

## LASERSPEKTROSKOPIE MET MOLEKULAIRE BUNDELS

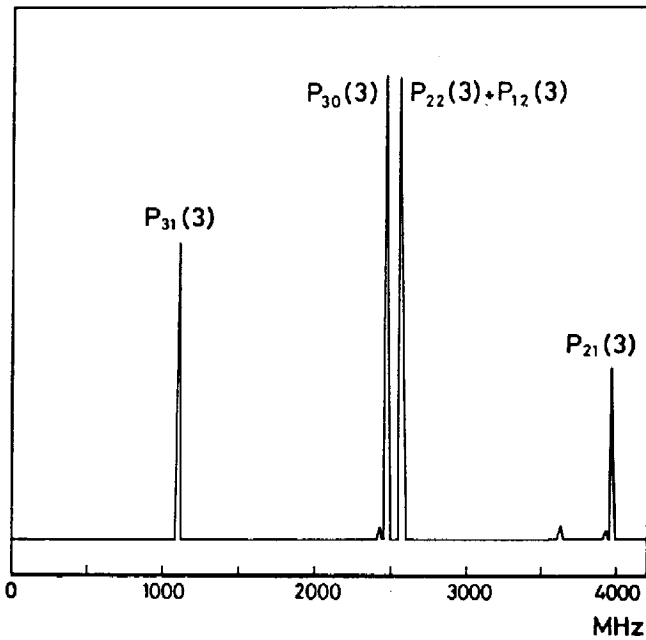
W.Leo Meerts en W.M. van Herpen

Fysisch Laboratorium, Katholieke Universiteit Nijmegen

In de afgelopen 10 jaar is er een aanzienlijke experimentele en theoretische vooruitgang geboekt in het begrip van elektronische, vibrationele en rotationele spektra van middelgrote molekulen. Deze vooruitgang is sterk gestimuleerd door de ontwikkeling van lasers met een hoog oplossend vermogen, zowel in het ultraviolette, zichtbare en infrarode gedeelte van het elektromagnetische spectrum. Een tweede belangrijke ontwikkeling is de toepassing van supersone moleculaire bundels. Zonder deze laatste techniek zou het niet mogelijk zijn geweest een volledig gebruik te maken van de eigenschappen van de smalbandige lasers. We zullen hier een tweetal verschillende voorbeelden geven van wat men zoal kan bereiken met de optische lasers die ons in Nijmegen ter beschikking staan.

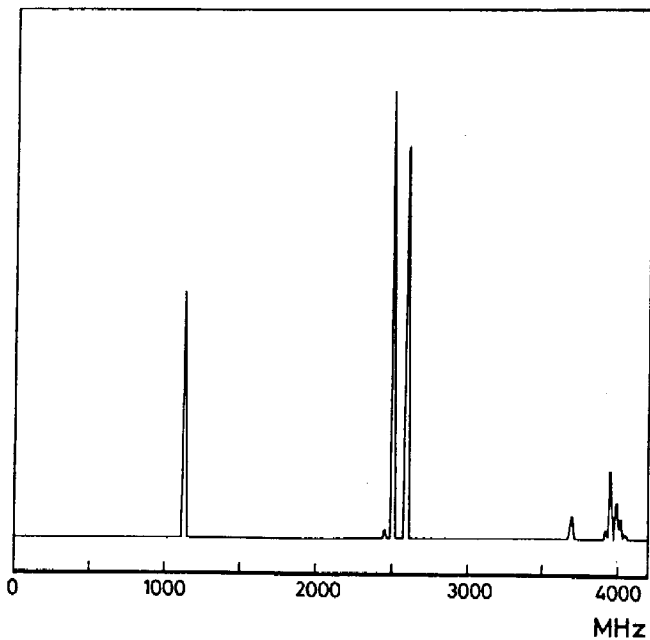
Ten eerste bestuderen we de structuur van van der Waalscomplexen in grond- en aangeslagen elektronische toestanden. We moeten hierbij denken aan kleine (b.v.  $MR_n$ ,  $n=1,2,3$ ) als ook aan grote klusters ( $n$  groot). Als gastmolekuul  $M$  gebruiken we middelmatig grote organische molekulen (b.v. fluorene, tetracene e.d.) met een sterke optische overgang;  $R$  is tot nu toe een edelgasatoom geweest ( $Ne$ ,  $Ar$  en  $Kr$ ). Naast informatie over de structuur, d.w.z. hoe zijn de atomen gerangschikt in de kluster, krijgen we ook informatie over de dynamika van de kluster. In complexen van dit type kan de vibratie relaxatie een kwalitatieve verandering ondergaan als  $n$  toeneemt. Zelfs als de vibratie energie van het molekuul groter is dan de bindingsenergie van het complex kan er in het complex vibratie relaxatie optreden zonder dissociatie via energie-overdracht aan de intermoleculaire "phonon modes" van het grote kluster. Dit probleem vertoont grote overeenstemming met dat van vibratie relaxatie van verontreinigingen in een vaste stof met dit verschil dat in ons geval de "matrix" een eindige dimensie heeft. De langzame "overgang" van een vibrationeel predissociatieproces naar een

relaxatieproces in een vaste stof kan op deze manier bestudeerd worden als we de dimensie van de kluster laten toenemen.



Figuur 1:

- (a) Een hoog oplossend vermogen spektrum van pyrimidine in de buurt van de rotatieovergang  $P(3)$  in veld nul (a), en in een uitwendig magneetveld van 60 G (b). De aangegeven schaal is relatief. De overgang vindt plaats bij  $31072\text{ cm}^{-1}$



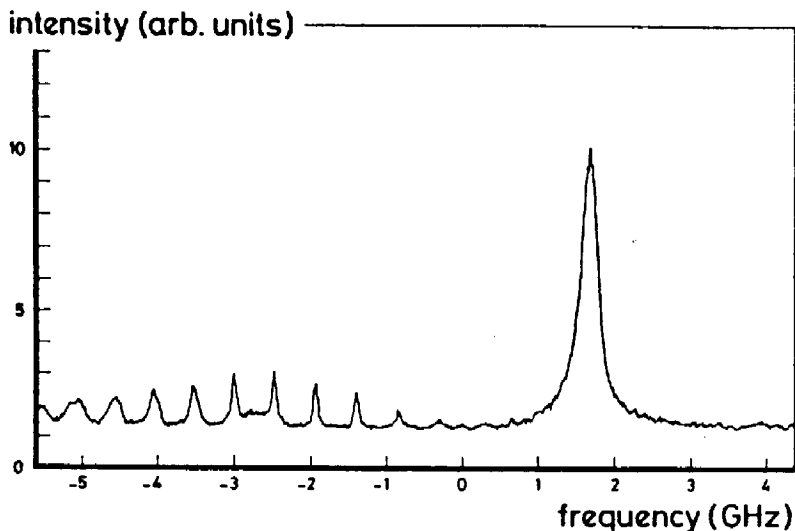
(b)

Ten tweede proberen we de mechanismen te vinden die verantwoordelijk zijn voor de intramoleculaire herverdeling in middelgrote molekulen; hoe de overgang van orde naar chaos in een spectrum plaatsvindt; wat de

rol is van rotatie en vibratie vrijheden. Algemeen wordt aangenomen dat het begin van de snelle intramoleculaire energieredistributie in molekulen op de een of andere manier verbonden is met de overgang van quasi-periodiek naar stochastisch. Een belangrijke klasse van molekulen in dit soort studies vormen de zogenaamde "intermediate state" molekulen. Onderzocht zijn pyrazine en pyrimidine. Van deze molekulen is bekend dat de relaxatie van de elektronisch aangeslagen  $S_1$  toestand veroorzaakt wordt door een "intersystem crossing" (ISC) met lager gelegen triplet toestanden. Het hoge oplossende vermogen van onze apparatuur maakt het mogelijk de moleculaire eigentoestanden (ME) waar te nemen en het karakter en sterkte van de "intersystem crossing" te bepalen.

De experimentele techniek is die van laser geïnduceerde fluorescentie. De hoge resolutie wordt verkregen door gebruik te maken van "single frequency" gestabiliseerde laser en deze na een dubbele skimming te laten kruisen met een moleculaire bundel. Door de laser op ongeveer 30 cm van de moleculaire bron te laten kruisen met de bundel wordt de Doppler verbreding sterk gereduceerd. De uiteindelijke lijnbreedte is 15 MHz. De molekulen in de bundel worden door de laser elektronisch geëxciteerd en de vervolgens uitgezonden fotonen worden m.b.v. een optisch kollektie systeem en een fotomultiplier buis gedetekteerd. Deze methode is buitengewoon gevoelig. We hebben de beschikking over een tweetal dye laser systemen. Een Coherent Radiation lineaire laser, die gebruikt kan worden in vrijwel het hele zichtbare spectraal gebied. Een tweede systeem is een gemodificeerde Spectra Physics ring dye laser met intracavity frekwentieverdubbeling, waardoor we UV straling kunnen genereren tussen 295 en 330 nm. Om de grote hoeveelheid data gestroomlijnd te kunnen verwerken hebben we de laser en de bundelmachine met een PDP 11/23 "geïnterfaced". De moleculaire bundel wordt gevormd door een expansie van een edelgas met een klein percentage van de te onderzoeken stof. De van der Waalskomplexen worden in deze supersone bundel in groot aantal gevormd, terwijl er verder een sterke koeling van de interne vrijheidsgraden (rotatie en vibratie) optreedt. Rotatietemperaturen van typisch 2 K worden bereikt. Een dergelijke lage temperatuur is noodzakelijk om de anders erg gekompliceerde spektra te kunnen onderzoeken. Met apparatuur die ons door de Universiteiten van Amsterdam en van Groningen ter beschikking is gesteld en in samenwerking met de

groep van prof. Kommandeur uit Groningen konden we de laserbundel gepulst moduleren en levensduurmetingen doen van de aangeslagen elektronische toestand. Door de laser te moduleren nadat deze frequentie gestabiliseerd is is het mogelijk het hoog oplossend vermogen te behouden en daarmee levensduren van de individuele moleculaire eigentoestanden van het  $S_1$  nivo te bepalen.

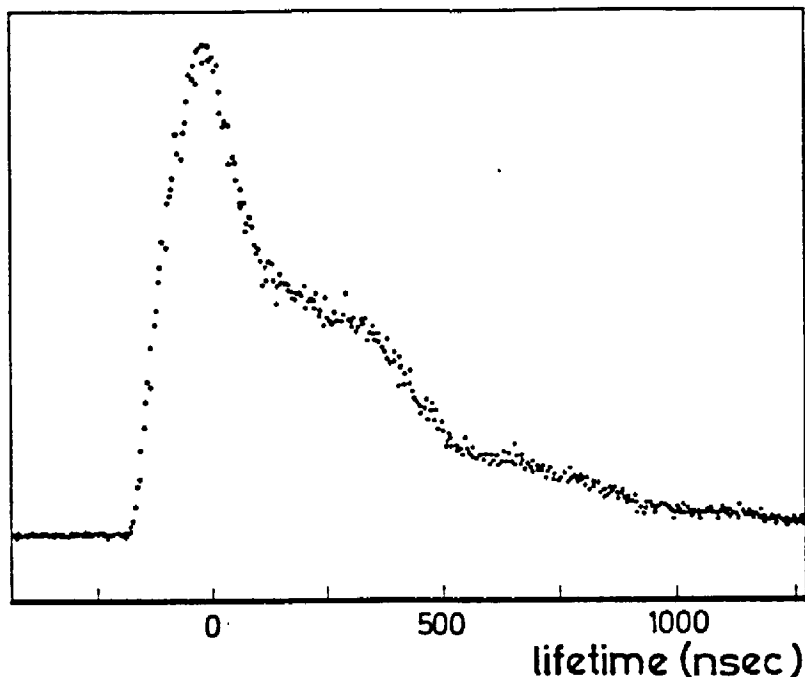


Figuur 2: *De  $S_1 + S_0$  elektronische overgang in het tetraceen krypton van der Waals complex rond  $22329 \text{ cm}^{-1}$ .*

In figuur 1 zien we de resultaten van onze experimenten aan pyrimidine. Het spektrum is een vrij zuiver en vrijwel ongestoorde asymmetrische rotor. Dit betekent dat in pyrimidine de ISC zwak is. De aanwezigheid in het spektrum van een aantal niet geïdentificeerde zwakke lijnen toont echter aan dat er toch een interactie met achtergrondtoestanden is. De oorsprong van deze ISC is heel duidelijk gedemonstreerd in figuur 1b, waar we een zwak magneetveld van 60 G aangelegd hebben. We zien dat de overgang bij 4000 MHz sterk van intensiteit en vorm verandert. Hieruit konkluderen we dat het  $S_1$  nivo gekoppeld is met een vrijwel isoenergetisch rovibronische triplettoestand. Deze spektra tonen duidelijk aan dat om deze effecten waar te nemen het hoog oplossend vermogen onmisbaar is.

Figuur 2 toont het spektrum van het tetraceen-Kr complex. De overgangen zijn sterk verbreed vergeleken met die in het tetraceen

molekuul. Dit wijst erop dat de intramoleculaire wisselwerking tussen het Kr atoom en het tetraceen molekuul de ISC sterk doet toenemen. In het tetraceen-Kr complex is een rotatie toekenning van de overgangen hierdoor niet mogelijk, wat een goede structuurbevestiging erg bemoeilijkt.



Figuur 3: *Vervalscurve met quantum beats van een ME in de R(0) overgang in pyrazine*

Een demonstratie van de levensduurmetingen zien we in figuur 3. Het betreft hier een overgang R(0) in pyrazine, die in het frequentiespektrum er als een enkele lijn uitziet. We zien hier echter een buitengewoon mooi voorbeeld van een enkele quantum beat in de vervalskromme. Dit betekent dat binnen de lijnbreedte van 15 MHz de lijn waarschijnlijk nog twee overgangen bevat met een opsplitsing van 3 MHz. Deze opsplitsing schrijven we toe aan de hyperfijne interacties in de triplet toestanden.

We willen hier graag de Universiteit van Amsterdam bedanken voor het gebruik dat wij konden maken van hun modulator voor de laserbundel en de technische expertise van de heer D. Beelaar. Een aantal resultaten zijn mede verkregen in onze samenwerking met de Universiteit van Groningen en met name met dr. K. Drabe en prof. J. Kommandeur.