

Strukturaufklärung mit FELIX

Infrarot-Spektroskopie von Molekülen und Clustern am Freie-Elektronen-Laser FELIX

Gert von Helden, André Fielicke und Gerard Meijer

Worin unterscheiden sich die verschiedenen Strukturen der Aminosäure Tryptophan? Welche Struktur weisen metallische Nanoteilchen auf, die für die Katalyse wichtig sind? Können Cluster aus Metallkarbiden relevant sein für die Astrophysik? Diese und viele andere Fragen lassen sich mit Hilfe der modernen Methoden der Infrarot-Spektroskopie beantworten.

Die Struktur eines Moleküls wirkt sich unmittelbar auf die Eigenschaften der Molekülschwingungen aus, die aufgrund der innermolekularen Kräfte zustande kommen. Generell gilt, dass das Schwingungsspektrum desto reichhaltiger ist, je größer und komplexer ein Molekül ist. Da die Schwingungsfrequenzen typischerweise im infraroten Spektralbereich (IR) bei Wellenlängen von ca. 2,5 bis 100 μm liegen, wird die Infrarot-Spektroskopie seit über einem Jahrhundert zur Strukturaufklärung eingesetzt und hat bedeutend zu unserem Verständnis der Strukturen und Eigenschaften von Molekülen beigetragen. So war die IR-Spektroskopie zum Beispiel maßgeblich an der Strukturaufklärung des Penicillin-Moleküls in den 40er-Jahren beteiligt [1]. Dabei macht man sich zunutze, dass sich bestimmte Moleküle oder Moleküleinheiten anhand ihres „Fingerabdrucks“ im Infraroten eindeutig identifizieren lassen.

Seit den 70er-Jahren erlauben Laser spektroskopische Experimente mit bis dahin ungeahnter Auflösung und Empfindlichkeit. Während jedoch vom ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich bei ca. 200 nm bis zum Nahen-Infrarot bei ca. 1 μm eine Vielzahl von Lasersystemen kommerziell erhältlich sind, hat der Infrarot-Wellenlängenbereich weniger von dieser Entwicklung profitiert. Zwar gibt es bei Wellenlängen größer als 1 μm eine Anzahl von Lasern mit fester Frequenz, z. B. der Nd:YAG- oder der Er:YAG-Laser bei 1,064 bzw. 2,94 μm . Auch gibt es Laser, welche sich auf verschiedenen diskreten Linien betreiben lassen, wie der CO₂-Laser zwischen 9 und 11 μm . Durchstimmbares IR-Licht lässt sich dabei aber nur durch nicht-lineare Prozesse (wie z. B. die Differenzfrequenzmischung in optischen Kristallen) erzeugen, deren Effizienz jenseits von 5–10 μm stark abnimmt.

KOMPAKT

► Der Vergleich von gemessenen und berechneten Infrarot-Spektren erlaubt es, die Struktur von Molekülen und Clustern zu bestimmen.

► Der Freie-Elektronen-Laser FELIX¹⁾ liefert hierzu durchstimmbare Infrarotstrahlung mit Wellenlängen von 3 bis 250 μm .

► Neue spektroskopische Methoden wie Ion-Dip-Spektroskopie, Mehr-Photonen-Dissoziation und -Ionisation sind sowohl hochempfindlich als auch molekülspezifisch.



Kernstück eines Freie-Elektronen-Lasers wie FELIX ist ein Beschleuniger für Elektronen (hinten), die anschließend in periodischen Magnetstrukturen, sog. Undulatoren (vorne), auf transversal oszillierende Bahnen gezwungen werden.

Eine andere Möglichkeit, Licht zu erzeugen, welches sich über einen weiten Bereich im Infraroten durchstimmen lässt, bietet der Freie-Elektronen-Laser (FEL). FELs sind sog. Lichtquellen der vierten Generation, die sich grundsätzlich in jedem Wellenlängenbereich betreiben lassen, allerdings mit unterschiedlichem Aufwand. Während solche Laser im UV- und Röntgen-Bereich, wie sie derzeit sowohl in Hamburg bei DESY als auch in Berlin am BESSY vorbereitet werden, sehr aufwändig sind, ist es wesentlich einfacher, einen FEL im Infraroten zu betreiben. Daher wurde der erste IR-FEL bereits in den 70er-Jahren gebaut, und in der Zwischenzeit sind weltweit mehr als 20 weitere in Betrieb [2] (s. Infokasten „Freie-Elektronen-Laser“).

Was sind nun die Eigenschaften eines „idealen“ IR-FEL? Dies hängt natürlich stark von der jeweiligen Fragestellung ab. Unsere Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit Experimenten an Molekülen in der Gasphase, und die Anforderungen an den Laser sind dabei sicherlich andere als für Experimente an z. B. Halbleitern. Die wichtigen Eigenschaften eines Lasers sind der Durchstimmbereich, die Bandbreite und die Leistung. Idealerweise hätte man für jede dieser Eigenschaften gern einen eigenen Regelknopf am Laser, um sie unabhängig voneinander einstellen zu können. In der Praxis bleibt dies natürlich ein Wunschtraum, sodass man Kompromisse eingehen muss.

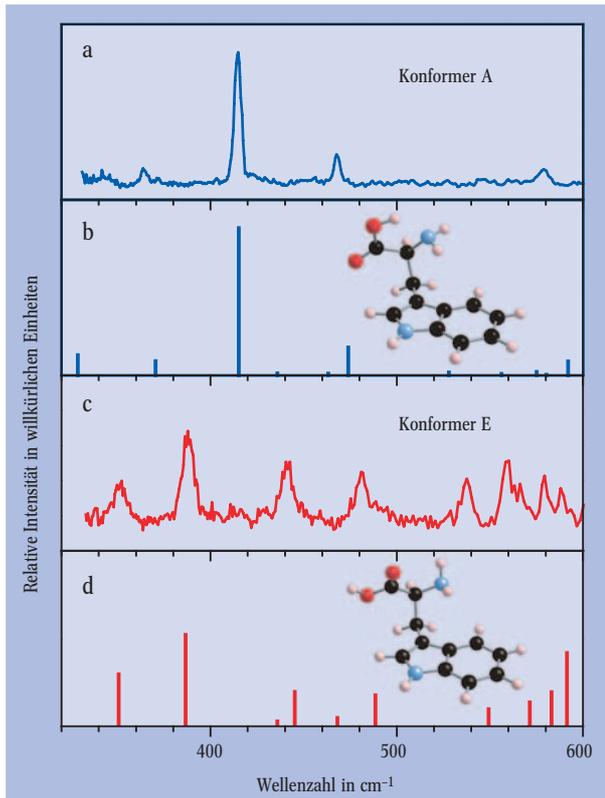
1) www.rijnh.nl/felix

Dr. Gert von Helden,
Dr. André Fielicke,
Prof. Dr. Gerard
Meijer, Fritz-Haber-
Institut der Max-
Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 4–6,
14195 Berlin

Methoden der IR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie wird meist die direkte Absorption einer Substanz gemessen, d. h. die Abschwächung eines IR-Lichtstrahls beim Durchleuchten einer Probe. Diese Methode ist einfach und robust, hat aber für viele Experimente zwei entscheidende Nachteile: Zum einen sind direkte Absorptionsmessungen nicht besonders empfindlich, und zum anderen ist bei einer Mischung von Molekülen nicht notwendigerweise klar, welche Moleküle das Licht absorbiert haben, da man die Summe mehrerer Spektren misst. Zwar lassen sich mit Varianten der direkten Absorptionsspektroskopie, wie z. B. der „Cavity Ringdown“-Spektroskopie, beachtliche Empfindlichkeiten erreichen, jedoch reichen auch diese oft nicht aus.

Abb. 1: Die Infrarotspektren von zwei Konformeren der Aminosäure Tryptophan unterscheiden sich deutlich. Neben den experimentellen Spektren (a, c) zeigt die Abbildung die Resultate von Dichtefunktionalrechnungen (b, d) sowie die den Berechnungen zugrunde liegenden Strukturen. Gezeigt ist hier nur der Bereich bis 600 cm^{-1} , die Messungen selbst überdecken den Bereich bis 2000 cm^{-1} [3].



Daher wurden in den letzten Jahren neue spektroskopische Methoden entwickelt, welche sowohl hochempfindlich als auch molekülspezifisch sind. Allerdings ist keines der drei in diesem Artikel diskutierten Verfahren für alle Teilchenarten gleichermaßen geeignet. Welche Methode am geeignetsten ist, hängt von der Molekülsorte, der gewünschten Information und der verfügbaren IR-Lichtquelle ab (s. Infokasten „Experimentelle Methoden“). So lassen sich mit der Ion-Dip-Technik lineare IR-Absorptionsspektren von relativ kleinen Molekülen messen, wobei direkt die Änderung des Quantenzustandes eines Moleküls nachgewiesen wird. In den beiden anderen Verfahren, der „Multi Photon Dissociation“ (MPD) sowie der „Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization“ (REMPI), misst man die Reaktion eines Moleküls, eines Clusters oder eines Komplexes auf Erwärmung. Dazu wird dem Untersuchungsobjekt durch die IR-Photonen des FELs Energie zugeführt, bis Fragmente abdampfen (Dissoziation) oder Elektronen thermisch emittiert werden (Ionisation). Während sich beide Prozesse mit massenspektrometrischen Verfahren gut nachweisen lassen,

ist der Nachweis eines alternativen Kühlungsprozesses, die Emission von IR-Photonen, nur schwer möglich. In jedem Fall wird ein solcher Prozess nur initiiert, wenn die Photonenenergie resonant mit einem IR-aktiven Übergang im Teilchen ist und Photonen absorbiert werden. Daher erhält man spektroskopische Information, wenn man die Reaktion des Systems als Funktion der Anregungswellenlänge misst.

Strukturvielfalt von Biomolekülen

Das IR-Spektrum gibt wertvolle Informationen über die geometrische Struktur eines Moleküls, da die IR-Frequenzen, bei denen ein Molekül Strahlung absorbiert, und die Intensität, mit der dies geschieht, direkt mit der Struktur korreliert sind. Die Struktur wiederum ermöglicht fundamentale Einblicke in wichtige intramolekulare Wechselwirkungen. Zugleich erlauben es die gewonnenen Daten, theoretische Modelle zu kalibrieren. Als Beispiel zeigt Abb. 1 Ausschnitte der IR-Spektren von zwei möglichen Strukturen der Aminosäure Tryptophan²⁾, die sich durch Drehungen in Einfachbindungen unterscheiden (sog. Konformere). Dazu werden die Moleküle zunächst verdampft und als Molekularstrahl präpariert, bevor sie von dem IR-Laser angeregt und mithilfe eines UV-Lasers ionisiert werden. Ein Flugzeit-Massenspektrometer erlaubt es anschließend, die ionisierten Teilchen nachzuweisen. Schließlich lassen sich die erhaltenen Ion-Dip-Spektren in IR-Absorptionsspektren umwandeln.

In beiden gezeigten Spektren sind Banden mit einer Breite von wenigen Wellenzahlen zu erkennen. Je nach UV-Anregungsenergie lassen sich selektiv verschiedene Konformere ionisieren, deren IR-Spektren sich deutlich unterscheiden. Es stellt sich heraus, dass über 30 verschiedene stabile Konformationsstrukturen existieren können – obwohl das Molekül nicht allzu groß ist. Im Experiment findet man mindestens fünf Konformere, von denen wir drei spektroskopisch im mittleren und fernen IR charakterisiert haben. Um die Strukturinformationen über diese Konformere zu erhalten, vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit denen von Modellrechnungen. Abbildung 1 zeigt für zwei Strukturen die berechneten IR-Spektren, die exzellent mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Der Hauptunterschied zwischen diesen Strukturen besteht in der Art der Wechselwirkung zwischen den Säure- (COOH) und Amino-Gruppen (NH₂).

Die Messungen zeigen also, dass sich aus dem Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment die interne Struktur (Konformation) von Biomolekülen in der Gasphase aufklären lässt. Verschiedene Arbeitsgruppen nutzen deshalb FELIX, um Strukturuntersuchungen an biologisch relevanten Molekülen durchzuführen. Kürzlich sind zum Beispiel Untersuchungen an DNA-Basenpaaren [4], größeren Peptiden [5] sowie Eiweißmolekülen [6] gelungen.

Metallcluster für die Katalyse

In der Nanotechnologie und der Katalyse gewinnen kleine Metallpartikel aus einigen wenigen bis einigen hundert Atomen rasant an Bedeutung. Die Geometrie und die Elektronenstruktur dieser Nanoteilchen unterscheiden sich von denjenigen des Gesamtmaterials, sodass überraschende Eigenschaften möglich sind: Beispielsweise sind Gold-Nanopartikel effiziente Katalysatoren für Oxidationsreaktionen. Zudem können die Eigenschaften dieser Cluster extrem von der Größe

²⁾ Tryptophan ist u. a. in Schokolade enthalten und wird im Körper zu Serotonin umgebaut.

abhängen und sich bereits drastisch ändern, wenn man nur ein einziges Atom hinzufügt.

Um die elektronischen und geometrischen Strukturen von Metallclustern zu entschlüsseln, werden diverse Techniken angewandt, die jedoch meist nur relativ indirekt Informationen über die Struktur solcher Nanoteilchen liefern. Die IR-Spektroskopie bietet hier eine gute Chance, Fortschritte zu erzielen, da in diesem Wellenlängenbereich direkt die Bindungskräfte gemessen werden, welche die Atome im Cluster zusammenhalten.

Bei dem hier vorgestellten Experiment [7] entstehen zunächst Cluster in einer Laserverdampfungsquelle. Bei der anschließenden Expansion ins Vakuum kühlen sich die Cluster stark ab. Dabei entstehen neben Metallclustern M_n ($n = 1, 2, 3 \dots$) auch Komplexe dieser Cluster mit Edelgasatomen wie Argon. Diese Komplexe sind nur bei sehr niedrigen Temperaturen (bzw. niedrigen internen Energien) stabil. FEL-Strahlung, die resonant mit einer IR-aktiven Schwingung der Cluster ist, heizt diese daher sehr schnell bis zur Dissoziation auf (Abb. 2). Die spektroskopische Information besteht dann in den Intensitäten der $V_n Ar^+$ -Komplexe als Funktion der IR-Wellenlänge. Diese Spektren lassen sich spezifisch für jede Clustergröße messen, da die Cluster und ihre Komplexe mit massenspektrometrischen Methoden detektiert werden.

Die für Cluster der Größe $V_3 Ar^+$ bis $V_{25} Ar^+$ gemessenen Spektren variieren sehr stark von Cluster zu Cluster (Abb. 3). Das Ar-Atom wirkt dabei ausschließlich als Sonde und hat praktisch keinen Einfluss auf das Spektrum des Clusters. Ähnlich wie für Tryptophan gezeigt, lässt sich die Clusterstruktur durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit denen aus quantenchemischen Rechnungen bestimmen.

Die berechneten Spektren hängen sehr empfindlich von leichten Veränderungen in der Anordnung der Atome oder des Spinzustandes der Struktur ab. Aber auch ohne die Theorie zu Rate zu ziehen, kann man bereits qualitative Aussagen über die Strukturen machen. Allgemein haben Cluster mit N Atomen genau $3N-6$ interne Schwingungsfreiheitsgrade ($3N-5$ bei einer linearen Atomanordnung). Wie viele davon IR-

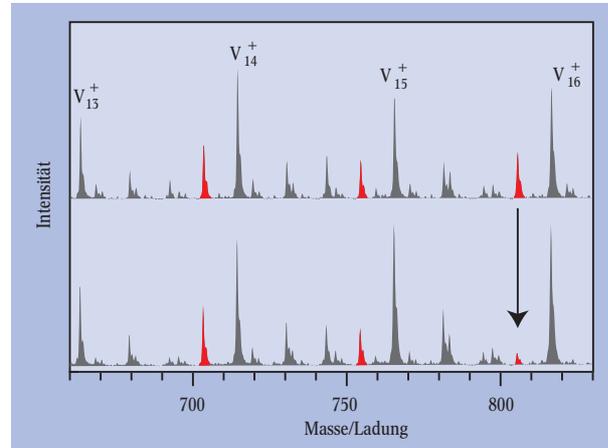


Abb. 2: Ausschnitt aus Massenspektren von positiv geladenen Vanadiumclustern. Das obere Massenspektrum zeigt neben den besonders intensiven reinen Ionen V_{13}^+ bis V_{16}^+ auch deren Komplexe $V_n Ar_m^+$ mit Argon (in rot) sowie einige unvermeidbare Verunreinigungen. Strahlt man IR-Licht mit einer Wellenzahl von 356 cm^{-1} ein, so absorbiert $V_{15} Ar^+$ Licht, dissoziiert und nimmt dementsprechend in der Intensität ab (Pfeil), während die Intensität von V_{15}^+ zunimmt. Die relativen Intensitäten der andern Signale erscheinen unbeeinflusst.

Freie-Elektronen-Laser (FEL)

In einem FEL werden Elektronen auf relativistische Energien beschleunigt und in einer periodischen Magnetstruktur, dem Undulator, auf transversal oszillierende Bahnen abgelenkt. Dabei emittieren sie Photonen entsprechend der transversalen Schwingungsfrequenz, wie bei einer Dipolantenne. Die Schwingungsfrequenz ist gegeben durch das Verhältnis aus der Geschwindigkeit der Elektronen und der pro Periode von den Elektronen durchlaufenen Strecke.

Aufgrund der relativistischen Geschwindigkeit der Elektronen ist die Strahlung stark Doppler-verschoben und wird hauptsächlich in Vorwärtsrichtung emittiert. Im ruhenden Bezugssystem erscheint die Wellenlänge um den Faktor $(1-v_z/c)^{-1}$ (v_z ist die Vorwärtsgeschwindigkeit) verkürzt; für relativistische Elektronen entspricht das ungefähr $2\gamma^2/(1+K^2/2)$ (γ ist der Lorentz-Faktor $1/(1-v^2/c^2)^{1/2}$). Der dimensionslose Parameter K (~ 1) hängt von der magnetischen Feldstärke des Undulators

ab. Die von den Elektronen spontan emittierte Strahlung ist zunächst sehr schwach und nicht kohärent. Durch Überlagerung der Strahlungspulse mit weiteren Elektronenpaketen in einem aus zwei Spiegeln gebildeten Resonator lässt sich Verstärkung erzielen.

Da das Lasermedium bei allen Wellenlängen transparent ist, lässt sich das FEL-Prinzip grundsätzlich in jedem Wellenlängenbereich anwenden.

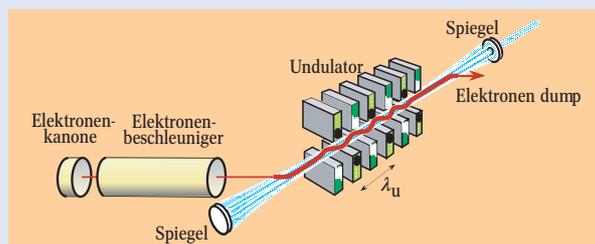
Der Freie-Elektronen-Laser FELIX

Die in diesem Artikel beschriebenen Experimente wurden am „Free Electron Laser for Infrared eXperiments“ (FELIX) am FOM

Institute for Plasmaphysics in Nieuwegein (Niederlande) durchgeführt. In diesem FEL werden die Elektronen durch einen Radiofrequenzbeschleuniger zunächst auf bis zu 25 MeV beschleunigt und können dann entweder in den Resonator für das Fern-IR ($30\text{--}250 \mu\text{m}$) injiziert werden oder sie werden auf bis zu 45 MeV nachbeschleunigt, um im zweiten Resonator IR-Licht im Bereich von $5\text{--}30 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Die Undulatoren aus Permanentmagneten haben eine Periode λ_u von 65 mm; die Resonatoren werden durch zwei hochreflektierende Metallspiegel gebildet. Eine Erweiterung des Wellenlängenbereiches bis hinunter zu $3 \mu\text{m}$ ist

durch selektive Verstärkung der 3. Harmonischen möglich. Hierfür stehen entsprechende dielektrische Spiegel zur Verfügung. Ein Teil der IR-Strahlung wird durch ein kleines Loch in einem der Spiegel ausgekoppelt und durch ein Transfersystem zu den Experimenten geleitet. Während eines Experimentes lässt sich die Wellenlänge der von FELIX erzeugten Strahlung durch Ändern des vertikalen Abstandes der Undulatormagnete kontinuierlich durchstimmen.

Die zeitliche Struktur der IR-Strahlung bildet direkt die Pulsstruktur der Elektronenpakete ab. Die Beschleuniger erzeugen Elektronenpakete mit 1 GHz Wiederholrate in Makropulsen von Elektronen mit bis zu $10 \mu\text{s}$ Länge und einer Makropuls-wiederholrate von 10 Hz. Die Dauer der Lichtpulse (einige 1000 im Makropuls) liegt zwischen wenigen 100 fs bis zu 5 ps, ihre Energie typischerweise bei $10\text{--}20 \mu\text{J}$.



aktiv sind, hängt von der Symmetrie ab und lässt sich mit Hilfe der Gruppentheorie bestimmen. Besitzt der Cluster gar keine Symmetrie, so sind alle Moden IR-aktiv (wobei natürlich einige schwach sein können). Abb. 3 zeigt Strukturen mit sehr hoher Symmetrie für V_{13}^+ und V_{15}^+ . In der ikosaedrischen Struktur von V_{13}^+ (I_h -Symmetrie) können nur zwei Schwingungsmoden IR-aktiv, d. h. im Spektrum beobachtbar sein; in der oktaedrischen Struktur von V_{15}^+ (O_h -Symmetrie) sind vier Schwingungsmoden IR-aktiv. Die wenigen Banden in den Spektren von V_{13}^+ und V_{15}^+ weisen daher auf (na-

hezu) hochsymmetrische Strukturen hin, wohingegen V_{14}^+ wahrscheinlich deutlich weniger symmetrisch ist. Aufgrund der hohen Anzahl der experimentell beobachteten Banden für V_{14}^+ wäre eine Struktur ähnlich der oktaedrischen V_{15} -Struktur mit einem fehlenden Eck- oder Flächen-Atom möglich. Auch eine Struktur aufbauend auf der I_h -Struktur von V_{13}^+ mit einem zusätzlichen Atom auf einer Fläche ist denkbar. Hier gibt erst ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment genaueren Aufschluss [8].

Zukünftig soll die hier vorgestellte Methode auch auf Metallcluster aus z. B. Rhodium, Silber oder Gold angewendet werden, die tatsächlich für die Katalyse relevant sind. Damit wäre es möglich, die Zusammenhänge zwischen geometrischer Struktur der Cluster und deren chemischen Eigenschaften aufzuklären.

Fullerene und Nanokristalle

In den bisher diskutierten Experimenten absorbieren die Moleküle oder Cluster nur wenige Photonen. Eine wichtige und interessante Frage ist, ob man Teilchen in der Gasphase zu sehr hohen internen Energien, d. h. hohen Temperaturen, resonant mit IR-Licht aufheizen kann und wie die Teilchen darauf reagieren. Bei stark gebundenen Teilchen wie Fullerenen oder einigen Clustern aus Übergangsmetallverbindungen beobachtet man, dass sie mit IR-Licht so stark geheizt werden, dass sie thermisch ein Elektron aussenden [9]. Dies passiert genau dann, wenn die Photonenenergie resonant mit einer IR-aktiven Mode des Teilchens ist. Als Beispiel zeigt das Inset in Abb. 4 ein Massenspektrum, welches bei Anregung von C_{60} -Dampf mit IR-Licht bei 520 cm^{-1} erhalten wurde. Die beobachteten Ionen werden nur durch die IR-Bestrahlung erzeugt, d. h. es findet keine Nachionisation durch UV-Photonen oder Elektronenstoß statt. Interessanterweise wird fast ausschließlich das Molekülion C_{60}^+ beobachtet, während mit den meisten anderen Ionisationsmethoden viele Fragmente wie z. B. C_{58}^+ , C_{56}^+ ... erzeugt werden. Damit C_{60} thermisch ionisiert, muss seine interne Energie deutlich über 30 eV liegen. Will man derart hohe interne Anregung mit der Absorption von Quanten der Wellenzahl 520 cm^{-1} erreichen, so muss ein einzelnes Molekül mehr als 450 Photonen absorbieren! Trägt man die Ausbeute von C_{60}^+ als Funktion der Anregungswellenzahl auf, so erhält man das IR-REMPI-Spektrum für C_{60} aus Abb. 4 [10].

Wie der Vergleich mit den Absorptionspositionen im festen C_{60} zeigt, sind alle IR-REMPI-Banden leicht rotverschoben. Diese Verschiebung lässt sich quantitativ durch ein Modell erklären, welches die Anharmonizitäten der Moden berücksichtigt. Jedoch ist nicht zu erwarten, dass die Verschiebung mehr als 1–2 % der Bandenposition beträgt. Berücksichtigt man die jeweiligen Anharmonizitäten und die Rotverschiebungen, so kann man die Mehrphotonen-Absorptionsspektren mit berechneten Einphotonen-Absorptionsspektren vergleichen und die IR-REMPI-Methode zur Strukturbestimmung nutzen.

Im Folgenden wenden wir die IR-REMPI-Technik auf Titankarbid-Cluster in der Gasphase an [11] und zeigen in Abb. 5 Spektren von Clustern, welche zwischen 27 und 125 Atome enthalten. Aufgrund der Intensitätsverteilung in den Massenspektren von TiC-Clustern wurde bereits früher vermutet, dass diese eine nanokristalline Struktur aufweisen. Die Tatsache, dass die Resonanzen im IR-REMPI-Spektrum trotz

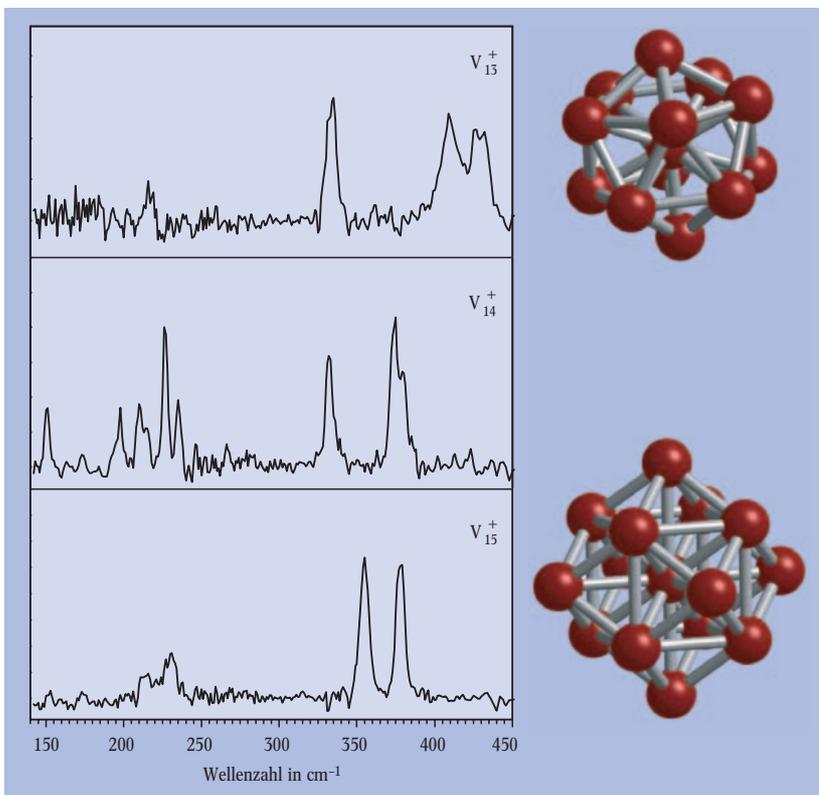


Abb. 3: Die Infrarotspektren der Vanadium-Cluster V_{13}^+ , V_{14}^+ und V_{15}^+ unterscheiden sich sehr stark, hängen also sehr empfindlich von Clustergröße und deren Struktur ab. Die Anzahl der beobachteten Banden, vier für $V_{13}Ar^+$ und $V_{15}Ar^+$ bzw. mindestens doppelt so viele für $V_{14}Ar^+$, ist sicherlich mit der Symmetrie korreliert und impliziert hochsymmetrische Strukturen für V_{13}^+ und V_{15}^+ .

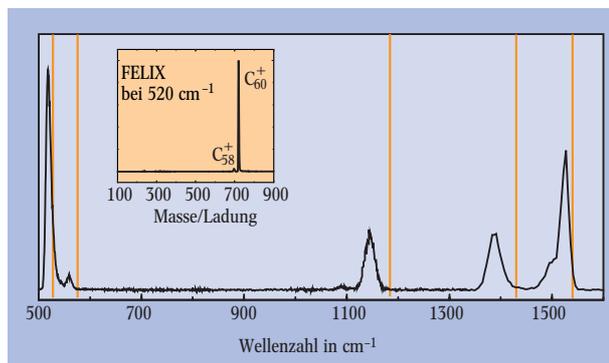


Abb. 4: Das Infrarot-Ionisationsspektrum von C_{60} weist fünf deutliche Banden auf, wobei die Bande bei 1500 cm^{-1} aus mehr als einer Komponente besteht. Die durchgezogenen Linien markieren die Positionen von Absorptionslinien in festem C_{60} . Diese sind die vier bekannten symmetrieerlaubten Übergänge zwischen 500 und 1450 cm^{-1} sowie zusätzlich eine Bande nahe 1540 cm^{-1} , welche durch einen Kombinationsübergang hervorgerufen wird. Das eingefügte Massenspektrum wurde nach Ionisation durch Anregung mit Photonen der Wellenzahl 520 cm^{-1} erhalten.

des Größenunterschieds zwischen den hier gemessenen Nanoteilchen und dem Festkörper so nahe an den Resonanzen vom TiC-Festkörper liegen, deutet darauf hin, dass sich die Clusterstruktur und die des kubischen Festkörpers stark ähneln. Damit bestätigen die hier gezeigten experimentellen Resultate die schon früher geäußerte Vermutung, dass TiC-Cluster nanokristalline Strukturen ausbilden.

Mysteriöse Strahlung

Interessanterweise sind Titankarbidcluster nicht nur irdischen Ursprungs. So wurden in einigen Meteoriten Graphitkügelchen gefunden, deren Kern kristallines Titankarbid enthält. Dieser Kristall diente als Keim für die Kondensation des Kohlenstoffs. Gebildet werden diese Graphitkügelchen nahe sog. AGB-Objekte („Asymptotic Giant Branch“ oder auch Rote Riesensterne). In der letzten Phase des Lebens dieser AGB-Sterne gelangt Kohlenstoff, welcher tief im Sterninneren entstanden ist, an dessen Oberfläche. Die Menge an Kohlenstoff kann sehr groß werden, größer sogar noch als die Menge an Sauerstoff (ist mehr Sauerstoff als Kohlenstoff vorhanden, so ist der meiste Kohlenstoff in Form von Kohlenmonoxid gebunden). Kurz vor ihrem Tod stoßen diese Sterne ihre äußerste Hülle mit hoher Geschwindigkeit ab, wobei der zuvor gebildete Kohlenstoff in großen Mengen frei wird. Dabei bilden sich Verbindungen wie amorpher Kohlenstoff, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Siliziumkarbid.

In den 80er-Jahren wurde mithilfe des niederländisch-amerikanischen Satelliten IRAS entdeckt, dass diese AGB-Objekte im Infraroten nahe $21 \mu\text{m}$ oft stark emittieren. Detaillierte Untersuchungen durch den europäischen Satelliten ISO haben gezeigt, dass das Maximum der Strahlung genau bei $20,1 \mu\text{m}$ liegt. Der Ursprung dieser Strahlung blieb mysteriös. Abbildung 6 zeigt das ISO-Spektrum von einem post-AGB-Stern, Objekt SAO

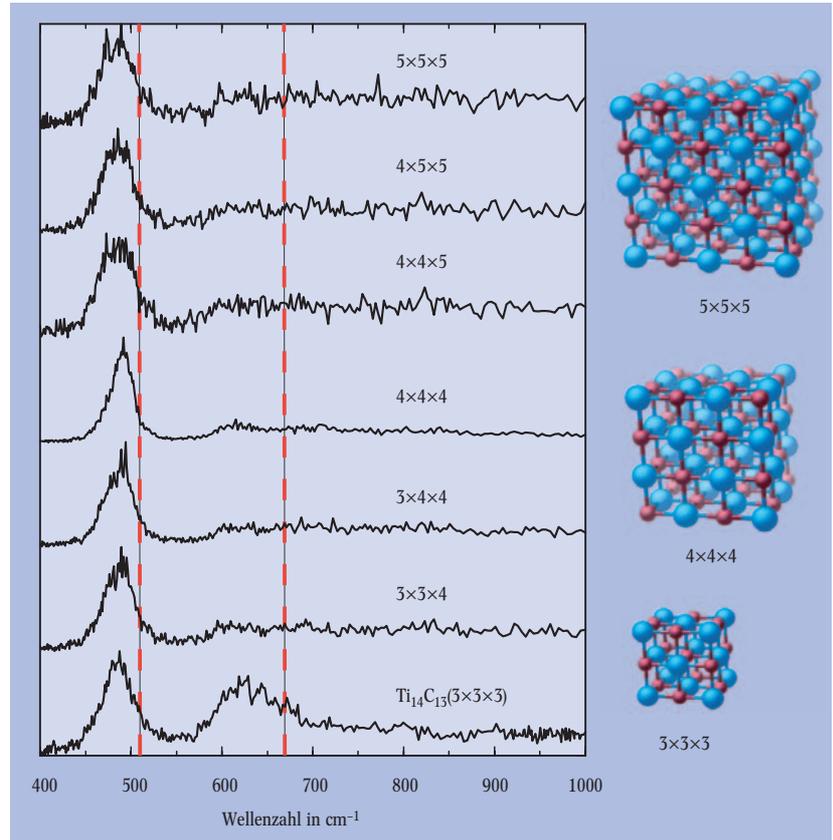


Abb. 5:

In den Infrarotspektren aller TiC-Cluster wird eine Bande knapp unterhalb von 500 cm^{-1} beobachtet, deren Position und Breite kaum von der Clustergröße abhängt. Für $\text{Ti}_{14}\text{C}_{15}$ beobachtet man zusätzlich ein breites Signal zwischen 550 cm^{-1} und

700 cm^{-1} . Die rotgestrichelten Linien zeigen die Frequenzen der Oberflächenphononenmoden von festem TiC mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur, gemessen mit Hilfe von inelastischer Elektronenstreuung.

Experimentelle Methoden

► Ion-Dip-Experimente:

In kleinen Molekülen mit einer Chromophorgruppe lässt sich mit UV-Licht sehr selektiv und resonant ein Übergang von einem Schwingungs- und elektronischen Zustand (ν, E) zu einem anderen Zustand (ν', E') anregen. Misst man anschließend die Fluoreszenz dieses Zustands oder ionisiert das Molekül mit einem weiteren UV-Photon, so ist die Fluoreszenz- bzw. Ionisationsausbeute ein direktes Maß für die Population des Ausgangsniveaus (ν, E). Strahlt man nun zuvor mit einem anderen Pump-Laser auf das Molekül ein und ist dessen Frequenz resonant mit einem Übergang im Molekül, so entvölkert man das (ν, E)-Niveau und beobachtet einen Rückgang in der Ausbeute. Die Ausbeute als Funktion der Wellenlänge des Pumplasers ergibt das lineare Absorptionsspektrum

des Moleküls. Diese „Ion-Dip“-Methode wird i. A. an intern kalten Molekülen angewandt wie sie z. B. eine Molekularstrahlexpansion liefert.

► Mehr-Photonen-Dissoziation: Wird ein Molekül, ein Cluster oder ein (schwach gebundener) Komplex bis zur Dissoziation aufgeheizt, so lassen sich die Fragmente anschließend massenspektrometrisch nachweisen. Damit das Molekül im experimentellen Zeitfenster von wenigen μs zerfällt, muss die interne Energie in der Praxis oft deutlich über der Dissoziationsschwelle liegen. Wird das Objekt durch Absorption mehrerer Photonen aufgeheizt, spricht man von Mehr-Photonen-Dissoziation (MPD). Bei typischen Bindungsenergien von 3–6 eV muss ein einzelnes Molekül bis zur Fragmentation dutzende IR-Photonen von

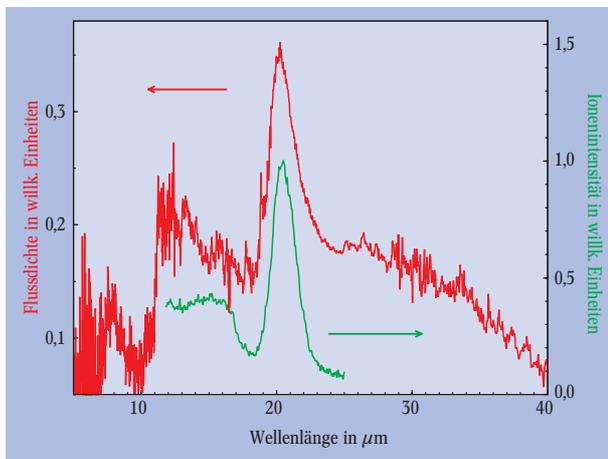
z. B. von 1000 cm^{-1} absorbieren. Auf diese Weise gelang es, Spektren von relativ stark gebundenen, astrophysikalisch wichtigen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Ionen in der Gasphase mit FELIX zu messen [13]. Man kann aber auch sehr schwach gebundene Komplexe der zu untersuchenden Teilchen mit Edelgasatomen im Molekularstrahl untersuchen. Die Vorteile dabei liegen auf der Hand: Die zu untersuchenden Teilchen sind garantiert kalt – anders wäre so ein Komplex nicht stabil – und um solche Komplexe zu dissoziieren, ist nur – je nach Wellenlänge – die Absorption von einigen oder gar nur einem Photon notwendig.

► Resonance Enhanced Multiple Photon Ionization (IR-REMPI): Neben dem Abdampfen von Fragmenten und dem Aussenden von

Photonen ist für manche Moleküle und Cluster noch ein dritter Prozess wichtig – die thermische Emission von Elektronen. Dieser Prozess ist das mikroskopische Äquivalent zur bekannten thermionischen Elektronenemission von z. B. einem Glühdraht. Welcher Prozess im Experiment dominiert, hängt von den Eigenschaften des Teilchens, seiner internen Energie und dem Beobachtungszeitfenster ab. Wichtig für das Auftreten der thermischen Elektronenemission ist ein stark gebundenes Teilchen mit einem niedrigen Ionisationspotential, das i. A. niedriger als die Fragmentationsschwelle sein sollte. Da dies für die meisten Moleküle nicht der Fall ist, gelang es erst 1991, thermische Elektronenemission bei kleinen, isolierten Teilchen in der Gasphase zu beobachten [14].

96709, gemeinsam mit einem Spektrum von Titankarbid-Nanokristallen, erhalten durch Mittelung der Spektren aus Abb. 5. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Spektren ist verblüffend [12]. Wird die mysteriöse 21- μm -Strahlung durch Nanokristalle von Metallkarbiden hervorgerufen? Eine definitive Antwort zu geben fällt schwer. Fest steht, dass bestimmte Übergangsmetallkarbide wie TiC extrem stark gebunden sind und bei Abkühlung sicher als eine der ersten Verbindungen

Abb. 6: Die exzellente Übereinstimmung zwischen dem Infrarotspektrum von nanokristallinen TiC-Clustern (grün) und dem Emissionsspektrum des post-AGB-Sterns SAO 96709 (rot) deutet auf nanokristallines TiC als Träger der Emissionsbande bei 20 μm hin.



auskondensieren. Auch emittieren zumindest kleine Teilchen dort, wo die Emission von AGB-Objekten wahrgenommen wird. Zudem werden TiC-Nanoteilchen in Meteoritenproben gefunden. Allerdings sind Titan und seine Artverwandten recht seltene Elemente. Es scheint also nur schwer vorstellbar, dass Spurenelemente Anlass zu einer solch starken Emission geben könnten. Eine endgültige Antwort verlangt weitere Laborexperimente und theoretische Untersuchungen.

Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von durch Freie-Elektronen-Laser erzeugter IR-Strahlung zur Erforschung der Eigenschaften und insbesondere der Strukturen von Molekülen, Ionen und Clustern in der Gasphase begann vor ca. zehn Jahren mit Hilfe von FELIX am FOM-Institut in den Niederlanden. Dieser Laser ist ein zum Teil durch die EU gefördertes Großforschungsgerät, welches von vielen externen Forschungsgruppen regelmäßig für molekülphysikalische Experimente genutzt wird. Inzwischen steht auch am LURE in Paris der Freie-Elektronen-Laser CLIO zur Verfügung, um die Eigenschaften von Ionen in der Gasphase zu untersuchen. Die Erfahrungen an beiden Lasern zeigen, dass IR-FELs der Molekülphysik Möglichkeiten eröffnen, welche ansonsten nicht zugänglich wären. Daher werden diese beiden Laser auch in der Zukunft intensiv dazu genutzt werden, offene Fragen in der Molekülphysik zu beantworten.

In naher Zukunft werden weitere IR-FELs, wie z. B. ELBE am Forschungszentrum Rossendorf in Dresden, dazu stoßen. Für Experimente im Molekularstrahl oder an gespeicherten Ionen besonders interessant ist FELICE (Free Electron Laser for IntraCavity Experiments), eine Erweiterung von FELIX. FELICE wird im nächsten Jahr fertig gestellt und erlaubt es, Experimente innerhalb des Laserresonators durchzuführen. Dort sind die Strahlungsdichten um Größenordnungen höher als außerhalb des Resonators, wovon insbesondere Mehrphotonenexperimente stark profitieren werden.

Literatur

- [1] R. N. Jones, *Can. J. Spectrosc.* **26**, 1 (1981)
- [2] W. B. Colson, E. D. Johnson, M. J. Kelley und H. A. Schwettman, *Physics Today*, Jan. 2002, S. 35
- [3] J. Bakker, L. Mac Aleese, G. Meijer und G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 203003 (2003)
- [4] J. M. Bakker, I. Compagnon, G. Meijer, G. von Helden, M. Kabelac, P. Hobza und M. S. de Vries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2810 (2004)
- [5] W. Chin et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 054317 (2005); J. M. Bakker, C. Plützer, I. Hünig, T. Häber, I. Compagnon, G. von Helden, G. Meijer und K. Kleiner-manns, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 120 (2005)
- [6] J. Oomens, N. Polfer, D. T. Moore, L. van der Meer, A. G. Marshall, J. R. Eyler, G. Meijer und G. von Helden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1345 (2005)
- [7] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023401 (2004)
- [8] A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden und G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **122**, 091105 (2005)
- [9] G. von Helden, D. van Heijnsbergen und G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1671 (2003)
- [10] G. von Helden, I. Holleman, G. M. H. Knippels, A. F. G. van der Meer und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5234 (1997)
- [11] D. van Heijnsbergen, G. von Helden, M. A. Duncan, A. J. A. van Roij und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4983 (1999)
- [12] G. von Helden, A. G. G. M. Tielens, D. van Heijnsbergen, M. A. Duncan, S. Hony, L. B. F. M. Waters und G. Meijer, *Science* **288**, 313 (2000)
- [13] J. Oomens, A. G. G. M. Tielens, B. G. Sartakov, G. von Helden und G. Meijer, *Astrophys. J.* **591**, 968 (2003)
- [14] E. E. B. Campbell, G. Ulmer und I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1986 (1991); P. Wurz und K. R. Lykke, *J. Chem. Phys.* **95**, 7008 (1991)

Die Autoren

Gert von Helden studierte zunächst Chemie in Mainz, bevor er 1994 in Santa Barbara bei Mike Bowers in Physikalischer Chemie promovierte. Anschließend ging er als Post-Doc in die Arbeitsgruppe von Gerard Meijer an der U Nijmegen, Niederlande. 2000 wurde er Arbeitsgruppenleiter der „Molecular Dynamics“ Gruppe am FELIX. Seit 2003 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut der MPG in Berlin.



André Fielicke studierte Chemie an der HU Berlin und promovierte dort 2001 über die chemischen Eigenschaften von Metalloxydclustern. Nach einem Post-Doc am FOM Institute for Plasma-physics in Nieuwegein (Niederlande) arbeitet er seit 2004 in der Abt. Molekülphysik am Fritz-Haber-Institut.

Gerard Meijer forschte für seine Doktorarbeit an der U Nijmegen und dem MPI für Strömungsforschung in

Göttingen. Nach der Promotion 1988 verbrachte er zwei Jahre als Post-Doc bei IBM in San José, Kalifornien. 1992 wurde er zunächst Dozent, 1995 auch Professor an der U Nijmegen. Seit 1998 beschäftigt er sich mit Experimenten zur Molekülphysik am Freie-Elektronen-Laser FELIX. Im Jahr 2000 wurde er wissenschaftlicher Direktor an dem FOM-Institut in Nieuwegein, in dem FELIX untergebracht ist. Seit 2003 ist er Direktor am Fritz-Haber-Institut, wo er sich mit ultrakalten Molekülen sowie Infrarotexperimenten an Molekülen und Clustern beschäftigt.

