{(B)}$ , werden gleich große Rotationsenergien erhalten mit entgegengesetzten Drehrichtungen. Diese Paarbildung führt zu einer weiteren Vektorkorrelation, der  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation.  $\text{OH}^{(A)}$  und  $\text{OH}^{(B)}$  werden paarweise gebildet, so daß  $\vec{J}_A = -\vec{J}_B$  ist und damit bei Vernachlässigung des Vorzeichens die  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation den Wert 1:1 hat. Eine Abweichung davon ist als Zeichen für zusätzliche Bewegungen in einer Ebene durch das Muttermolekül zu sehen.

Es stellt sich die Frage, auf welche Weise zu erreichen wäre, die beiden koinzident aus einem Muttermolekül gebildeten OH-Fragmente sichtbar zu machen. Wir wissen aus den Experimenten, daß bei der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zwei OH-Fragmente entstehen, die eine Verteilung in der Besetzung ihrer Rotationszustände aufweisen. Bei ein und derselben Anregungsenergie können die Muttermoleküle offenbar über verschiedene Zerfallskanäle reagieren. Die Rotationsverteilung hat zwar nach Abbildung 6 bei einer bestimmten Rotationsquantenzahl ein Maximum, jedoch wäre es durchaus möglich, daß OH-Fragmente in niedrigeren Rotationszuständen eher mit solchen in höheren Zuständen und umgekehrt gepaart sind. Dies hinge nur von der speziellen Zerfalldynamik ab.

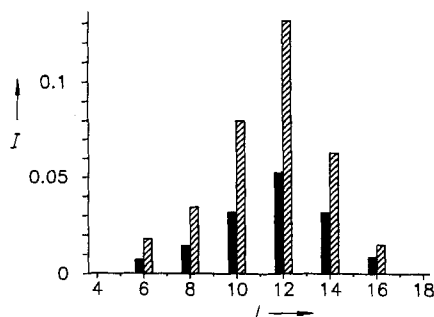
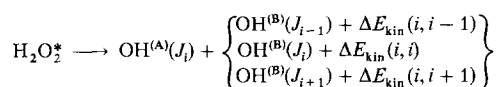
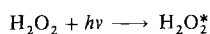


Abb. 6. Rotationsverteilung für die OH-Produkte nach simultaner Anregung von kaltem  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Zustände  $\tilde{\text{A}}^1\text{A}$  (■) und  $\tilde{\text{B}}^1\text{B}$  (▨) mit Licht der Wellenlänge 193 nm. Zur Vereinfachung sind nur die Werte für gerade Quantenzahlen  $J$  eingezeichnet.  $I$  = Besetzung der Rotationsniveaus in relativen Einheiten.

Wir wollen die verschiedenen Möglichkeiten an einem einfachen Beispiel demonstrieren, bei dem vereinfachend von drei Kanälen ausgegangen werden soll (Schema 2). Da beim  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall keine Schwingungsenergie in den Fragmenten auftritt, sind nur Rotationsenergie, gekennzeichnet durch die Quantenzahl  $J$ , und kinetische Energie, gekennzeichnet durch  $\Delta E_{\text{kin}}$ , vorhanden. Jeder der drei Kanäle liefert eine andere Kombination rotierender Fragmente, die sich wegen des Energieerhaltungssatzes in der kinetischen Energie unterscheiden müssen. Beobachten wir OH-Fragmente im Quantenzustand  $J_i$ , so muß sich die gemessene Rotations-



Schema 2. Verschiedene  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfallskanäle als Ursache der Rotationsverteilung der Fragmente.

bande in ihrer Dopplerbreite aus den Beiträgen der drei Prozesse von Schema 2 zusammensetzen. Die zugehörigen kinetischen Energien sind  $\Delta E_{\text{kin}}(i, i-1)$ ,  $\Delta E_{\text{kin}}(i, i)$  und  $\Delta E_{\text{kin}}(i, i+1)$ . Die zu erwartende Dopplerbande setzt sich also aus drei Banden unterschiedlicher Dopplerbreite gemäß den bei der Fragmentierung freiwerdenden unterschiedlichen kinetischen Energien zusammen (Abb. 7). Die Höhen

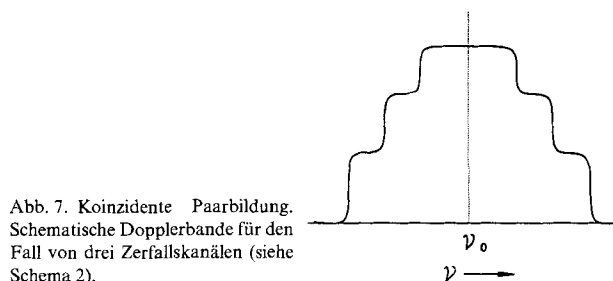


Abb. 7. Koinzidente Paarbildung. Schematische Dopplerbande für den Fall von drei Zerfallskanälen (siehe Schema 2).

der Einzelbanden sind proportional den Gewichten der zugehörigen Zerfallskanäle, die sich somit aus den Flanken der Bandenprofile gewinnen lassen. Wir sehen hieran, daß das spektrale Auflösungsvermögen des Nachweislasers stark gesteigert werden muß, um diese Information zugänglich zu machen. Durch hochaufgelöste Spektroskopie, d.h. durch eine Analyse der Flanken einer dopplerverbreiterten Rotationsbande ergibt sich also die Möglichkeit, koinzidente Produktpaare zu untersuchen und die Paarbildungswahrscheinlichkeiten zu bestimmen. Diese sind nichts anderes als die schon erwähnte  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation. Sie drückt aus, wie wahrscheinlich es ist, für ein mit  $J_i$  gebildetes Fragment das zugehörige Partnerteilchen in den Zuständen  $J_{i+1}$ ,  $J_i$  und  $J_{i-1}$  zu finden.

## 2.6. Vektorkorrelationen bei der simultanen Anregung in mehrere Dissoziationskontinua; isotopensubstituierte Moleküle

Mit Licht der Wellenlänge 193 nm wird anders als bei 266 nm (siehe Abschnitt 2.2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  simultan in die beiden schon erwähnten Moleküzzustände  $^1\text{A}$  und  $^1\text{B}$  angeregt. Wie schon beschrieben, fällt das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  für die Anregung in den niedrigsten  $^1\text{A}$ -Zustand mit der  $\text{C}_2$ -Achse zusammen, ist also senkrecht zur O-O-Verbindungsachse. Im Falle einer  $^1\text{B}$ -Zustandes hatten ab-initio-Rechnungen ergeben, daß das zugehörige  $\vec{\mu}$ -Moment etwa mit der O-O-Achse zusammenfällt. Immer dann, wenn die Anregung in den  $^1\text{A}$ -Zustand eine Bandenform ähnlich der Kurve b in Abbildung 3a ergibt, muß zwangsläufig die Anregung in den  $^1\text{B}$ -Zustand das komplementäre Bild (Kurve c in Abb. 3a) erbringen und vice versa. Das beruht einfach darauf, daß die in den  $^1\text{A}$ -Zustand angeregten Muttermoleküle bevorzugt in einer Achse senkrecht zur O-O-Achse ausgerichtet sind. Für die in den  $^1\text{B}$ -Zustand angeregten Muttermoleküle gilt jedoch, daß ihre Ausrichtung bevorzugt parallel zu O-O-Achse ist.

Da in beide Zustände simultan angeregt wird, überlagern sich die Bandenformen. Bei etwa gleicher Anregungswahrscheinlichkeit für beide Zustände resultiert – wiederum bei unendlichem Auflösungsvermögen – ein Rechteckprofil. Der

gemessene Asymmetrieparameter  $\beta_{\text{obs}}$  setzt sich aus den Anteilen (A und B) der simultan ausgelösten Fragmentierungen zusammen [Gl. (5)]. Die Größe  $a$  ist wellenlängenabhängig und gibt jeweils den Anteil an Anregung in den  $^1\text{A}$ -Zustand an. Der  $^1\text{B}$ -Anteil wird durch  $(1-a)$  ausgedrückt.

$$\beta_{\text{obs}} = a\beta_{\text{A}} + (1-a)\beta_{\text{B}} \quad (5)$$

Es kann also aus einem kontinuierlichen Absorptionsspektrum (Dissoziationskontinuum) durch die Analyse von Vektorkorrelationen eine so komplizierte Frage wie die nach der simultanen Beteiligung mehrerer Zustände quantitativ beantwortet werden.

Aus den Vektorkorrelationen können dann auch die Beiträge der beiden simultan angeregten Zustände zur Rotationsanregung der Fragmente berechnet werden. Wie sich zeigt, sind die beiden Zustände zu 65 und 35% an der Absorption beteiligt und haben eine nahezu identische Rotationsverteilung (siehe Abb. 6)<sup>[6]</sup>. Letzteres ist exakt in Einklang mit den Ergebnissen von Berechnungen der Dynamik des Zerfalls, denen mit ab-initio-Methoden erhaltene Potentialflächen des Moleküls in beiden Zuständen nach Staemmler et al. zugrunde lagen<sup>[13, 15]</sup>. Diese Potentialflächen zeigen zwei Sachverhalte ganz deutlich: Erstens sind die angeregten Zustände rein repulsiv (Voraussage aus der  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation), und zweitens sind sie stark repulsiv in der Torsionskoordinate (Voraussage der  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation). Das  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül hat im  $^1\text{A}$ -Zustand eine ausgeprägte Tendenz, in die *trans*-planare Konformation überzugehen. Im  $^1\text{B}$ -Zustand wird eine Bewegung in die entgegengesetzte Richtung zur *cis*-planaren Konformation entwickelt. Beide Bewegungen führen zur Anregung der Torsion. Da die Gradienten der beiden Potentialflächen dem Betrag nach nahezu gleich sind, werden auch gleiche Rotationsverteilungen erwartet; dies wird durch das Experiment belegt (Abb. 6).

Diese doch schon feinen Details der Fragmentierungsreaktion können noch klarer am isotopensubstituierten Molekül  $\text{D}_2\text{O}_2$  verdeutlicht werden. Darüber hinaus können die Untersuchungen an  $\text{D}_2\text{O}_2$  auch als Prüfstein für die Methode genutzt werden, indem ihre Ergebnisse mit Voraussagen aufgrund der bisher geschilderten Experimente verglichen werden. Beim Ersatz des leichten H-Atoms durch das schwerere Deuteriumatom wird der Schwerpunkt der Fragmentmoleküle etwas zum Wasserstoff verschoben. Kräfte bei der Repulsion der beiden Fragmente finden einen größeren Hebelarm vor und sollten einen insgesamt höheren Anteil der Fragmentrotationsenergie an der Gesamtenergie erwarten lassen. Diese etwas stärkere Bewegung, die sich als Bewegung in der Ebene manifestiert, wird die  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation leicht zugunsten negativer Werte (eine Bewegung in der Ebene führt zu negativer Korrelation) verschieben. Für die  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation würde der schon negative Wert noch negativer werden.

Das Ergebnis des Experiments ist ein Ansteigen der Rotationsenergie der OD-Fragmente gegenüber der der OH-Fragmente um 30%. Die beiden Korrelationen verhalten sich genau wie beschrieben:  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$  und  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$  werden beide leicht negativer<sup>[16]</sup>. Diese gute Übereinstimmung des experimentellen Befundes mit den Voraussagen ist ein glänzender Beweis für die Aussagekraft der Methode.

### 3. Meßapparaturen

Im vorausgehenden Abschnitt wurden schon die Voraussetzungen für ein erfolgreiches Experiment zur Doppler- und Polarisationspektroskopie aufgezeigt. Diese enthielten die Forderung nach einer Spektroskopie an stoßfreien Teilchen. Wie ebenfalls erläutert, wurde hierfür das Verfahren des „Pump-and-probe“-Experiments unter vermindertem Druck bei einer zeitlichen Auflösung im Nanosekundenbereich vorgeschlagen. Das bedeutet, Photolyse- und Nachweislaser müssen beide im Pulsbetrieb arbeiten. Zur Erfassung der räumlichen Anisotropie der Fragmentgeschwindigkeiten müssen Dopplerprofile in coaxialer und in zueinander senkrechter Strahlführung aufgenommen werden. Insbesondere zur Erfassung der  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation müssen die beiden Laserstrahlen zudem in zueinander senkrechten Richtungen linear polarisiert werden. Für die Photolyse genügt es, Laser mit festen Frequenzen in mehreren Wellenlängenbereichen zu haben, was die Anregung in ein einzelnes oder gleichzeitig in mehrere Absorptionskontinua möglich macht. Der Nachweislaser jedoch muß schmalbandig und durchstimmbar sein und das im UV-Bereich wegen der Wahl der Moleküle. Letzteres erfordert eine Frequenzverdopplung der Strahlung.

Der Nachweislaser wird im hier beschriebenen Experiment nach dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) eingesetzt, d.h. es wird das nachzuweisende Fragmentmolekül durch resonante Absorption angeregt und die daraus resultierende Fluoreszenz spektral unzerlegt, d.h. total gemessen. Es wird also ein Fluoreszenzanregungsspektrum gemessen. Diese Methode ist zustandsselektiv, was notwendig ist, und sehr empfindlich, erfordert im allgemeinen jedoch zur Verminderung des störenden Streulichts, verursacht durch den stärkeren Photolyselaser, einen zeitlichen Abstand gegenüber diesem, so daß die beiden Laser gegeneinander um einige Pulsbreiten versetzt sind.

Abbildung 8 zeigt schematisch eine mögliche experimentelle Anordnung, die die eben geschilderten Bedingungen erfüllt<sup>[1b]</sup>. Der Photolysestrahl durchtritt die Reaktions-

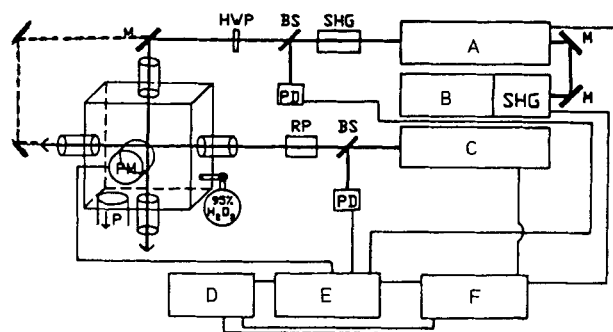


Abb. 8. Schema einer Apparatur für Untersuchungen mit der Doppler- und Polarisationspektroskopie: M: Spiegel, BS: Strahlteiler, SHG: Frequenzverdoppler, PD: Photodiode, RP: Polarisator, PM: Photoelektronenvervielfacher, P: Pumpe. Die weiteren Bestandteile sind: A: Farbstofflaser, B: Nd-YAG-Laser, C: ArF-Laser, D: Rechner, E: Boxcarintegrator, F: Pulsgeber.

kammer senkrecht; der coaxiale Strahlengang des Nachweislasers ist gestrichelt eingezeichnet. Zu beiden Laserstrahlengängen senkrecht ist die Richtung, in der die Fluoreszenz beobachtet wird.

Die zu untersuchenden Gasmoleküle werden entweder unter quasistatischen Bedingungen oder im Molekularstrahl



präpariert. Quasistatisch soll hier bedeuten, daß das Gas unter reduziertem Druck steht und unter schwachen Flußbedingungen gehalten wird, so daß sich während des Experiments keine Sekundärprodukte ansammeln können. Das Molekularstrahlexperiment wird als Überschallexpansion betrieben, um eine adiabatische Abkühlung zu erreichen, die die Beobachtung an kalten Teilchen in der Nähe des absoluten Nullpunkts ermöglicht. Dieses Verfahren führt die Moleküle in ihre energieärmsten Zustände über, so daß ihre innere Energie vernachlässigbar wird.

Das Experiment zur  $\langle \vec{J}\vec{J} \rangle$ -Korrelation erfordert eine weitere Steigerung der spektralen Auflösung. Aus Platzgründen soll auf ein Schema der Apparatur verzichtet werden. Es sei aber erwähnt, daß ein Laseroszillator mit hoher spektraler Auflösung nötig ist. Bei der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Untersuchung war es ein zeitlich kontinuierlicher Laser. Dessen Strahlung mußte erst in lichtstarke Pulse umgesetzt werden, was durch einen Farbstofflaserverstärker erreicht wurde<sup>[18]</sup>. Wegen der Beziehung (6) muß die Pulsbreite  $\Delta t$  des Verstärkers so gewählt werden, daß die notwendige Frequenzauflösung  $\Delta\nu$  ermög-

$$\Delta\nu \Delta t \approx 1 \quad (6)$$

licht wird, die im Falle des OH-Nachweises bei  $\Delta\nu \leq 100$  MHz liegt. Damit diese Frequenzauflösung in die notwendige spektrale Auflösung umgesetzt werden kann, müssen bei diesem Experiment die Eduktmoleküle durch adiabatische Expansion im Molekularstrahl abgekühlt werden.

#### 4. Ergebnisse aus der Dopplerspektroskopie mit hoher spektraler Auflösung: der Stoßparameter

Die Energieerhaltung gibt uns die Möglichkeit, aus der Photolyseenergie und der Dissoziationsenergie die den Fragmenten zur Verfügung stehende Energie  $E_{\text{exc}}$  zu bestimmen [siehe Gl. (3)]. Mit Hilfe eines zweiten Erhaltungssatzes, der Impulserhaltung, können wir die innere Energie der Fragmente berechnen. Ein dritter Erhaltungssatz, die Drehimpulserhaltung, eröffnet uns einen Weg, den Stoßparameter zu bestimmen, der bei der Abstoßung im Produktpaar wirksam ist. Damit dieser Erhaltungssatz herangezogen werden kann, ist eine genaue Analyse der Drehimpulse notwendig. Die  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation ist dafür eine wichtige Informationsquelle. Aus ihrem Wert kann entnommen werden, wie der Drehimpuls bei einem koinzident gebildeten Produktpaar verteilt ist. Beim  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfall beispielsweise gibt die  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation Auskunft darüber, wie vollständig die beiden Fragmentmoleküle ihre Rotationsenergie aus einer Torsionsbewegung des Muttermoleküls  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten haben. Insbesondere sollte sich damit auch die Frage klären lassen, welcher Anteil der Fragmentrotation noch aus anderen Bewegungsformen des Muttermoleküls abgeleitet werden kann. Dieser Anteil müßte sich direkt aus der Abweichung der  $\langle \vec{J}_A \vec{J}_B \rangle$ -Korrelation vom 1:1-Verhältnis ergeben. Diese Abweichung drückt sich im Anteil des Bahndrehimpulses am Gesamtdrehimpuls aus. Aus dem Wert für den Bahndrehimpuls kann der Stoßparameter berechnet werden. Ist dieser Null, so kann die Abstoßung der beiden Fragmente voneinander als zentraler Stoß der beiden Teilchenschwerpunkte angesehen werden. Der Stoßparameter ermöglicht

also eine Aussage über die Abweichung des Stoßprozesses von einem zentralen Stoß.

Bei der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen als Produkte zwei OH-Radikale, die chemisch identisch sind. Wie schon besprochen, gibt es zunächst keinen Grund, warum die beiden Teilchen nicht in unterschiedlichen Quantenzuständen der Rotation gebildet werden sollten. Für den Fall, daß die Ausgangszustände der koinzidenten Produkte vollständig unkorreliert sind, ergibt sich die Paarbildungswahrscheinlichkeit als das Produkt der Bildungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilchen [Gl. (7)]. Sollten sie dagegen vollständig korreliert sein, wie es z.B. der Fall wäre, wenn sie ausschließlich durch eine Torsionsbewegung des Muttermoleküls erzeugt würden, dann gilt die Beziehung (8) mit  $\delta$  als

$$P(J_A J_B) = P(J_A) P(J_B) \quad (7)$$

$$P(J_A J_B) = \delta_{J_A J_B} P(J_A) \quad (8)$$

dem Kronecker-Symbol. Eine Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsmatrix  $P(J_A J_B)$  wird uns also Auskunft über eine mögliche Korrelation geben.

Abbildung 9 zeigt die Werte der Matrix als Flächen in einem Koordinatensystem, das durch  $J_A$  und  $J_B$  aufgespannt wird<sup>[18]</sup>. Als generelles Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Wahrscheinlichkeitsmatrix in der Diagonalen ihre maximalen Werte annimmt. Es besteht also maximale Wahrscheinlichkeit dafür, daß die beiden Fragmente mit gleicher Rotationsenergie gebildet werden. Die gefundene Verteilung der  $P$ -Werte zeigt jedoch eine gewisse Halbwertsbreite, die etwa drei Rotationszustände umfaßt.

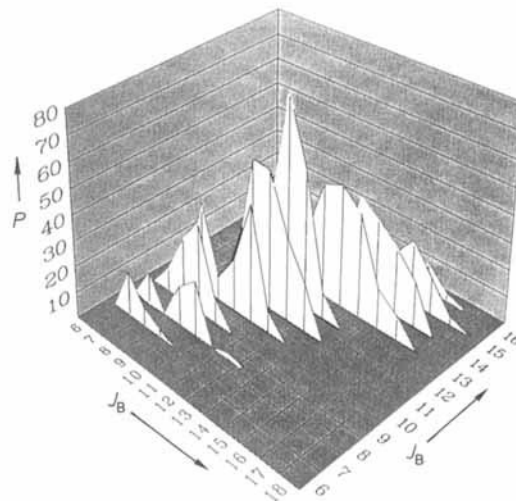


Abb. 9. Paarbildungswahrscheinlichkeit  $P(J_A J_B)$  für die Photofragmentierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 193 nm.

Eine 1:1-Korrelation der  $J_A$ - und  $J_B$ -Werte, wie das Abbildung 9 im wesentlichen ausdrückt, könnte auch durch eine Biegebewegung des Muttermoleküls hervorgerufen werden. Hierbei müßte jedoch eine negative  $\langle \vec{v}\vec{J} \rangle$ -Korrelation gefunden werden. Statt dessen existiert aber eine stark positive  $\vec{v}\vec{J}$ -Korrelation, deren Ursache in einer Torsionsbewegung zu suchen ist. Als Konsequenz müssen wir erwarten, daß  $J_A = -J_B$  ist. Abweichungen davon werden durch zusätzliche Biegebewegungen der Rotamere verursacht. Untersu-

chungen bei der Anregungswellenlänge 193 nm hatten einen Anteil der Torsion an der Rotationsbewegung von 70 % gezeigt<sup>[19]</sup>.

Für die Drehbewegung gilt, wie schon erwähnt, ein Erhaltungssatz: Der Gesamtdrehimpuls des Systems ist konstant. Präparieren wir im Strahl abgekühlte Eduktmoleküle, so ist ihr Drehimpuls nahezu Null. Vernachlässigen wir den Drehimpuls des absorbierten Lichtquants, so setzt sich der Gesamtdrehimpuls aus den Einzeldrehimpulsen der beiden koinzidenten Produktmoleküle,  $\vec{J}_A$  und  $\vec{J}_B$ , und einem eventuellen Bahndrehimpuls des Systems,  $\vec{L}_{AB}$ , zusammen. Der Drehimpulserhaltungssatz hat also die Form (9). Damit kann der Wert des Bahndrehimpulses gemäß (10) eingegrenzt werden. Für  $L_{AB}$  nutzen wir die Beziehung (11); hier

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B + \vec{L}_{AB} = 0 \quad (9)$$

$$J_A + J_B \geq L_{AB} \geq |J_A - J_B| \quad (10)$$

$$L_{AB} = \mu b v_{AB} \quad (11)$$

sind  $\mu$  die reduzierte Masse des Systems,  $v_{AB}$  die Relativgeschwindigkeit, die genau bestimmt ist, und  $b$  der Stoßparameter. Der Stoßparameter ist also der Hebelarm, über den der Bahndrehimpuls ausgelöst wird.

$J_A$  und  $J_B$  sind nach den Vektorkorrelationen im wesentlichen antiparallel, so daß sich der Wert von  $L$  aus dem Unterschied  $\Delta J$  der beiden Werte  $J_A$  und  $J_B$  ergibt. Für  $b$  erhält man damit Gleichung (11), wobei  $\Delta v_D$  die Dopplerbreite,  $v_o$  die Resonanzfrequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $m_{OH}$  die OH-Masse sind.

$$b = \frac{\Delta J v_o}{\Delta v_D c m_{OH}} \quad (12)$$

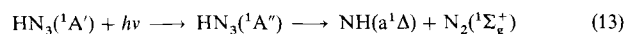
Setzt man die gefundene Breite  $\Delta J$  der Verteilung ein, wie sie sich aus Abbildung 9 ergibt, dann erhält man als Stoßparameter  $b$   $(1.0 \pm 0.3)$  pm<sup>[18]</sup>. Das ist weniger als der Abstand zwischen dem OH-Schwerpunkt und dem Sauerstoffatom. Die abstoßende Kraft wirkt also nicht direkt in der O-O-Bindung, sondern mehr zwischen den beiden OH-Schwerpunkten, womit das einfache Bild der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstoßung keine ausreichende Beschreibung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Dissoziation ist.

## 5. Die komplexe HN<sub>3</sub>-Fragmentierung

Die Untersuchung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerfalls mit der Doppler- und Polarisationspektroskopie hat eine fast vollständige Charakterisierung der Fragmentierung gebracht. Sie ließ erkennen, welche Kräfte bei der Dissoziation wirksam sind und zu der beobachteten Produktenergieverteilung führen. Der Zerfall hat sich als ein direkter Prozeß herausgestellt, der auf einer rein repulsiven Potentialfläche in der nur geringen Zeitdauer von 60 fs abläuft. Wie bei jeder Methode, so stellt sich auch hier die Frage, welche Aussagekraft sie bei komplexeren Problemen hat. HN<sub>3</sub> könnte hierfür ein Beispiel sein. Wie im folgenden gezeigt wird, konnte beim HN<sub>3</sub>-Molekül die Diskussion der Fragmentierung ebenso vollständig durchgeführt werden, wie beim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül.

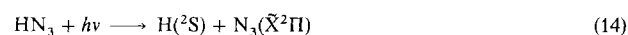
HN<sub>3</sub> ist ein vieratomiges Molekül, das nach der Absorption von UV-Licht in zwei zweiatomige Bruchstücke zerfällt. Im ersten Absorptionskontinuum, dessen maximale Absorp-

tion bei 265 nm liegt, tritt die Spaltungsreaktion (13) auf<sup>[20, 21]</sup>.



Die Produkte sind NH, das sich in einem metastabilen, elektronisch angeregten Zustand befindet, und N<sub>2</sub> im Grundzustand. Damit ist eine zunächst günstigere Voraussetzung als bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> für die detaillierte Beschreibung der Zerfallsreaktion geschaffen, denn es werden zwei verschiedene Produkte gebildet, die getrennt spektroskopiert werden können. Die Potentialfläche wird sich aber als viel komplizierter erweisen. In der weiteren Diskussion wird nur der zum Schwingungsgrundzustand  $v'' = 0$  von NH(<sup>1</sup>Δ) führende Kanal besprochen werden, nicht die zu ebenfalls gebildeten angeregten Schwingungszuständen<sup>[22]</sup>.

Bei der Photolysewellenlänge 193 nm führt ein zweiter Zerfallskanal von HN<sub>3</sub> zu Wasserstoffatomen H(<sup>2</sup>S). Diese wurden durch LIF mit dem Licht der Ly $\alpha$ -Strahlung<sup>[17]</sup> eines frequenzverdreiften Farbstofflasers nachgewiesen<sup>[23]</sup>. Der wahrscheinlichste Fragmentpartner ist N<sub>3</sub>, so daß die Dissoziation durch Gleichung (14) zu beschreiben ist. In der



Tat wurde N<sub>3</sub> ebenfalls nachgewiesen. Da jedoch N<sub>3</sub> auch ein sekundäres Produkt aus der Reaktion (15) sein kann, ist der Mechanismus (14) noch nicht sicher nachgewiesen,



sowohl die experimentellen Daten nahelegen, daß N<sub>3</sub> ein primäres Produkt der Photolyse ist<sup>[24]</sup>. Untersuchungen des Reaktionskanals (14) wurden noch nicht mit der Doppler- und Polarisationspektroskopie durchgeführt, so daß für die weitere Diskussion dieser Teil der HN<sub>3</sub>-Fragmentierung nicht behandelt werden soll.

Der erste wichtige Schritt in der Analyse betrifft die Energieverteilung. Aus einer Überlegung analog, die zu Gleichung (3) geführt hat, ergibt sich für die Überschußenergie bei der Photolyse von HN<sub>3</sub> Gleichung (16).  $\mu$  ist die reduzierte

$$E_{\text{exc}} = \langle E_{\text{rot}}(\text{NH}) \rangle + \langle E^i(\text{N}_2) \rangle + \frac{1}{2} m_{\text{NH}}^2 \langle v_{\text{NH}} \rangle^2 / \mu \quad (16)$$

Masse des Systems,  $\langle v_{\text{NH}} \rangle$  die mittlere Geschwindigkeit und  $m_{\text{NH}}$  die Masse des NH-Fragments. Die Gleichung enthält nur die mittlere Rotationsenergie von NH,  $\langle E_{\text{rot}}(\text{NH}) \rangle$ , da im hier behandelten Fall *keine* NH-Schwingung angeregt ist.

Die Messungen der Energetik wie auch die später in diesem Abschnitt behandelten Vektorkorrelationen beziehen sich ausschließlich auf das NH-Fragment, das durch LIF nachgewiesen wird. Dazu wird die Fluoreszenz von NH aus dem Übergang  $c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta$ , die durch die Einstrahlung des Nachweislasers erzeugt wird, gemessen. N<sub>2</sub> ist spektroskopisch schwieriger zugänglich. Aus (16) berechnet sich die mittlere innere Energie von N<sub>2</sub> gemäß (17), wobei zunächst

$$\langle E^i(\text{N}_2) \rangle = E_{\text{exc}} - \langle E_{\text{rot}}(\text{NH}) \rangle - \frac{1}{2} m_{\text{NH}}^2 \langle v_{\text{NH}} \rangle^2 / \mu \quad (17)$$

noch nicht feststeht, wie sich diese Energie auf die Freiheitsgrade der Schwingung und der Rotation verteilt. 51 % der Überschußenergie werden als kinetische Energie der Produkte gefunden, die innere Energie ist an der Gesamtenergie

also mit 49% beteiligt. Diese innere Energie ist auf die beiden Fragmente außerordentlich ungleich verteilt: 94% übernimmt N<sub>2</sub>, nur 6% sind Rotationsenergie von NH. Mit dem Impuls- und Energieerhaltungssatz lassen sich die Geschwindigkeiten der beiden Produkte zu 3320 ms<sup>-1</sup> für NH und 1770 ms<sup>-1</sup> für N<sub>2</sub> bestimmen<sup>[22]</sup>. Wichtig ist davon vor allem, daß NH eine hohe Geschwindigkeit hat. Aus den Messungen bei Hochauflösung, die für das Studium der koinzidenten Partnerbildung genutzt wird, zeigt sich für die N<sub>2</sub>-Verteilung, daß sie sehr schmal ist, so daß auch hier, wie bei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, scharfe Dopplerprofile zu erwarten sind.

Eine Veränderung der Photolysewellenlänge von 280 über 266 und 283 bis 308 nm läßt bereits den komplexeren Charakter der Fragmentierung erkennen, da die kinetische Energie und damit die Geschwindigkeit der Teilchen nur unwesentlich verändert werden. Die Änderung der Lichtenergie führt außerdem *nicht* zu einer Änderung der NH-Rotation, so daß der aus der Bestrahlung stammende Energieüberschuß *ausschließlich* der Anregungsenergie von N<sub>2</sub> zugute kommt, was einen sehr wichtigen Hinweis auf die Form der Potentialfläche gibt<sup>[25]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Überschußenergien und Fragmentenergien in cm<sup>-1</sup> bei der Photofragmentierung von HN<sub>3</sub> mit Licht verschiedener Wellenlängen.

	248 nm		266 nm		283 nm		308 nm	
	NH	N <sub>2</sub>	NH	N <sub>2</sub>	NH	N <sub>2</sub>	NH	N <sub>2</sub>
<i>E</i> <sub>exc</sub>	21 950		19 210		ca. 16 970		14 100	
<i>E</i> <sub>kin</sub>	6 800	3 640	7 040	3 770	6 430	3 440	6 950	3 720
<i>E</i> <sub>rot</sub>	700	10 810	700	7 700	ca. 700	6 400	690	2 740

Einen weiteren deutlichen Hinweis auf die Komplexität des HN<sub>3</sub>-Zerfalls liefern die Beobachtungen an den Λ-Zuständen des NH-Produkts. Die Untersuchung der Λ-Zustände von NH(<sup>1</sup>Δ) und von ND(<sup>1</sup>Δ) bei der Anregungswellenlänge 308 nm ergibt eine gleiche Besetzung der beiden Zustände <sup>1</sup>Δ(A') und <sup>1</sup>Δ(A''), aber interessanterweise verschiedene Vektorkorrelationen, wobei ein bemerkenswerter Isotopeneffekt auftritt. Hierdurch wird eine stark nicht-planare Geometrie bei der Dissoziation in den <sup>1</sup>Δ(A')-Zustand angezeigt<sup>[26]</sup>.

NH<sub>3</sub> ist im Grundzustand planar<sup>[27]</sup>. Die drei Stickstoffatome bilden eine nahezu lineare Kette, der das H-Atom in einem Winkel von 71.2° angehängt ist. Die Absorption bei 266 nm bewirkt den Übergang  $\tilde{A}^1A'' \leftarrow \tilde{X}^1A'$  mit dem zugehörigen Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  senkrecht zur Molekülebene. Die Besetzung der Rotationszustände von NH hat ihr Maximum bei *J* = 5 mit einer leichten Inversion in den niedrigen Quantenzuständen<sup>[22]</sup>.

Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung der HN<sub>3</sub>-Photolyse entspricht vollständig der in Abschnitt 3 beschriebenen. Für die verschiedenen Photolyseenergien wurden als Laserstrahlung die vierte Harmonische des Nd-YAG-Lasers (266 nm), die Strahlung des KrF- oder die Strahlung des XeCl-Lasers (248 nm bzw. 308 nm) verwendet. Die Anordnung des Nachweislasers blieb die gleiche.

Aus den Messungen des Asymmetrieparameters bei verschiedenen experimentellen Geometrien in den R-, P- und Q-Übergängen der besetzten NH-Rotationszustände folgen für jeden der Rotationszustände die bipolaren Momente  $\beta_{\mu\nu}$ ,  $\beta_{\mu J}$  und  $\beta_{\nu J}$  [Gl. (4)], die die Vektorkorrelationen zwischen

dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  des Eduktmoleküls und der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  oder dem Drehimpuls  $\vec{J}$  sowie zwischen  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  des NH-Produkts beschreiben. Besondere Aufmerksamkeit verdienen zunächst die Werte von  $\beta_{\mu\nu}$ . Wie Abbildung 10a zeigt, ist bei der energieärmsten NH-Rotation der Wert von  $\beta_{\mu\nu}$  mit -0.4 am niedrigsten und nahe beim absoluten Minimum dieser Größe von -0.5, was eine weitgehend senkrechte Ausrichtung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  anzeigt. Mit zunehmender Rotationsenergie steigt  $\beta_{\mu\nu}$  an und wird schließlich für *J* > 9 positiv<sup>[22]</sup>. Dieses Verhalten von  $\beta_{\mu\nu}$  sowie von  $\beta_{\mu J}$  findet man auch bei der Anregung mit Licht der Wellenlänge 308 nm. Es treten nur geringfügige Abweichungen auf<sup>[25]</sup>.

$\beta_{\mu J}$ , das nur eine geringe Abhängigkeit von der NH-Rotation aufweist und nur kleine Werte annimmt, ist durchweg positiv, was bedeutet, daß  $\vec{\mu}$  des Eduktmoleküls und die Drehimpulse der NH-Produkte eher parallel zueinander sind. Das sich ergebende  $\beta_{\nu J}$  ist positiv und steigt in höheren Quantenzuständen an (Abb. 10b). Letzteres zeigt, daß für die Rotation des Fragments eine Torsionsbewegung von HN<sub>3</sub> ursächlich ist, deren Einfluß bei höherer Anregung der NH-Rotation größer wird.

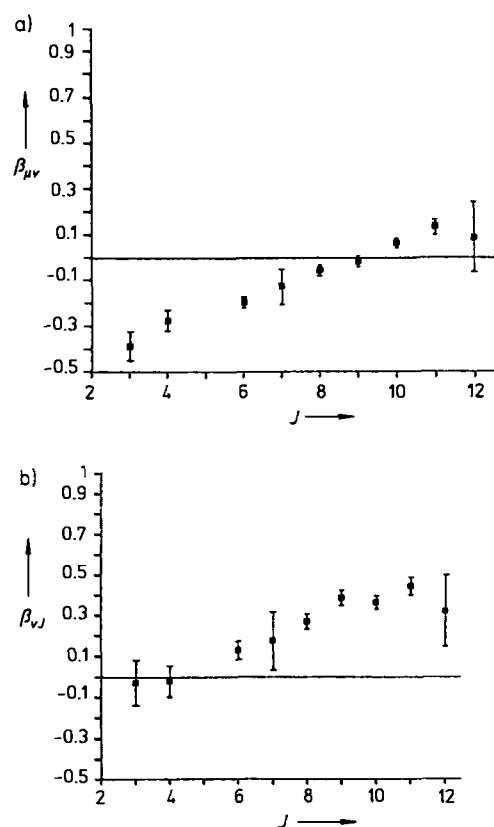


Abb. 10. Vektorkorrelationen, ausgedrückt durch die Asymmetrieparameter  $\beta$ , für das NH-Fragment aus der Photospaltung von HN<sub>3</sub> bei 266 nm als Funktion der NH-Rotationsquantenzahl [22]. a)  $\beta_{\mu\nu}$ ; b)  $\beta_{\nu J}$ .

Der negative Wert der  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrelation ( $\beta_{\mu\nu}$  nahe -0.5) entspricht den Erwartungen für eine planare Dissoziationsgeometrie. Eine Knickbewegung in der Ebene des Moleküls verändert diese Ausrichtung nicht. Für ansteigende NH-Rotation ist diese Bewegung zunehmend gestört.  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$  werden zunehmend paralleler ( $\beta_{\mu\nu}$  steigt an), d.h. die Ebene, in der sich die Geschwindigkeit von NH entwickelt, neigt sich der Richtung von  $\vec{\mu}$  zu, wobei gleichzeitig eine höhere NH-

Rotation entwickelt wird. Von den  $\text{HN}_3$ -Schwingungsmoden entspricht nur die  $\nu_6(a'')$ -Mode einer derartigen Bewegung: Sie ist eine Biegeschwingung, die aus der ursprünglichen Ebene herausgerichtet ist. Die Potentialfläche des angeregten Zustandes sollte deshalb einen starken Gradienten (Gefälle) mit zunehmendem Winkel zwischen den drei N-Atomen haben. Eine solche Konformation hat dann zwangsläufig zur Folge, daß wegen der Lage der Fragmentschwerpunkte bei einer nachfolgenden Dissoziation das  $\text{N}_2$ -Fragment einen viel größeren Drehimpuls erhält als das NH-Fragment. Im  $\text{N}_2$ -Molekül liegt der Schwerpunkt zwischen den beiden N-Atomen, während wegen des leichten H-Atoms im NH-Molekül der Schwerpunkt fast mit dem des N-Atoms zusammenfällt. Bei der Entstehung der Fragmentrotation durch die Knickbewegung des Muttermoleküls wird das  $\text{N}_2$ -Fragment leicht in Eigenrotation versetzt, während das NH-Fragment sich fast wie ein Atom verhält und im wesentlichen Bahndrehimpuls aufnehmen muß.

Diese Aussage wird bezüglich des  $\text{N}_2$ -Fragments durch zwei experimentelle Ergebnisse wesentlich gestützt. Zum einen entsteht bei der Photolysewellenlänge 283 nm, bei der  $\text{N}_2$  mit REMPI spektroskopiert werden konnte,  $\text{N}_2$  nur rotationsangeregt mit einer mittleren Rotationsquantenzahl von 56. Dabei ist die Besetzung der Rotationsniveaus eine Gauß-Verteilung mit der geringen Halbwertsbreite von  $\Delta J \approx 13$ <sup>[28]</sup>. (Ein wichtiger Schluß daraus ist eine ebenfalls schmale Geschwindigkeitsverteilung, da diese durch  $\Delta J$  bestimmt wird.) Zum anderen ergibt die Untersuchung der koinzidenten Paarbildung auch für andere Photolyseenergien eine reine Rotationsanregung für  $\text{N}_2$ , die ebenfalls eine schmale Verteilung hat. Für  $\lambda = 248$  nm liegt die mittlere Rotationsanregung bei  $J = 70$ <sup>[29]</sup>.

Obwohl das spektrale Auflösungsvermögen bei der Bestimmung der Paarbildung durch Analyse der NH-Fragmente wegen des großen Unterschieds der Rotationskonstanten von NH und  $\text{N}_2$  nicht ausreicht, um durch die LIF-Technik  $\text{N}_2$  in die einzelnen Rotationszustände aufzulösen, kann festgestellt werden, daß die Energie von  $\text{N}_2$  mit einer Schwingungsanregung sehr schwer verträglich ist. Wird wiederum eine Gauß-Verteilung zugrunde gelegt, ergibt sich für eine Anregung bei 248 nm eine Rotationsverteilung für  $\text{N}_2$ , in der der Zustand mit  $J = 70$  am stärksten besetzt ist. Die Halbwertsbreite ist hier  $\Delta J = 18$ .

Weitere Hinweise auf die Form der Potentialfläche können aus der Paarbildungskorrelation erhalten werden. Diese Korrelation schränkt ja das System in bezug auf seine Bewegungen weiter ein. Nach Abbildung 11 wird die maximale  $\text{N}_2$ -Rotation bei minimaler NH-Rotation erreicht<sup>[29]</sup>. Es ergab sich weiterhin, daß für eine hohe  $\text{N}_2$ -Rotation  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$  positiv ist. Diese  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation nimmt mit abnehmender  $\text{N}_2$ -Rotationsanregung ab und verschwindet schließlich nahezu. Eine positive  $\langle \vec{\mu} \vec{J} \rangle$ -Korrelation bei  $\text{N}_2$  zeigt an, daß die Drehimpulsvektoren der Fragmente eher parallel zum Übergangsdipolmoment ausgerichtet sind. Das heißt hier, sie stehen senkrecht auf der ursprünglichen Molekülebene. Das führt uns zu dem Schluß, daß die hohe  $\text{N}_2$ -Rotation vorzugsweise durch eine Bewegung des Muttermoleküls hervorgerufen wird, die in der Molekülebene verläuft. Das ist die  $\nu_5$ -Biegebewegung. Der Gradient der Potentialfläche für diese Bewegung ist also anfänglich steiler. Mit abnehmender  $\text{N}_2$ -Rotation und zunehmender NH-Rotation wird diese Ebene mehr und mehr verlassen. Wir wissen aus der  $\langle \vec{\mu} \vec{v} \rangle$ -Korrela-

tion von NH, daß für höhere NH-Rotationen die Biegebewegung senkrecht zur ursprünglichen Ebene ( $\nu_6$ -Mode) an Bedeutung für die Zerfalldynamik gewinnt.

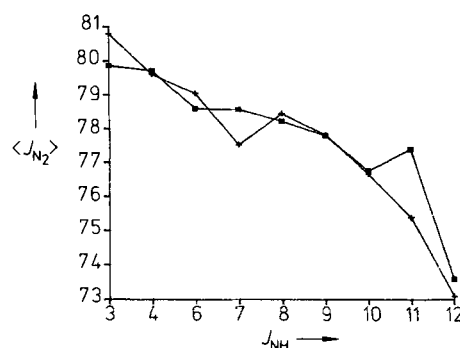


Abb. 11. Paarbildungskorrelation für die Fragmente  $\text{N}_2$  und NH aus der Photospaltung von  $\text{HN}_3$  bei 248 nm<sup>[29]</sup>.  $\langle J_{\text{N}_2} \rangle$ : mittlere Rotationsquantenzahl von  $\text{N}_2$ . ■: Photolyse unter quasistatischen Bedingungen, +: Molekularstrahl-experiment.

Die Vektorkorrelationen sagen also voraus, daß die Potentialfläche starke Gradienten für Winkelveränderungen sowohl in der ursprünglichen Ebene als auch senkrecht dazu aufweisen muß. Diese Voraussagen werden glänzend bestätigt durch die Ergebnisse neuester ab-initio-Berechnungen dieser Potentialfläche<sup>[30]</sup>. Diese ergaben, daß nahe am Gleichgewichtsabstand von  $\text{N}_2$  und NH die Kräfte viel stärker in die  $\nu_5$ -Bewegung als in die  $\nu_6$ -Bewegung gerichtet sind. Erst bei sich vergrößerndem Abstand wird das Potential für die Bewegung aus der ursprünglichen Ebene heraus steiler. Dieser mit zunehmendem Zerfall sich ändernde Einfluß der  $\nu_5$ - und  $\nu_6$ -Mode wirkt auf die Rotationsbewegung des sich bildenden NH-Fragments derart ein, daß sich eine  $\text{HN}_3$ -Torsionsbewegung entwickelt, die in der positiven  $\langle \vec{v} \vec{J} \rangle$ -Korrelation klar zu erkennen ist. Für kleine NH-Rotationen ist diese gering. Das deckt sich vollständig mit der Beobachtung, daß kleine NH-Rotationen mit großen  $\text{N}_2$ -Rotationen korrelieren, die ja der  $\nu_5$ -Bewegung in der ursprünglichen Ebene zuzuordnen sind.

Wie schon beim Photozerfall von  $\text{H}_2\text{O}_2$  diskutiert wurde, kann aus der Kenntnis der Produktpaarbildungskorrelationen unter Zuhilfenahme des Drehimpulserhaltungssatzes der Stoßparameter gewonnen werden. Weil die Rotation in NH sehr gering, in  $\text{N}_2$  jedoch außerordentlich hoch ist, wird der Bahndrehimpuls im wesentlichen nur durch die Rotation von  $\text{N}_2$  bestimmt. Ziehen wir die schon von der Behandlung der Paarbildung bei  $\text{H}_2\text{O}_2$  her bekannten Gleichungen (9)–(11) heran, so läßt sich der Bahndrehimpuls  $L$  aus der Beziehung (18) berechnen. Für die Anregung bei 266 nm ist die

$$L_{\text{N}_2 - \text{NH}} = \mu_{\text{N}_2 - \text{NH}} b v_{\text{N}_2 - \text{NH}} \quad (18)$$

wahrscheinlichste Rotationsquantenzahl  $J = 70$ . Zusammen mit den aus dem Experiment folgenden Fragmentgeschwindigkeiten berechnet sich der Stoßparameter  $b$  zu ca. 90 pm<sup>[22]</sup>.  $b$  ist damit etwas größer als der Abstand zwischen den  $\text{N}_2$ - und  $\text{HN}_3$ -Schwerpunkten in der Gleichgewichtskonformation. Bei niedrigerer Anregungsenergie (283, 308 nm) nimmt der Stoßparameter ab, was ein Hinweis auf eine kleinere Amplitude in der Biegebewegung sein kann.

Damit erwies sich die Methode der Doppler- und Polarisations-spektroskopie nicht nur am Beispiel  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sondern auch an einem komplexen Beispiel als eine Methode mit starker Aussagekraft, die eine genaue Beschreibung der Kräfte, die beim Zerfall des Übergangszustandes wirksam sind, ermöglicht. Es gelingt mit ihr ein Einblick in die im Femtosekundenbereich ablaufenden Molekülbewegungen bei chemischen Umsetzungen. Die Schlüsse werden zwar aus zeitintegrierten Größen gezogen, die Meßgrößen sind jedoch das Ergebnis einer Abfrage der gesamten Information, die für die Beschreibung entlang des Reaktionsweges notwendig ist.

## 6. Schlußbemerkung

Moleküluntersuchungen mit der Doppler- und Polarisations-spektroskopie werden mit einem spektralen Auflösungsvermögen durchgeführt, das eine genaue Bestimmung des Bandenprofils eines Absorptionsübergangs ermöglicht. Dieses enthält alle notwendigen Informationen. Zu deren Auswertung ist jedoch eine vollständige Auflösung der Rotationsstrukturen notwendig. Weitere Informationen aus dem Spektrum betreffen den Elektronenspin und die  $\Lambda$ -Aufspaltung. Sogar Einflüsse des Kernspins sind beobachtbar. Diese feineren Details sind mit einer Ausnahme in dieser Übersicht nicht enthalten, um den gesetzten Rahmen einer Einführung in die Möglichkeiten der Doppler- und Polarisations-spektroskopie nicht zu sprengen.

Bis heute ist bereits eine größere Zahl von Molekülen in mehreren Laboratorien untersucht worden [3]. Die Analyse der Paarbildung, die eine noch weitere Charakterisierung einer Zerfallsreaktion ermöglicht, als es durch die ausführlich beschriebenen Vektorkorrelationen zwischen  $\vec{\mu}$ ,  $\vec{v}$  und  $\vec{J}$  gelingt, ist aber bisher nur in den beiden hier beschriebenen Fällen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{HN}_3$  ausgeführt worden. Die Beispiele sollten zeigen, was die Methode leistet und welche Schlüsse gezogen werden können, und daß in der Beschreibung des Photozerfalls anschaulich gemacht werden kann, wie sich ein molekulares System mikroskopisch von einem instabilen, aktivierten Zustand in den stabilen Endzustand bewegt. Wir lernen somit kennen, was der Reaktionsweg in einer chemischen Reaktion ist, und erhalten über die Analyse der stabilen Produkte der Reaktion einen detaillierten Einblick in die Art, wie die in einem chemischen Prozeß aufgenommene Energie verteilt wird. Da die Eigenbewegung der Produktmoleküle ein getreues Spiegelbild der Kräfte ist, die diese Bewegung hervorgerufen haben, können wir an ihr die wirksamen Kräfte erkennen. Doppler- und Polarisations-spektroskopie sowie Kurzzeitspektroskopie sind einander ergänzen-

de Methoden bei der Aufklärung dieser für die Reaktionsdynamik so wichtigen intramolekularen Vorgänge.

*Die experimentellen Ergebnisse sind das Resultat mehrerer Diplom- und Doktorarbeiten. Ich bin allen Mitarbeitern für ihren engagierten Einsatz zu großem Dank verpflichtet. Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. K.-H. Gericke, Herrn Professor E. A. Reinsch und Herrn Professor R. N. Dixon, deren Mitarbeit oder kritische Diskussionen sehr zum Gelingen der vorgestellten Studien beigetragen haben. Die Arbeiten wurden finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.*

Eingegangen am 12. Dezember 1991 [A 862]

- [1] a) J. L. Klee, A. H. Zewail, *Spectroscopy* **1988**, 3, 4; b) F. J. Comes, K.-H. Gericke, A. U. Grunewald, S. Klee, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, 92, 273.
- [2] R. N. Zare, D. R. Herschbach, *Proc. IEEE* **1963**, 51, 173; R. N. Zare, *Dissertation Harvard University Cambridge*, **1964**.
- [3] J. P. Simons, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 1287; *Molecular Photodissociation Dynamics* (Hrsg.: M. N. R. Ashfold, J. E. Baggott) Royal Society of Chemistry, London, **1987**; G. E. Hall, P. L. Houston, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, 40, 375.
- [4] K.-H. Gericke, S. Klee, F. J. Comes, R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4463.
- [5] S. Klee, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 40.
- [6] M. P. Docker, A. Hodgson, J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 264.
- [7] A. U. Grunewald, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5709.
- [8] E. A. Reinsch, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 369.
- [9] Q. E. Bush, N. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 3638, 3655.
- [10] R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1866.
- [11] I. Burak, J. W. Hepburn, N. Sivakumar, G. E. Hall, Q. Shawala, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 1258.
- [12] A. U. Grunewald, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 121.
- [13] R. Schinke, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4015; R. Schinke, R. Staemmler, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145, 486.
- [14] A. U. Grunewald, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 133, 501.
- [15] a) U. Meier, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1988**; b) U. Meier, V. Staemmler, Bochum, persönliche Mitteilung.
- [16] S. Klee, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, 92, 429.
- [17]  $\text{Ly}_\alpha$  ist die erste Linie der Lyman-Serie im Spektrum des H-Atoms bei 126.1 nm.
- [18] K.-H. Gericke, H. G. Gläser, C. Maul, F. J. Comes, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 411.
- [19] A. U. Grunewald, K.-H. Gericke, F. J. Comes, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 345.
- [20] F. Rohrer, F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4788.
- [21] J. R. McDonald, R. G. Miller, A. P. Baronavski, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 51, 57.
- [22] K.-H. Gericke, R. Theinl, F. J. Comes, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 164, 605.
- [23] K.-H. Gericke, M. Lock, F. J. Comes, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [24] T. Haas, K.-H. Gericke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1289.
- [25] K.-H. Gericke, T. Haas, M. Lock, R. Theinl, F. J. Comes, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6104.
- [26] K.-H. Gericke, M. Lock, R. Fasold, F. J. Comes, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [27] B. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 82, 220.
- [28] J. Chu, P. Marcus, P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 257.
- [29] T. Haas, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main, **1990**.
- [30] U. Meier, V. Staemmler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6111.