# Kapitel 3

# ASPEKTE DER SPEKTROSKOPIE AN KALTEN MOLEKÜLEN IN DER GASPHASE

Die Molekülspektroskopie in der Gasphase eröffnet dem Physiko-Chemiker die Möglichkeit, Aussagen über die Struktur, die interne Dynamik und die Dynamik chemischer Prozesse von Molekülen machen zu können. Unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen können diese Molekülspektren sehr komplex und daher schwer oder gar nicht interpretierbar sein. Die Komplexität der erhaltenen Spektren kann durch die Molekülgröße oder durch eine besondere interne Dynamik, wie beispielsweise dem Vorhandensein einer energetisch tiefliegenden Knickschwingungs-, Torsions- oder Puckeringbewegung, bedingt sein. Die Population solcher energetisch niedrigliegender Zustände führt zum Auftreten heißer Banden, den sogenannten *hot bands*. Die Abkühlung eines zu untersuchenden Probegases bietet jedoch die Möglichkeit, sehr komplexe Spektren entscheidend zu vereinfachen, da die Temperatur die Verteilung der Moleküle auf die Energiezustände beeinflußt. Dies läßt sich anhand des *Boltzmann*schen Verteilungsgesetzes [1]

$$N_{i} = N_{j} \exp[-(E_{i} - E_{j})/kT], \qquad (3.1)$$

 $N_i, N_j$  : Anzahl der Moleküle in den Zuständen *i* bzw. *j*,  $E_i, E_j$  : Energie des Zustandes *i* bzw. *j*, T : Temperatur, k = 1.380 658 × 10<sup>-23</sup> JK<sup>-1</sup> [2].

erkennen. Durch die Kühlung wird die Population des Grundzustandes erhöht, die Intensität von Fundamentalübergängen nimmt zu, wohingegen durch die Absenkung der Besetzungszahl der angeregten Zustände die Intensität der *hot bands* herabgesetzt wird. Durch die erzielte Rotationskühlung werden sich überlagernde Banden separiert, zudem nimmt die Dopplerverbreiterung der Absorptionslinien mit der Wurzel der Temperatur ab [1]:

$$\Delta \nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2RT}{M}},\tag{3.2}$$

 $\Delta \nu$  : Doppler-Verbreiterung,

- $\nu$  : Übergangsfrequenz,
- c : Lichtgeschwindigkeit ( $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$ ) [2],
- R : Gaskonstante ( $R = 8.314510 \text{ J K}^{-1}$ ) [2],
- T : Temperatur,
- M : Molmasse.

Die Reduzierung der Linienbreiten ermöglicht wiederum Messungen mit höherer instrumenteller Auflösung, wodurch unter Umständen verborgene Strukturen im Spektrum hervorgebracht werden können. Darüberhinaus kann durch das Absenken der Meßtemperatur die Lebensdauer reaktiver oder instabiler Verbindungen erhöht werden und somit überhaupt erst eine spektroskopische Beobachtung dieser Spezies ermöglicht werden.

Die Kühlung eines spektroskopisch zu untersuchenden Gases kann je nach Problemstellung in gekühlten Absorptionszellen, in Stoßkühlungs- oder Hüllstromzellen oder aber in Überschallstrahlen bzw. Molekularstrahlen erfolgen. Die erwähnten Kühlungstechniken werden im folgenden kurz vorgestellt. Weiterhin kennt man ebenfalls Kühlungsprozesse, die durch Laserstrahlung induziert werden. Darauf soll jedoch nicht näher eingegangen werden; es wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [3].

## 3.1 Kühlbare Absorptionszellen

Das Kühlungsprinzip kühlbarer Absorptionszellen ist recht simpel. Das zu kühlende Probengas wird über Zuleitungen in die Zelle eingebracht, wo es sich durch inelastische Stöße mit der kalten Zellenwand und in nachfolgenden Stößen untereinander abkühlt. Eine Vielzahl von Absorptionszellen, die unterhalb von Raumtemperatur arbeiten, sind bisher beschrieben worden. Auf der einen Seite existieren Meßzellen, die je nach Siedepunkt des Kryogens nur bei bestimmten Temperaturen betrieben werden können, wie beispielsweise die Absorptionszellen von WATANABE und WELSH [4] sowie MCKELLAR et al. [5]. Als Kryogene wurden verflüssigte Gase wie Stickstoff oder Argon verwendet. Auf der anderen Seite existieren Meßzellen, die in einem weiten Temperaturbereich arbeiten, wobei der Zellkörper entweder von einem Kühlmantel umgeben oder mit Kühlrohren umwickelt ist, durch die die Kühlflüssigkeit, beispielsweise ein ausgesuchtes Silikonöl, gepumpt wird [6–10]. Sowohl die Kühlmantel-Absorptionszellen als auch die durch Kühlrohre gekühlten Zellen ohne Heizsystem weisen oftmals Temperaturinhomogenitäten über die Länge der Zelle auf. SCHERMAUL [11, 12] entwickelte daher eine temperaturvariable 3 m-Absorptionszelle aus einem Pyrex-Rohr, das von Kühlrohren und einem Heizsystem umgeben ist. Das Heizsystem besteht aus 16 computergesteuerten Heizelementen und Thermoelementen. die über die ganze Zelle verteilt sind. Die Grundidee der Temperaturregulierung der in einem Sandbad gelagerten Zelle besteht in der Kühlung durch flüssigen oder gasförmigen Stickstoff, während die 16 voneinander unabhängigen Heizelemente einen vorgegebenen Wert durch Gegenheizen realisieren. Kupferleitungen verteilen den Stickstoff entlang der Zelle und um diese herum. Die praktikablen Meßtemperaturen liegen zwischen 123 K und 423 K mit Abweichungen von rund ±0.5 K über die gesamte Zellenlänge. Der schematische Aufbau des gesamten Systems, das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in der Abbildung 3.1 wiedergegeben. Ein schönes Beispiel, das den möglichen Kühlungseffekt der Zelle zeigt, ist das von KUNZ-MANN [13] im FIR -Bereich erhaltene Ring-Puckering-Bandensystem des Oxetanmoleküls. Die bei Zimmertemperatur praktisch nicht aufgelösten Q-Zweige sind bei 200 K weitestgehend rotationsaufgelöst zu sehen.

Generell ist die Temperaturlimitierung gekühlter Absorptionszellen durch den Dampfdruck des spektroskopisch zu charakterisierenden Gases bestimmt, da auch Helium als Kryogen verwendet werden kann. Es zeigt sich jedoch, daß zum einen die meisten Probengase bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausfrieren, zum anderen oberhalb dieser Temperatur oftmals keine entscheidende Vereinfachung der Spektren erzielt wird. Es ist daher eine Notwendigkeit, Kühlungs-



**Abbildung 3.1** Schematische Darstellung der Temperaturregelung der Gießener 3 m-Absorptionszelle [11].

techniken zu finden, die es erlauben, Moleküle voneinander zu isolieren, um Kondensation zu vermeiden, oder gar Gase abseits des thermodynamischen Gleichgewichtes abzukühlen.

# 3.2 Die Stoßkühlungs- und Hüllstromtechnik

Im Falle der Stoßkühlungstechnik (*Collisional Cooling*) strömt die zu untersuchende Substanz über eine meist geheizte Düse in eine gekühlte Zelle, die ein auch bei sehr tiefen Temperaturen nicht kondensierbares Puffergas enthält (meist Helium, aber auch Stickstoff). Durch Stöße mit dem kalten Puffergas verlieren die zu untersuchenden Moleküle Energie und weisen schließlich nahezu die gleiche Temperatur wie das Kryogen-Gas auf. Während der Diffusion durch das kalte Puffergas können die Moleküle dann spektroskopisch charakterisiert werden, bevor sie die Zellwand erreichen und dort kondensieren. Erstmals wurde die Stoßkühlungstechnik von MESSER und DELUCIA [14] angewandt, die für das System CO-He Rotationstemperaturen von einigen Kelvin erreichten. Die Stoßkühlungsmethode ermöglicht das Erreichen sehr niedriger Temperaturen, da das Probengas sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und somit der Gleichgewichtsdampfdruck, der bei den meisten Substanzen unterhalb der Temperatur des flüssigen Stickstoffs sehr klein ist, keine Limitierung darstellt.

BARNES *et al.* [15] kombinierten ein FTIR-Spektrometer mit einer flüssig Stickstoff gekühlten Stoßkühlungszelle. Die erzielte Temperatur betrug 95 K, wohingegen die Rotationstemperatur der gemessenen  $CO_2$ -Moleküle zu 110 K bestimmt wurde. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von BALL *et al.* [16] an  $C_2H_2$ ,  $N_2O$  und  $CCIF_3$  im Gießener Molekülspektroskopischen



Abbildung 3.2 Schematische Darstellung des Collisional Cooling Prinzips.

Laboratorium durchgeführt. Zu Beginn der 90er Jahre wurde erstmals das Konzept der sogenannten Hüllstromtechnik (*Enclosive Flow Cooling*) vorgestellt [17]. Dabei strömt sowohl das zu untersuchende Probengas als auch das kalte Puffergas in die Meßzelle ein. Das Puffergas wird von der Zellwand in die Zelle eingebracht und strömt zunächst senkrecht zur Zellachse, der Gasfluß knickt dann in Richtung der Zellachse ab, wobei das Puffergas das über eine Düse eingeführte Probengas umschließt. Dadurch wird die Diffusion und die Kondensation des zu untersuchenden Gases an der Zellwand nahezu verhindert. Es ergibt sich schließlich ein axialsymmetrisches Flußprofil. Im Vergleich zur Stoßkühlungstechnik werden höhere Teilchenzahldichten in der kalten Zone erreicht und auch die Absorptionsweglänge ist- bedingt durch die für die Strömung benötigten Zelldimensionen- größer. Allerdings existieren bisher überwiegende Hüllstromzellen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, da aufgrund der verwendeten Zellendimensionen eine Kühlung mit Helium sehr aufwendig und teuer ist. Die Charakterisierung der gemessenen Probengase erfolgte sowohl FTIR-spektroskopisch [18] als auch mittels Diodenlaserspektroskopie (TDL) [19]. Dabei wurden für verschiedene Probengase (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CHF<sub>3</sub>) Rotationstemperaturen von rund 100 K erzielt.

### 3.3 Grundlagen der Molekularstrahltechnik

Die mannigfaltigen Aspekte der Spektroskopie von Molekularstrahlen spiegeln sich in einer Vielzahl von Review-Artikeln, wie beispielsweise den von ANDERSON *et al.* [20], LEVY [21–23] und QUACK [24], wider. Seit den Arbeiten von KANTROWITZ und GREY [25], KISTIAKOWSKY und SLICHTER [26] und BECKER und BIER [27] wurden theoretische und experimentelle Aspekte von Molekularstrahlen umfassend untersucht und ihre Anwendung für physikalisch-chemische Experimente, insbesondere im Rahmen der Molekülspektroskopie, studiert.

Die Moleküle eines Gases besitzen im thermodynamischen Gleichgewicht eine Energieverteilung, die durch die *Boltzmann*-Verteilung beschrieben werden kann. Spektroskopische Untersuchungen an solchen Gasen ergeben somit immer Informationen von molekularen Ensembles, die sich über die erreichbaren Energiezustände verteilen. Aus den in Kapitel 3.1 genannten Gründen ist es aber oftmals wünschenswert, Spektroskopie an zumindest nahezu isoenergetischen Molekülen zu betreiben. Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik gelingt es, solche näherungsweise isoenergetischen Moleküle in hoher Teilchenzahldichte zu erzeugen, da durch die Molekularstrahlexpansion die ungeordnete thermische Bewegung der Teilchen teilweise in eine gerichtete Bewegungsform überführt wird. Prinzipiell werden drei Arten von Molekularstrahlen unterschieden:

- Effusiver Molekularstrahl (thermischer Strahl): Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_0$  der Moleküle in der Expansionsquelle ist wesentlich größer als der Durchmesser D der Expansionsöffnung (Düse). Die Austrittswahrscheinlichkeit der einzelnen Teilchen nimmt mit der Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung zu, so daß die kinetische Energie der Teilchen im Strahl gegenüber denen in der Quelle erhöht ist. Die typischen Teilchengeschwindigkeiten im Strahl entsprechen ungefähr der Schallgeschwindigkeit. Die Abkühlung der Moleküle und die Teilchenzahldichte im Strahl sind vergleichsweise gering, eine sphärische räumliche Molekülverteilung im Strahl wird erzielt.
- Freier Überschallstrahl (supersonic free jet): Bei der freien Expansion ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda_0$  des zu expandierenden Gases wesentlich kleiner als der Düsendurchmesser D. Durch die adiabatische Expansion wird das Gas so lange abgekühlt, bis eine molekulare Bewegung ohne Stöße erreicht wird. Die Teilchen erreichen dabei sehr hohe Molekulargeschwindigkeiten. Eine starke Abkühlung wird erreicht. Die freie Expansion führt zu einem sehr divergenten Molekularstrahl, dessen Querschnitt eine ellipsoide Verteilung der Moleküle aufweist.
- Molekularstrahl (supersonic molecular beam): Ein Molekularstrahl im eigentlichen Sinne ist ein kollimierter freier Überschallstrahl, also ein freier Überschallstrahl, bei dem die divergenten Molekülstrahlanteile durch geeignete Aperturen ausgeblendet werden.

Im folgenden wird sowohl eine freie Expansion als auch eine freie kollimierte Expansion mit dem Begriff *Molekülstrahl* bzw. *Molekularstrahl* beschrieben.

In der Abbildung 3.3 sind die Expansionsmethoden schematisch dargestelt. Tund E beschreiben die Temperatur und die thermische Energie der Teilchen im Strahl. Die mit 0 indizierten Größen beschreiben die Eigenschaften des Gases im Reservoir .  $\bar{u}$  stellt die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Molekularstrahls dar. Die Erzeugung eines Molekülstrahls erfordert ein Reservoir, in dem sich ein zu untersuchendes Probengas unter einem relativ hohen Druck  $P_0$  befindet, ein Expansionsvolumen, in dem ein relativ niedriger Druck  $P_1$  herrscht, eine Düse mit einer kleinen Öffnung des Durchmesser D und Pumpen ausreichender Pumpleistung, um einen hinreichend hohen Druckgradienten aufrechtzuerhalten. Wird nun das zu untersuchende Probengas in das Expansionsvolumen expandiert, so erfolgt eine adiabatische Kühlung der internen Freiheitsgrade der Gasmoleküle. Dies bedeutet, daß die Energie der internen Freiheitsgrade zu einem gewissen Teil in Translationsenergie in die Expansionsrichtung, die im folgenden mit x bezeichnet wird, transferiert wird. Die Enthalpiebilanz dieses Expansionsprozesses lautet:

$$H_0 = H_1 + \frac{1}{2} m v_x^2, (3.3)$$

- $H_0$  : Enthalpie des Gases vor der Expansion,
- $H_1$  : Enthalpie des Gases nach der Expansion,
- $\frac{1}{2}mv_x^2$  : kinetische Energie des Gases in Richtung der Expansion.



Abbildung 3.3 Vergleich eines effusiven thermischen Molekülstrahls mit einem freien und einem kollimierten Überschallstrahl. Sämtliche mit 0 indizierten Variablen sind Meßgrößen des Reservoirs.  $T_0$  ist die Temperatur des Gases im Reservoir,  $E_0$  stellt die mittlere kinetische Energie der Moleküle im Reservoir dar,  $\lambda_0$  ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle, wohingegen  $\bar{v}_0$  für die mittlere Teilchengeschwindigkeit im Reservoir steht. D repräsentiert den Durchmesser der Expansionsöffnung. T steht für die Temperatur, E für die mittlere kinetische Energie und  $\bar{u}$  für die mittlere Flußgeschwindigkeit der Moleküle in der Expansionszone.  $M_A$  repräsentiert die Machzahl der Expansion. Nach [28]

Der Expansionsprozeß ist dabei nahezu isentropisch. Die Voraussetzung für einen merklichen Kühlungseffekt ist, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Reservoir  $\lambda_0$  viel kleiner als der Lochdurchmesser der Düse D ist:

$$\lambda_0 \ll D. \tag{3.4}$$

In diesem Fall ist die Stoßhäufigkeit in der Nähe der Düsenöffnung hoch, wobei die Wahrscheinlichkeit für Moleküle das Reservoir zu verlassen mit der Größe der Geschwindigkeitskomponente ihrer Stoßpartner in Richtung der Expansion zunimmt. Dies führt zu einer Monochromatisierung der Geschwindigkeitsverteilung im Molekülstrahl. Auf molekularer Ebene wird ein zusätzlicher Kühlungseffekt durch Stoßprozesse, die gleichzeitig interne Energie in Translationsenergie überführen, erzielt. Ein weiterer Kühlungsmechanismus stellt die geometrische Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade dar [21]. Im Verlauf einer Überschallexpansion versammeln sich Moleküle mit kleiner Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in der Nähe der Jet-Achse, wohingegen die Moleküle, die eine große Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Expansionsrichtung besitzen, sich weiter entfernt von dem Zentrum des Molekularstrahls anhäufen. Daher wird mit zunehemden Abstand x von der Düse die Verteilung der senkrechten Geschwindigkeitskomponenten bezogen auf ein Volumenelement verkleinert und diese Freiheitsgrade gekühlt. Durch Zweierstöße werden die verschiedenen Freiheitsgrade dann ins Gleichgewicht gebracht; somit weisen die senkrechten und parallelen Geschwindigkeitskomponenten die gleichen Temperaturen auf. Ab einem gewissen Punkt wird die Dichte im Jet jedoch so gering, so daß praktisch keine Stöße mehr stattfinden und die parallele Geschwindigkeitskomponente konstant bleibt und sich nur die hierzu senkrechten translatorischen Freiheitsgrade weiter abkühlen.

Entscheidend für die Abkühlung der verschiedenen Freiheistgrade sind die Stoß- bzw. Wirkungsquerschnitte  $\sigma_i$ . Da die Wirkungsquerschnitte der Vibration und Translation  $\sigma_{vib-trans}$  sowie der Vibration und Rotation  $\sigma_{vib-rot}$  wesentlich kleiner sind als die der Rotation und Translation  $\sigma_{rot-trans}$ , erfolgt die Depopulation der Schwingungsniveaus weit weniger effektiv als die der Rotationsniveaus. Da im allgemeinen die Wirkungsquerschnitte für die Energieübertragung von Rotationsenergie in Translationsenergie kleiner sind als die für elastische Stöße, kann die Rotationsenergie während der Expansion nicht vollständig abgegeben werden. Dies hat zur Konsequenz, daß nach der Expansion Rotation und Translation nicht mehr miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen. Da aber im allgemeinen die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Rotationen  $\sigma_{rot-rot}$  gößer sind als  $\sigma_{rot-trans}$ , kann man die Verteilung der Rotationszustände näherungsweise durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben und ihr eine Rotationstemperatur  $T_{rot}$  zuordnen (vgl. Kapitel 4.2.2.3).

Der Überschallstrahl bildet durch Stöße mit warmen Hintergrundgasmolekülen, das sind Probengasmoleküle, die sich durch Wandstöße aufheizen, eine Schockwelle aus. Diese konzentrische Schockwelle umgibt den axialsymmetrischen isentropen Molekülstrahl und schützt ihn vor dem Eindringen warmer Hintergrundgasmoleküle [29]. Die Schockwelle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung x nennt man *Mach-Scheibe*. Die Lage der *Mach-Scheibe* läßt sich näherungsweise berechnen zu [30]:

$$x_m = 0.67 D \sqrt{\frac{P_0}{P_1}},\tag{3.5}$$

 $x_M$  : Abstand der Mach-Scheibe von der Düsenöffnung,

- D : Durchmesser der Düsenöffnung,
- $P_0$  : Druck des Gases im Reservoir,
- $P_1$  : Druck im Expansionsvolumen.

Im Verlauf der Expansion nimmt sowohl die Temperatur als auch die Dichte des Gases mit zunehmendem Abstand x von der Düse ab. Ab einem gewissen Punkt geht die kontinuierliche Expansion (isentropisch) in eine molekulare Expansion (nicht-isentropisch) über. Ab diesem Punkt sind die axiale Geschwindigkeitsverteilung und die Machzahl  $M_A$ 

$$M_A = \frac{\bar{u}}{v_s},\tag{3.6}$$

 $\bar{u}$  : mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Moleküle,

 $v_s$  : lokale Schallgeschwindigkeit

eingefroren. Die lokale Schallgeschwindigkeit und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit werden durch

$$v_s = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \frac{RT}{M}},\tag{3.7}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{5 R T_0}{M}},\tag{3.8}$$

- $C_p$  : Molwärme bei konstantem Druck,
- $C_v$  : Molwärme bei konstantem Volumen,
- R : allgemeine Gaskonstante, R=8.314510 JK<sup>-1</sup> [2],
- T : lokale Temperatur im Jet,
- $T_0$  : Reservoirtemperatur,
- M : Molmasse,

definiert [28]. Die sogenannte terminale Machzahl  $M_{AT}$  wird also bei  $x \gg D$  erreicht, für ein einatomiges Gas kann sie näherungsweise berechnet werden zu [30]:

$$M_{AT} = 133 \ (P_0 \ D)^{0.4} \,, \tag{3.9}$$

wobei der Druck in der Einheit Atmosphäre und der Düsendurchmesser in der Einheit Zentimeter einzusetzen ist. Für die Abhängigkeit der Machzahl  $M_A$  vom Abstand x zur Düse findet sich die empirisch ermittelte Beziehung [31]:

$$M_A = M_A(0) - \frac{1}{2} \frac{\gamma + 1}{\left[(\gamma - 1) M_A(0)\right]},$$
(3.10)

 $\operatorname{mit}$ 

$$M_A(0) = A \left(\frac{x}{D}\right)^{\gamma - 1},\tag{3.11}$$

 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ , das Verhältnis aus Molwärme bei konstantem Druck und Molwärme bei konstantem Volumen,

- $A = A(\gamma), A = 3.26$  für einatomige Gase,
- x : Abstand zur Düse, bei dem  $M_A$  bestimmt wird,

D : Durchmesser der Düse.

Prinzipiell werden drei charakteristische Zonen in einem Molekülstrahl unterschieden [29], die kurz stichwortartig beschrieben werden:

- Bereich der kontinuierlichen Strömung: Isentropischer Bereich der Expansion, hohe Stoßraten, Gleichgewicht der internen Freiheitsgrade, beschreibbar durch die Methoden der Strömungsdynamik.
- *Übergangsbereich der Strömung*: Verlust des Gleichgewichtes der Freiheitsgrade, Depopulation energetisch angeregter Zustände.
- Freie molekulare Strömung: Die Stoßrate der Moleküle geht gegen Null, daher kann nach Gleichung (3.3)  $H_1 = 0$  nicht erreicht werden, die Population der Energiezustände ist eingefroren.

Die Abhängigkeit der Temperatur T des Molekularstrahles vom Abstand x zur Düse kann nach KANTROWITZ und GREY [25] unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.10) und (3.11) beschrieben werden als

$$T = T_0 \times \left[ 1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-1}.$$
 (3.12)

wobei die einzelnen Größen die folgende Bedeutung besitzen:

- T : Temperatur des Molekularstrahles,  $T_0$  : Temperatur des Reservoirgases,  $M_A$  : Machzahl des Molekularstrahles,
  - $\gamma = \frac{C_p}{C_v}.$

Kontinuierlich durchgeführte Expansionen werden wiederum unterschieden: Im Falle einer sogenannten Fenn-Typ-Expansion wird für einen konstant sehr niedrigen Druck  $P_1$  in der Expansionskammer gesorgt, um Stöße mit warmen Hintergrundgasmolekülen zu verhindern und somit ein mögliches Aufheizen des Molekülstrahls zu vermeiden. Da sehr kleine Drücke in der Expansionskammer realisiert werden müssen, ist die Fenn-Typ-Expansion nur für gut pumpbare Gase mit mittlerem oder hohem Molekulargewicht geeignet. Damit wiederum ist die minimal erreichbare Jet-Temperatur durch Komplexbildung limitiert und nicht durch die Pumpleistung. Bei der sogenannten Campargue-Typ-Expansion liegt der Druck in dem Expansionsvolumen typischerweise zwischen  $10^{-2}$  Torr und 1 Torr, also rund zwei bis drei Größenordnungen höher als bei der Fenn-Typ-Expansion. Die Machscheibe befindet sich somit wesentlich dichter an der Düsenöffnung und die sich ausbildende Schockwelle schützt die kalte isentropische Zone vor Stößen mit warmen Hintergrundgasmolekülen. Für die Campargue-Typ-Expansion sind geringere Pumpleistungen nötig und die Dimension der Expansionskammer kann kleiner gewählt werden.

Die Abschätzung von Stoßhäufigkeiten sowohl in der Expansionsdüse als auch innerhalb des Molekülstrahls selbst ist gerade in Hinblick auf die Untersuchung instabiler oder reaktiver Moleküle von besonderer Bedeutung. Zum einen kann ein Eindruck darüber gewonnen werden, wieviele Stöße solche Molekül erleiden müssen, bevor sie spektroskopisch erfaßt werden können; somit können unter Umständen Rückschlüsse auf die Mischungsverhältnisse mit inerten Gasen gezogen werden. Zum anderen kann im Falle einer- beispielsweise pyrolytischen- Herstellung der reaktiven Moleküle innerhalb der Düse Düsenform und -dimension abgeschätzt werden. Wie bereits erwähnt, nimmt mit zunehmendem Abstand x von der Düse sowohl die Temperatur als auch die Dichte des expandierenden Gases rapide ab. Daher muß ebenfalls die Stoßhäufigkeit stark abnehmen. Als Grundlage zur Berechnung solcher Stoßzahlen dient eine modifizierte dreidimensionale *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung f(v) [32]:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} exp\left(-\frac{m(v_x - \bar{u})^2}{2kT}\right) exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right)$$
(3.13)

m : Molekülmasse, k : Boltzmann-Konstante, k=1.380658 × 10<sup>-23</sup> J K<sup>-1</sup> [2],  $v_x, v_y, v_z$  : Geschwindigkeitskomponenten in x-, y- und z-Richtung,  $\bar{u}$  : mittlere Strömungsgeschwindigkeit.

Die Anzahl der Stöße eines Moleküls pro Zeiteinheit im isentropischen Kernbereich eines freien Jets  $Z_{ssfj}$  kann nach LUBMAN *et al.* [30] recht einfach aus der Stoßzahl  $Z_b$  eines kalten, in einem abgeschlossenen Volumen befindlichen Gases (*bulk gas*) beschrieben werden. Diese Stoßzahl ist gegeben durch:

$$Z_b = \sqrt{2} n_i \,\sigma_i \,\bar{v}_0. \tag{3.14}$$

 $Z_b$  : Zahl der Molekülstöße eines Reservoir-Gases pro Zeiteinheit,

- $n_i$  : Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit,
- $\sigma_i$  : mittlerer Stoßquerschnitt,
- $\bar{v}_0$  : mittlere Molekulargeschwindigkeit im Reservoir.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.12) ergibt sich nach LUBMAN *et al.* für die Stoßzahl im Molekularstrahl

$$Z_{ssfj} = \sqrt{2} n_i \sigma_i \bar{v}_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-\frac{1}{2}}.$$
 (3.15)

Nach SMALLEY *et al.* [33] kann die Dichte  $n_i$  des Gases im Jet als Funktion der Gasdichte im Reservoir ausgedrückt werden als

$$n_i = n_{i0} \left[ 1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{-1/(\gamma - 1)}, \qquad (3.16)$$

 $n_i$  : Teilchenzahldichte im Molekularstrahl,  $n_{i0}$  : Teilchenzahldichte im Reservoir,  $M_A$  : Machzahl des Molekularstrahles,  $\gamma = C_p/C_v$ .

was zusammengenommen den folgenden Ausdruck für die Stoßhäufigkeit eines Moleküls im isentropen Kernbereich des freien Molekularstrahles liefert:

$$Z_{ssfj} = \sqrt{2} n_{i0} \sigma_i \bar{v}_0 \left[ 1 + \frac{1}{2} (\gamma - 1) M_A^2 \right]^{(-1/2) [(\gamma + 1)/(\gamma - 1)]}.$$
(3.17)

Interessant in diesem Zusammenhang ist der von LUBMAN *et al.* [30] durchgeführte Vergleich der Stoßzahlen eines Reservoir-Gases  $Z_b$ , eines effusiven Molekualrstrahles  $Z_{eb}$ , eines freien Molekularstrahles  $Z_{ssfj}$  und eines kollimierten Molekularstrahles  $Z_{ssmj}$ . Für die gleiche Dichte und lokale Temperatur ermittelten sie Stoßzahlen, die sich maximal um einen Faktor drei unterscheiden:

$$Z_{eb}: Z_{ssmj}: Z_{ssfj}: Z_b \simeq 1: (3/2): 3: 3.$$

Sie kommen daher zu dem Schluß, daß selbst in Molekularstrahlen Moleküle niemals völlig isoliert sind. Die Verweilzeit eines Gases in einer Lochdüse kann mit Hilfe der von BEIJERINCK *et al.* [34] gegeben Beziehung

$$\dot{N}_i = g\left(\gamma\right) n_{i0} \,\bar{v}_0 \,\pi \,\left(\frac{D}{2}\right)^2,\tag{3.18}$$

$N_i$	:	Zahl der strömenden Teilchen pro $s^{-1}$ ,
$g\left(\gamma ight)$	:	Konstante, für monoatomare Gase ist $g(\gamma) = 0.513$ ,
D	:	Durchmesser der Düse,
$n_{i0}$	:	Teilchenzahldichte im Reservoir,
$\overline{v}_0$	:	mittlere Teilchengeschwindigkeit im Reservoir,

näherungsweise aus den Bedingungen im Reservoir berechnet werden. Typische Verweilzeiten bei Experimenten mit Kapillardüsen, die auch als Pyrolysedüsen verwendet werden, liegen im Millisekunden-Bereich.

# 3.3.1 Einfluß der Verwendung verschiedener Düsentypen auf den Molekülstrahl

In den allermeisten Veröffentlichungen über Molekülstrahlarbeiten zu primär spektroskopischen Zwecken wird von der Verwendung von Lochdüsen ohne Skimmer oder Kollimator berichtet. Eine solche Expansion besteht aus einem hydrodynamischen Fluß im Unterschallbereich auf der Hochdruckseite der Düse. Innerhalb der Düse erreicht dieser Fluß Schallgeschwindigkeit, um dann während der Vakuumexpansion Überschallgeschwindigkeit zu erreichen. Ein paar Düsendurchmesser von der Düse entfernt erfolgt eine radiale Expansion des Molekülstrahles. Die Dichte  $n_i(x, \theta)$  ist entlang der Molekülstrahlachse am größten, sie kann näherungsweise beschrieben werden als [35]:

$$n_i(x,\theta) = n_i(x,\theta=0)\cos^2(s\,\theta),\tag{3.19}$$

- x : Abstand zur Düse,
- $\theta~$ : Winkel zur zentralen Achse des Molekülstrahles,
- s : Skalierungsfaktor.

Entlang der Molekülstrahlachse sinkt die Dichte  $n_i(x, \theta = 0)$  quadratisch mit dem Abstand x:

$$n_i(x,0) = f(\gamma) \left(\frac{D}{x}\right)^2, \qquad (3.20)$$

- $f(\gamma)$  : Skalierungsparameter,  $\gamma = C_p/C_v$ ,  $C_p$  : Molwärme bei konstantem Druck,
- $C_v$  : Molwärme bei konstantem Volumen,
- D : Düsendurchmesser,
- x : Abstand zur Düse.

Die Gleichungen (3.19) und (3.20) stellen lediglich Näherungen der tatsächlichen Situation dar, da der Expansionsfluß und die Dichte des Jets stark von der Düsenform abhängen. MURPHY und MILLER [36] unterscheiden prinzipiell drei Typen von Lochdüsen:

- Scharfkantige Lochdüse: Starke Krümmung der Strömungslinien beim Austritt aus der Düse,  $M_A = 1$  wird ungefähr bei x = 0.25 D erreicht.
- *Konische Lochdüse*: Kurze, konisch geformte Öffnung in der Düse. Diese Expansion stellt den Idealfall dar, da der Expansionsfluß aus den Reservoir-Bedingungen durch thermodynamisch-isentropische Beziehungen berechnet werden kann.
- *Kapillardüse*: Innerhalb der Kapillare wird der Teilchenfluß mit Unterschallgeschwindigkeit durch den Druckgradienten beschleunigt. Diese Beschleunigung ist stärker als Viskositätseffekte der Kapillarwand. Der Fluß innerhalb der Kapillare ist adiabatisch und wird als *Fanno*-Fluß bezeichnet.

Im Falle einer Expansion durch eine Lochdüse ist sowohl die Abkühlung als auch die Komplexbildung abhängig von dem Düsendurchmesser D und dem Expansionsdruck  $P_0$ . Nach LEVY *et al.* [21] gilt in guter Näherung für das Maß der Abkühlung  $c_k$  und das der Komplexbildung  $k_k$ :

$$c_k \propto P_0 D, \tag{3.21}$$

$$k_k \propto P_0^2 D. \tag{3.22}$$

Experimente, die auf eine effektive Abkühlung des zu untersuchenden Gases abzielen, werden daher mit mittelgroßen Düsendurchmessern bei mittleren Expansiondrucken durchgeführt, wohingegen Experimentatoren, die Komplexe in Molekularstrahlen untersuchen, mit hohen Expansiondrucken und kleinen Düsendurchmessern arbeiten werden. Die Geometrie der Düse muß jedoch nicht notwendigerweise zylindersymmetrisch um die Flußrichtungsachse des Molekülstrahls sein. Gerade in Hinblick auf spektroskopische Anwendungen ist die Verwendung von Schlitzdüsen, also Düsen, die eine nahezu zweidimensionale Expansion ermöglichen, interessant. Der eigentliche Vorteil einer Schlitzdüse liegt darin, daß die Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle parallel zur Schlitzöffnung wesentlich kleiner sind als die radialen Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle nach einer Expansion durch eine Lochdüse. Daher ist die resultierende Dopplerverbreiterung wesentlich geringer, was sich bei Experimenten mit Sub-Doppler-Auflösung in wesentlich kleineren Linienbreiten äußert. Die Teilchenzahldichte  $n_i$  einer Schlitzdüsenexpansion fällt im Gegensatz zur Lochdüsenexpansion allerdings nur mit dem reziproken Abstand xzur Düse ab, daher erfolgt der Kühlungsprozeß langsamer und erstreckt sich über eine längere Distanz. Zunächst würde man annehmen, daß durch die Verwendung von Schlitzdüsen wesentlich längere Absorptionsweglängen im Molekülstrahl realisiert werden können. K. VEEKEN und J. REUSS [37] zeigten jedoch, daß bei gleichem Massenfluß die Säulendichte entlang des Schlitzes einer Schlitzdüse lediglich 17 % größer ist als bei einer Lochdüse. Die verstärkte Absorption bei Schlitzdüsen-Expansionen ist somit lediglich Konsequenz der Reduzierung der Linienbreiten. Generell wird die Linienverbreiterung von Molekülstrahlexperimenten durch die Dopplerverbreiterung und die Druckverbreiterung bestimmt.

### 3.3.2 Die Verwendung von inerten Trägergasen zur Expansion

Gerade hinsichtlich der Molekülstrahl-Untersuchung großer Moleküle, die meist schwer verdampfbar sind und große interne Energien aufweisen, ist die Verwendung von leichten, inerten Trägergasen wichtig. Eine Expansion solcher Gasmischungen bezeichnet man als *seeded beams*, da das Probengas meist einem großen Überschuß eines Trägergases zugesetzt wird. Mit Hilfe eines Trägergases kann beispielsweise ein hinreichend hoher Staudruck im Reservoir erzeugt werden, zudem können die leichteren Trägergasmoleküle Probengasmoleküle mitreißen. Eine theoretische Beschreibung der Expansion von Gasmischungen findet sich bei DEPAUL *et al.* [38].

Im Verlauf solch einer Expansion nehmen die schwereren Probengasmoleküle die gleiche Translationsenergie wie die Trägergasmoleküle an, das heißt, daß die Probenmoleküle eine wesentlich höhere Machzahl erreichen als bei einer reinen Probengas-Expansion. Die schwereren Proben-Moleküle werden gemäß ihres Molekulargewichtes im Kern der Expansionszone fokussiert. Nach AMIRAV *et al.* [39] nimmt die Effektivität des Trägergases, innere Freiheitsgrade zu kühlen, in der Reihe

#### ${\rm Xe}{>}{\rm Kr}{>}{\rm Ar}{>}{\rm Ne}{>}{\rm He}$

ab. Als Grund dafür führen sie den sogenannten velocity slip effect an. Dieser Effekt wird durch die unzureichende Beschleunigung schwerer Probemoleküle durch ein leichtes Trägergas erzeugt. Die Beschleunigung auf nahezu gleiche Translations-Geschwindigkeiten ist jedoch gerade die Voraussetzung für Stoßprozesse, bei denen niedrige Energiebeträge ausgetauscht werden, da nur auf diesem Wege die Übertragung innerer Energie und eine damit verbundene rovibronische Abkühlung erzielt werden kann. Es ist zu beachten, daß die oben angegebene Reihenfolge keine Allgemeingültigkeit besitzt. So kennt man beispielsweise Stoßprozesse von Helium mit Probengasen, die zur Bildung von Quasi-van-der-Waals-Komplexen führt, die eine sehr Effektive Übertragung von innerer Energie auf das Helium ermöglichen.

#### 3.3.3 Die Entwicklung der Spektroskopie von Molekülstrahlen

Eine umfassende Darstellung der Entwicklung der Spektroskopie an Molekülstrahlen findet man in den Übersichtsartikeln von LEVY [23] und QUACK [24]. Die ersten spektroskopischen Experimente mit Molekülstrahlen beschränkten sich hauptsächlich auf die Anwendung der sehr sensitiven UV-VIS-Fluoreszenz-Techniken, der sogenannten laserinduzierten Fluoreszenz (LIF). Grundsätzlich werden zwei Arten von Fluoreszenz-Spektren unterschieden. Zum einen die gewöhnlichen, nicht-dispersiven Fluoreszenz-Spektren, bei denen die Wellenlänge des Anregungslasers durchgestimmt wird und das gesamte Fluoreszenzlicht gesammelt wird. Das Spektrum ergibt sich dann als das integral emittierte Licht der Moleküle als Funktion der Anregungswellenlänge, es stellt das Produkt aus Absorptionsspektrum und der Fluoreszenz-Quantenausbeute dar.

Zum anderen wird darüberhinaus die dispersive Fluoreszenz-Spektroskopie angewandt. Dabei wird der Anregungslaser bei einer bestimmten Absorptionswellenlänge des zu untersuchenden Moleküls fixiert und das emittierte Licht mit einem Monochromator dispersiv getrennt. Das auf diesem Wege erhaltene Spektrum stellt die Intensität der Emission als Funktion der Wellenlänge des emittierten Lichtes dar. Die Untersuchung von Molekülstrahlen mittels LIF ist eine weit verbreitete Technik, und es existiert eine Vielzahl von Arbeiten auf diesem Gebiet. McCLELLAND *et al.* [40] bestimmten beispielsweise die Rotations-Vibrations-Verteilung von molekularem Iod in einem Trägergasstrahl und konnten Vibrations-Relaxations-Stoßquerschnitte sehr genau bestimmen. Neben molekularem Iod untersuchten AMIRAV *et al.* [39] die Molekularstrahlen von großen Molekülen wie Anthracen und Tetracen mit der LIF-Methode. Insbesondere konnte sie den Einfluß verschiedener Trägergase auf die Kühlung interner Freiheitsgrade ermitteln und erklären. 3-Aminobenzonitril wurde ebenfalls mittels LIF charakterisiert [41].

Neben der Charakterisierung mittelgroßer und großer Moleküle mit LIF gelang auch der Nachweis kleiner, instabiler Spezies. HEAVEN et al. [42] konnten beispielsweise die instabilen CNund SH-Radikale, die mit einem ArF-Excimer-Laser produziert wurden, mittels eines Farbstofflasers detektieren. XU et al. [43] verwendeten eine Pyrolyse-Expansionsdüse zur Darstellung der instabilen Halogenmethylene HCBr und DCBr, die ebenfalls mittels LIF detektiert wurden. Ein Vorteil der LIF-Spektroskopie liegt vor allem darin, daß durch räumliches Filtern des Fluoreszenzlichtes die Dopplerverbreiterung der Absorptionslinien erheblich reduziert werden kann. Damit können hochaufgelöste Spektren gemessen werden, ohne daß der Molekülstrahl kollimiert werden muß, da nur die Moleküle im Jet detektiert werden, die eine genau passende Dopplerverschiebung aufweisen. Die Detektion von Fluoreszenzlicht ist zudem eine sehr empfindliche spektroskopische Methode. Sie ist für Moleküle mit hoher Fluoreszenz-Quantenausbeute geeignet.

Im Falle von nicht-fluoreszierenden Molekülen mußten und müssen andere spektroskopische Verfahren angewandt werden. Hierzu gehört die Multiphotonen-Ionisierung (MPI) und ihre resonante Variante (REMPI), bei der entweder die entstehenden Photoelektronen oder Molekülionen als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert werden [44]. Zusätzliche Massenselektion der Molekülionen erbringen weitere Informationen über die absorbierende Molekülspezies. Ebenso kann die kohärente Anti-Stokes Raman Spektroskopie (CARS) zur Charakterisierung von Molekülstrahlen herangezogen werden. HUISKEN und PERTSCH [45] gelang es beispielsweise, mit CARS Methan in einem Molekülstrahl zu analysieren, HUBER-WÄLCHLI und NIBLER untersuchten die Rotationsrelaxation von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [46].

Fortschritte bei der Untersuchung rovibronischer Molekülstrahlspektren im infraroten Spektralbereich (IR) beschränkten sich zunächst auf laserspektroskopische Absorptionsmessungen, da die Fluoreszenz im IR-Bereich schwierig zu untersuchen ist (geringere Fluoreszenzeffektivität, schwächere Quellen und weniger empfindliche Detektoren). CHU und OKA [47] demonstrierten wohl als erste, daß IR-Absorptionsspektren von Molekülstrahlen erhalten werden können. Sie un-

tersuchten NH<sub>3</sub>- und <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>F-Molekülstrahlen mittels N<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Laser. GOUGH et al. [48] sowie PINE und NILL [49] verwendeten hingegen Diodenlaser auf Bleisalz-Basis (PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) und erhielten Sub-Doppler-Spektren der zweiatomigen Moleküle CO und NO. PINE und NILL konnten auf diese Weise die  $\Lambda$ -Aufspaltung von NO sehr präzise bestimmen. Größere Moleküle wie beispielsweise PF<sub>5</sub>, <sup>34</sup>SF<sub>6</sub> und <sup>182</sup>WF<sub>6</sub> sowie PF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, Cyclopropan, Vinylfluorid und Methylacetylen wurden Gegenstand der Arbeiten von MIZUGAI et al. [50] sowie DAVIES und MORTON-JONES [51], die ebenfalls durchstimmbare Diodenlaser mit phasenempfindlicher Detektion benutzten. Selbst größere Ringverbindungen, wie beispielsweise das biologisch relevante Uracil-Molekül, eine der fünf natürlichen Nucleotidbasen, konnten mittels Diodenlaserspektroskopie und Überschallexpansion charakterisiert werden. VIANT et al. [52] verwendeten eine gepulste Expansion durch eine 10 cm lange, planare Düse mit einer Spaltbreite von 0.1 mm, die auf rund 480 K erhitzt wurde, um einen ausreichenden Dampfdruck der Substanz zu gewährleisten. Verschiedene Gruppen beschränkten sich in ihren Untersuchungen auf recht einfache Moleküle, wie beispielsweise  $NH_3$ , um im Detail Überschallexpansionen bezüglich räumlicher und energetischer Verteilungen der Moleküle zu charakterisieren. BALDACCHINI et al. [53] benutzten NH<sub>3</sub> und CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, um den Kühlungseffekt einer bei relativ hohem Druck durchgeführten Expansion zu bestimmen. VEEKEN und REUSS [54] verwendeten einen Farbzentrenlaser, um die Rotationstemperatur und Teilchenzahldichte eines NH<sub>3</sub>-Molekülstrahls zu bestimmen. Insbesondere konnten sie die in den rovibronischen Spektren auftretenden anomalen Linienprofilformen erklären.

Daneben existiert eine Vielzahl an Untersuchungen instabiler Moleküle mittels Laserspektroskopie, die entweder vor oder während der Expansion pyrolytisch, via Entladung oder photolytisch erzeugt werden. DUNLOP et al. [55] entwickelten basierend auf den Arbeiten von CHEN et al. [56] eine Pyrolysedüse, bei der der Vorläufer kurz vor der Expansion auf Pyrolysetemperatur gebracht wird, wobei die Düsenspitze unabhängig beheizt werden kann. Die LIF-Spektren der instabilen Moleküle Thioformaldehyd, Benzylradikal und Thioketylradikal konnten erhalten werden. CURL und Mitarbeiter [57] erzeugten hingegen NH<sub>2</sub>-Radikale via Excimerlaser-Photolyse, die sie mit einem Farbzentrenlaser spektroskopisch messen konnten. Interessant erscheint auch die Entwicklung eines bolometrischen Detektors von GOUGH et al. [58], der sowohl gegenüber der kinetischen Energie als auch der internen Energie der Jet-Moleküle empfindlich ist. Der Molekülstrahl trifft dabei direkt auf das Bolometer, und es können spektroskopische Übergänge, die sowohl die kinetische als auch die innere Energie der Jet-Moleküle verändern, detektiert werden. Die Anwendung der Intracavity-Laser-Absorptions-Spektroskopie (ICLAS) auf Molekülstrahlen wurde erstmals von GOLDSTEIN und Mitarbeitern berichtet [59].

Insgesamt betrachtet existiert eine Vielzahl laserspektroskopischer Arbeiten an Molekülstrahlen, von denen nur ein kleiner Bruchteil in diesem Kapitel erwähnt wurde. Es fällt jedoch auf, daß die Zahl der mit FTIR-Spektrometern durchgeführten Absorptions-Messungen durchaus überschaubar ist, besonders wenn es um die Untersuchung der rovibronischen Spektren instabiler Substanzen geht. Die Gründe hierfür sind naheliegend und werden in Kapitel 4 näher erläutert.

### 3.4 Literaturverzeichnis

- [1] P. W. ATKINS, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim, 1. Auflage (1987).
- [2] I. MILLS, T. CVITĂS, K. HOMANN, N. KALLAY, K. KUCHITSU, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (1993).
- [3] W. DEMTRÖDER, Laserspektroskopie Grundlagen und Techniken, Springer-

Verlag, Berlin (1993).

- [4] A. WATANABE AND H. L. WELSH, Pressure Induced Infrared Absorption of Gaseous Hydrogen and Deuterium at Low Temperatures. I. The Integrated Absorption Coefficients, Can. J. Phys. 43, 818–828 (1965).
- [5] A. R. W. MCKELLAR, N. RICH, AND V. SOOTS, An Optical Cell for Long Pathlengths at Low Temperatures, Appl. Opt. 9, 222–223 (1970).
- [6] D. HORN AND G. C. PIMENTLE, 2.5-km Low-Temperature Multiple-Reflection Cell, Appl. Opt. 10, 1892–1898 (1971).
- [7] K. C. KIM, E. GRIGGS, AND W. B. PEARSON, Kilometer-Path Low-Temperature Multiple-Reflection Cell for Laser Spectroscopy using Tunable Semiconducter Diodes, Appl. Opt. 17, 2511–2515 (1978).
- [8] R. A. BRIESMEISTER, G. W. READ, K. C. KIM, AND J. R. FITZPATRICK, Long Path Length Temperature-Controlled Absorption Cell for Spectroscopic Studies of Radioactive Compounds, Appl. Spectrosc. 38, 35–38 (1984).
- [9] R. LEDOUCEN, J. P. HOUDEAU, C. COUSIN, AND V. MENOUX, Variable Path-Length, Low-Temperature Cells for Absorption Spectroscopy, J. Phys. E 18, 199–200 (1985).
- [10] R. E. SHETTER, J. A. DAVIDSON, C. A. CANTRELL, AND J. G. CALVERT, Temperature Variable Long Path Cell for Absorption Measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 58, 1427–1428 (1987).
- [11] R. SCHERMAUL, Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und Wasserstoffperoxid, Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [12] R. SCHERMAUL, J. W. G. SEIBERT, G. CH. MELLAU, AND M. WINNEWISSER, Variable-Temperature-3-m Absorption Cell Developed for Spectroscopic Measurements of Gases, Appl. Opt. 35, 2884–2890 (1996).
- [13] M. KUNZMANN, Hochaufgelöste Infrarot-Spektroskopie an Oxetan Aufnahme und Auswertung der Ring-Puckering-Fundamentalbande, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
- [14] J. K. MESSER AND F. C. DELUCIA, Measurement of Pressure-Broadening Parameters for the CO-He System at 4 K, Phys. Rev. Lett. 53, 2555-2558 (1984).
- [15] J. A. BARNES, T. E. GOUGH, AND M. STOER, Diffusive Trapping: An Alternative to Supersonic Jet Cooling for Spectroscopic Experiments?, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 406–409 (1989).
- [16] C. D. BALL, F. C. DELUCIA, M. MENGEL, M. LOCK, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, Diagnostic Tests of a Collisional Cooling Cell in a FTIR Spectrometer, 52<sup>nd</sup> Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus/Ohio, 16-20 Juni 1997. Vortrag FC12.
- S. BAUERECKER, F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, AND H. K. CAMEN-GA, Enclosive Flow Cooling: Concept of a New Method for Simplifying Complex Molecular Spectra, in Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers, R. Grisar, H. Böttner, M. Tacke, and G. Restelli (Editors), Kluwer Academic Publishers, London, 291-300 (1992).
- [18] S. BAUERECKER, F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, AND H. K. CAMENGA, Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling I - FT-IR Spectroscopy of Supercooled Gases at 100 K, J. Mol. Struc. 348, 237-242 (1995).
- [19] F. TAUCHER, C. WEITKAMP, W. MICHAELIS, H. K. CAMENGA, AND S. BAUERECKER,

Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling II - Diode Laser Spectroscopy of Complex Molecules, J. Mol. Struc. 348, 243–248 (1995).

- [20] J. B. ANDERSON, R. P. ANDRES, AND J. B. FENN, Supersonic Nozzle Beams, Adv. Chem. Phys. 10, 275–317 (1966).
- [21] D. H. LEVY, L. WHARTON, AND R. E. SMALLEY, Laser Spectroscopy in Supersonic Jets, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* 2, C. B. Moore (Editor),1–41 (1977).
- [22] D. H. LEVY, Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules, Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 197–225 (1980).
- [23] D. H. LEVY, The Spectroscopy of Very Cold Gases, Science 214, 263-269 (1981).
- [24] M. QUACK, Spectra and Dynamics of Coupled Vibrations in Polyatomic Molecules, Annu. Rev. Phys. Chem. 41, 839–874 (1990).
- [25] A. KANTROWITZ AND J. GREY, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical, Rev. Sci. Instrum. 22, 328–332 (1951).
- [26] G. B. KISTIAKOWSKY AND W. P. SLICHTER, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental, Rev. Sci. Instrum. 22, 333-337 (1951).
- [27] E. W. BECKER AND K. BIER, Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff-Molekularstrahles mit einer Laval-Düse, Z. Naturforsch. 9a, 975–986 (1954).
- [28] H. STAFAST UND J. R. HUBER, Kalte Moleküle und schmalbandige Laser, Chimia 38, 1–8 (1984).
- [29] J. M. HAYES, Analytical Spectroscopy in Supersonic Expansions, Chem. Rev. 87, 745-760 (1987).
- [30] D. M. LUBMAN, CH. T. RETTNER, AND R. N. ZARE, How Isolated are Molecules in a Molecular Beam?, J. Phys. Chem. 86, 1129–1135 (1982).
- [31] A. AMREIN, M. QUACK, AND U. SCHMITT, High-Resolution Interferometric Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy in Supersonic Free Jet Expansions: Carbon Monoxide, Nitric Oxide, Methane, Ethyne, Propyne, and Trifluoromethane, J. Phys. Chem. 92, 5455-5466 (1988).
- [32] B. R. CAMERON AND P. W. HARLAND, Flow Dynamics of Supersonic Molecular Beams and the Measurement of Rotational-Translational Coupling Parameters for N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87(8), 1069–1073 (1991).
- [33] R. E. SMALLEY, L. WHARTON, D. H. LEVY, Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets, Acc. Chem. Res. 10, 139 (1977).
- [34] H. C. W. BEIJERINCK, R. J. F. VAN GERWEN, E. R. T. KERSTEL, J. F. M. MARTENS, E. J. W. VAN VLIEMBERGEN, M. R. TH. SMITS, AND G. H. KAASHOEK, Campargue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities, Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne and Ar, Chem. Phys. 96, 153– 173 (1985).
- [35] P. C. ENGELKING, Spectroscopy of Jet-Cooled Ions and Radiacals, Chem. Rev. 91, 399-414 (1991).
- [36] H. R. MURPHY AND D. R. MILLER, Effects of Nozzle Geometry on Kinetics in Free-Jet Expansions, J. Phys. Chem. 88, 4474–4478 (1984).
- [37] K. VEEKEN AND J. REUSS, Infrared Line Narrowing and Cluster Absorption in a Planar Jet, Appl. Phys. B 38, 117–124 (1985).
- [38] S. DEPAUL, D. PULLMAN, AND B. FRIEDRICH, A Pocket Model of Seeded Supersonic Beams, J. Phys. Chem. 97, 2167–2171 (1993).

- [39] A. AMIRAV, U. EVEN, AND J. JORTNER, Cooling of Large and Heavy Molecules in Seeded Supersonic Beams, Chem. Phys. 51, 31–42 (1980).
- [40] G. M. MCCLELLAND, K. L. SAENGER, J. J. VALENTINI, AND D. R. HERSCHBACH, Vibrational an Rotational Relaxation of Iodine in Seeded Supersonic Beams, J. Phys. Chem. 83, 947–959 (1979).
- [41] R. HOWELL, E. M. JOSLIN, A. G. TAYLOR, AND D. PHILLIPS, Laser-Induced Fluorescence of Jet-cooled 3-Aminobenzonitrile: The Onset of Intramolecular Vibrational Redistribution, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 1605–1609 (1992).
- [42] M. HEAVEN, T. A. MILLER, V. E. BONDYBEY, Production and Characterization of Temperature-Controlled Free Radicals in a Free Jet Expansion, Chem. Phys. Lett. 84, 1-5 (1981).
- [43] S. XU, K. A. BERAN, AND M. D. HARMONY, Production of Halomethylenes in Free-Jet Expansion from a Hot Nozzle: Identification and Characterisation of HCBr and DCBr by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy, J. Phys. Chem. 98, 2742–2743 (1994).
- [44] D. ZAKHEIM AND P. JOHNSON, Two- and Three-Photon Resonances in the Four-Photon Ionization Spectrum of Nitric Oxide at Low Temperature, J. Chem. Phys. 68, 3644–3653 (1978).
- [45] F. HUISKEN AND T. PERTSCH Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) of the  $\nu_3$  Band of Methane in Supersonic Molecular Beams, Appl. Phys. B 41, 173–178 (1986).
- [46] P. HUBER-WÄLCHLI AND J. W. NIBLER, CARS Spectroscopy of Molecules in Supersonic Free Jets, J. Chem. Phys. 76, 273–284 (1982).
- [47] F. Y. CHU AND T. OKA, Laser Absorption Spectroscopy Using a Molecular Beam, J. Appl. Phys. 46, 1204–1205 (1975).
- [48] T. E. GOUGH, R. E. MILLER, AND G. SCOLES, Infrared Laser Spectroscopy of Molecular Beams, Appl. Phys. Lett. 30, 338-340 (1977).
- [49] A. S. PINE AND K. W. NILL, Molecular-Beam-Tunable-Diode-Laser Sub-Doppler Spectroscopy of Λ-Doubling in Nitric Oxide, J. Mol. Spectrosc. 74, 43-51 (1979).
- [50] Y. MIZUGAI, H. KUZE, H. JONES, AND M. TAKAMI, Diode-Laser Spectroscopy of Supersonic Free Jets, Appl. Phys. B 32, 43-47 (1983).
- [51] P. B. DAVIES AND A. J. MORTON-JONES, Evaluation of Jet-Cooled Laser Spectroscopy for Simplifying Infrared Spectra, Appl. Phys. B 42, 35–40 (1987).
- [52] M. R. VIANT, R. S. FELLERS, R. P. MCLAUGHLIN, AND R. J. SAYKALLY, Infrared Laser Spectroscopy of Uracil in a Pulsed Slit Jet, J. Chem. Phys. 103, 9503-9505 (1995).
- [53] G. BALDACCHINI, S. MARCHETTI, AND V. MONTELACITI, Diagnostics of a Supersonic Jet in a High-Pressure Background by Infrared Absorption, Chem. Phys. Lett. 91, 423–426 (1982).
- [54] K. VEEKEN AND J. REUSS, Determination of the Rotational Temperature and the Molecular Density in an Expanding NH<sub>3</sub> Jet by Infrared Absorption, Appl. Phys. B 34, 149–159 (1984).
- [55] J. R. DUNLOP, J. KAROLCZAK, AND D. J. CLOUTHIER, Pyrolysis Jet Spectroscopy, Chem. Phys. Lett 151, 362–368 (1988).
- [56] P. CHEN, S. D. COLSON, AND W. A. BERSON, Flash Pyrolytic Production of Rotationally Cold Free Radicals in a Supersonic Jet.  $3p^2A'_2 \leftarrow X^2A''_2$  Origin Band of CH<sub>3</sub>, J. Phys. Chem. 90, 2319–2321 (1986).

- [57] R. F. CURL, K. K. MURRAY, M. PETRI, M. L. RICHNOW, AND F. K. TITTEL, Infrared Spectroscopy of Jet-Cooled Transient Molecules, Chem. Phys. Lett. 161, 98–102 (1989).
- [58] T. E. GOUGH, R. E. MILLER, AND G. SCOLES, Photo-Induced Vibrational Predissociation of the van der Waals Molecule (N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, J. Chem. Phys. 69, 1588–1590 (1978).
- [59] N. GOLDSTEIN, T. L. BRACK, AND G. H. ATKINSON, Quantitative Absorption Spectroscopy of NO<sub>2</sub> in a Supersonically Cooled Jet by Intracavity Laser Techniques, Chem. Phys. Lett. 116, 223–230 (1985).