

Ultrakurzzeitspektroskopie

Ziel der Ultrakurzzeitspektroskopie an Molekülen und makromolekularen Systemen ist die Beobachtung und Analyse ultraschneller Prozesse, die bei der intra- und intermolekularen Wechselwirkung elementarer Anregungen und bei Strukturänderungen auftreten. Dieses Forschungsgebiet hat – begünstigt durch eine eindrucksvolle Verbesserung der experimentellen Techniken – in den letzten Jahren stark an Bedeutung und Vielfalt gewonnen.¹⁾ Die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 1999 an Achmed Zewail, Pasadena, USA, für seine Arbeiten zur Femtochemie unterstreicht diese Entwicklung. Mit Methoden der zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie und – in ersten Ansätzen – Femtosekunden-Röntgentechniken wurde in jüngster Zeit die Aufklärung transients molekularer Strukturen möglich, wodurch sich chemische Prozesse auf ultrakurzen Zeitskalen im mikroskopischen Detail erfassen lassen. Die Steuerung molekularer Prozesse durch maßgeschneiderte optische Impulse ist ein weiteres neues Gebiet, das gegenwärtig intensiv bearbeitet wird. In diesem Bericht wird zunächst auf neue Entwicklungen in der Ultrakurzzeit-Lasertechnologie und Meßtechnik eingegangen. Anschließend wird eine Auswahl neuer Ergebnisse zu Struktur und Dynamik von Flüssigkeiten, zu ultraschnellen Photoreaktionen und zur Steuerung molekularer Dynamik durch ultrakurze Lichtimpulse vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Untersuchungen in der kondensierten Phase.

Ultrakurzzeittechnologie

Die Forschung an Ultrakurzzeit-Lasersystemen zielt ab auf die Erzeugung extrem kurzer Impulse im Zeitbereich unter 30 fs ($3 \cdot 10^{-14}$ s), die Erweiterung des mit Femtosekunden-Lichtquellen verfügbaren Spektralbereichs und den Bau kompakter diodengepumpter Festkörperlaser für einen breiten Anwendungsbereich.¹⁾ Die bisher kürzesten Impulse mit einer Dauer von ca. 5 fs wurden – ausgehend von modengekoppelten Ti:Saphir-Lasern – im Wellenlängenbereich um 800 nm erzeugt, ihr elektrisches Feld weist nur noch zwei bis drei optische Oszillationszyklen auf.^{2,3)} Im Sichtbaren und nahen Infrarot stehen Impulse mit einer Dauer von weniger als 10 fs zur Verfügung.⁴⁻⁶⁾ Breit abstimmbare Lichtquellen, die auf nichtlinear-optischen Methoden der Frequenzkonversion beruhen, erschließen kontinuierlich einen Spektralbereich von gegenwärtig ungefähr 100 nm im Ultraviolett bis ca. 20 μ m im mittleren Infrarot.^{1,7)} Darüber hinaus wurden ultrakurze Impulse bei Röntgenwellenlängen^{8,9)} und in einem breiten Bereich des fernen Infrarot (Terahertz-Frequenzen) erzeugt.¹⁰⁾ Kompakte diodengepumpte Festkörper- und Faserlaser stehen mittlerweile für die Erzeugung von Femtosekundenimpulsen bei Wellenlängen im nahen Infrarot zur Verfügung. Voraussetzung für einen Einsatz in spektroskopischen Experimenten ist eine möglichst genaue Charakterisierung der Impulsparameter. Hierzu wurden mehrere Techniken entwickelt, die eine quantitative Bestimmung der Phase und Amplitude des elektrischen Feldes der Lichtimpulse ermöglichen.^{11,12)} Impulse mit gezielt manipuliertem Phasenverlauf werden mittlerweile in Experimenten eingesetzt, z.B. zur kohärenten Kontrolle von Materialanregungen. Damit wird das aus der Kernspinresonanz bekannte Instrumentarium für die Optik und damit auf wesentlich kürzeren Zeitskalen verfügbar.

Struktur und Dynamik von Flüssigkeiten

Die Dynamik optisch induzierter Elementaranregungen in Flüssigkeiten ist stark durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst. Fluktuationen der Flüssigkeitsstruktur führen zu fluktuierenden Wechselwirkungen, die Prozesse der Phasen- und Energierelaxation im Zeitbereich zwischen ca. 10 fs und einigen Picosekunden bestimmen. Nichtlineare Methoden der Ultrakurzzeitspektroskopie¹³⁾ gestatten eine Bestimmung der zeitabhängigen Korrelationsfunktionen dieser Fluktuationen, welche mit den Ergebnissen theoretischer Simulationen,¹⁴⁾ auch durch moleküldynamische Berechnungen, quantitativ verglichen werden können. Um einen möglichst direkten Zugang zur Struktur von Flüssigkeiten zu gewinnen, wird zunehmend die ultraschnelle Dynamik von Schwingungsanregungen im elektronischen Grundzustand untersucht. Hierzu wurde eine Reihe zeitlich und spektral auflösender Techniken der nichtlinearen Raman- und Infrarotspektroskopie mit ultrakurzen Impulsen eingesetzt. Neben reinen Flüssigkeiten wie Benzol, CCl_4 oder CS_2 ^{15,16)} wurden ionische Systeme in wässriger Umgebung¹⁷⁾ und Peptide¹⁸⁾ untersucht. In Verbindung mit theoretischen Modellen¹⁹⁾ konnten unterschiedliche Wechselwirkungsprozesse auf verschiedenen Zeitskalen getrennt werden.

Neben der Schwingungsspektroskopie werden elektronisch angeregte Sondenmoleküle in Lösung eingesetzt, um durch die mit der Anregung verknüpfte Änderung des Sonden-Dipolmoments ultraschnelle Reorientierungsprozesse des Lösungsmittels, die Solvatation, auszulösen. Die Reorientierungsdynamik kann über die spektrale Verschiebung der Sondenemission (Fluoreszenz) verfolgt werden, woraus im Zeitbereich unter 100 fs auf die anfängliche Bewegung der Lösungsmittelmoleküle geschlossen werden kann. Auf diese „Inertialbewegung“ folgen langsamere Umordnungsprozesse, die sich bis in den Picosekundenbereich erstrecken. Neben neuen Experimenten an organischen Farbstoffen^{20,21)} wurden Untersuchungen an solvatisierten Elektronen vorgelegt, welche den Zeitbereich von ca. 10 fs bis zu einigen zehn Picosekunden umfassen.²²⁻²⁴⁾

Die Untersuchung elektronischer Übergänge gibt nur begrenzten Einblick in die mikroskopische Struktur des Lösungsmittels, lokale Wechselwirkungen zwischen elektronisch angeregtem Chromophor und Umgebung sind nur schwer zu charakterisieren. Tastet man hingegen nach elektronischer Anregung Schwingungsübergänge des Chromophors oder der umgebenden Moleküle ab, können lokale Wechselwirkungen erfasst werden. Dieses Verfahren wurde an Cumarin-Farbstoffen in polarer Umgebung²⁵⁾ und in Komplexen mit Phenolmolekülen²⁶⁾ demonstriert. Es wurde gezeigt, daß anfänglich bestehende Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Chromophor und seiner Umgebung nach elektronischer Anregung innerhalb von 200 fs aufgebrochen werden und danach eine Reorientierung der Umgebung auf einer Zeitskala zwischen 0,5 ps und ca. 10 ps erfolgt. Aufschluß über die Bewegung von Molekülen in Lösung lässt sich auch durch zeitaufgelöste Messungen an niederfrequenten Schwingungsbanden im fernen Infrarot (um 100 cm⁻¹) gewinnen.²⁷⁾

Wasserstoffbrücken in der flüssigen Phase werden gegenwärtig intensiv mit Methoden der Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie untersucht.²⁸⁻³²⁾ Aus der Dynamik kann Einblick gewonnen werden in unterschiedliche Bindungsgeometrien und die Kopplung hochfrequenter Kernbewegungen, etwa der O-H- und O-D-Streckschwingungen, an niederfrequente Moden, welche beispielsweise die Länge der Wasserstoffbrücke beeinflussen. Durch Messungen an HDO in D₂O konnte die Existenz zweier unterschiedlicher Spezies nachgewiesen werden, die sich nach Anregung der O-H-Streckschwingung jeweils schnell (in ca. 1 ps) und langsam (in ca. 10 ps) reorientieren.²⁸⁾ Am gleichen System wurde in nichtlinearen Transmissionsmessungen mit unterschiedlichen Anrege- und Abtastwellenlängen gezeigt, daß Frequenzverschiebungen innerhalb der O-H-Streckschwingungsbande, d.h. spektrale Diffusion, mit einer charakteristischen Zeitkonstante von 800 fs auftreten²⁹⁾ und – in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen³⁰⁾ – auf eine Änderung des O...O-Abstandes in der O-H...O-Wasserstoffbrücke zurückzuführen sind. Weitere Arbeiten waren der Schwingungsrelaxation und Energieumverteilung nach Anregung von O-H-Streckschwingungen gewidmet. All diese Experimente zeigen, daß durch Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie neue Erkenntnisse über Struktur und Dynamik von Wasserstoffbrücken gewonnen werden können.

Atompositionen in molekularen und biologischen Systemen sind vielfach durch Röntgenbeugung bestimmt worden. Zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente besitzen ein großes Potential, Struktur und Dynamik von Molekülen direkt zu erfassen. Gegenwärtig werden große Anstrengungen unternommen, Techniken der Röntgenbeugung im Femtosekundenbereich zu implementieren. Wichtige Fragestellungen sind die Realisierung von laserbasierten Kurzpulsquellen für harte Röntgenstrahlung und die Steigerung der experimentellen Nachweisempfindlichkeiten, etwa durch Erhöhung der Impulsrepetitionraten. Das große Potential dieser Methoden wurde kürzlich in ersten Experimenten an Phasenübergängen in Festkörpern, z.B. Schmelzprozessen,³³⁾ und an metall-organischen Langmuir-Blodgett-Filmen demonstriert.³⁴⁾

Ultraschnelle Photoreaktionen

Die Untersuchung ultraschneller photochemischer Reaktionen ist seit Jahren ein zentrales Anliegen der Ultrakurzzeitspektroskopie.³⁵⁾ In kondensierter Phase wurden vorwiegend Reaktions- und Relaxationsraten bestimmt, da – im Gegensatz zur Gasphase – die kurzen Phasenrelaxationszeiten vibratorischer und vibronischer Anregungen die Beobachtung kohärenter Kernbewegungen erschweren. Durch die Steigerung der verfügbaren Zeitaufauflösung in den Sub-50-fs-Bereich wurde jedoch die Beobachtung der kohärenten Propagation von Schwingungswellenpaketen möglich, die zu oszillatorischen Komponenten in den optischen Spektren führt. So konnten für Elektrontransferreaktionen in Farbstoffmolekülen^{36,37)} kohärente Bewegungen entlang niederfrequenter Schwingungskordinaten beobachtet werden, die mit der Reaktion in Verbindung stehen. In Experimenten zum intramolekularen Protontransfer im elektronisch angeregten Zustand von Benzotriazolderivaten wurden niederfrequente Moden zwischen 200 und 500 cm⁻¹ identifiziert, welche die Geschwindigkeit der Protonenverschiebung auf einer 80-fs-Zeitskala bestimmen.³⁸⁾ Der Einfluß des Lösungsmittels auf die oszillatorische Wellenpaketpropagation wurde während und nach der Photodissoziation von HgBr in polarer Umgebung untersucht.³⁹⁾ Die Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle führt zu Änderungen der Potentialflächen von HgBr, was sich in einer Änderung der Oszillationsfrequenz des Wellenpakets äußert. Daraus ergeben sich direkte Informationen über die Solvation der Reaktionsprodukte, z.B. Abstandsverteilungsfunktionen in Lösung.

Zur theoretischen Analyse derartiger Prozesse wurden Ab-initio-Methoden entwickelt, mit denen die Erzeugung, Propagation und Relaxation von Wellenpaketen auf den relevanten Potentialflächen beschrieben werden kann.⁴⁰⁾ Dies schließt die für zahlreiche Reaktionen wichtigen Bereiche konischer Durchschneidungen zwischen adiabatischen Potentialflächen ein.

Chemische Prozesse an Oberflächen haben sich zu einem wichtigen Thema der Ultrakurzzeitspektroskopie entwickelt. Die Mechanismen der Kopplung zwischen adsorbierten Molekülen und Metalloberflächen sowie Desorptionsprozesse wurden eingehend studiert, zu den Lebensdauern der relevanten Oberflächenzustände liegen detaillierte Daten vor.⁴¹⁾ An einer Ru-Oberfläche wurde kürzlich der Einfluß von elektronischen Nichtgleichgewichtsanregungen des Substrats auf die Bildung von CO₂ aus adsorbiertem CO und O demonstriert.⁴²⁾ Heizt man das Elektronensystem des Substrats durch

Ultrakurzpulsanregung auf eine Temperatur von ca. 6000 K auf, so wird durch den Transfer heißer Elektronen in antibindende Zustände der Ru-O-Bindung die Bildung von CO₂ an der Oberfläche initiiert.

Die während und nach Photoreaktionen auftretenden Prozesse der Schwingungsrelaxation und/oder Energieumverteilung sind nach wie vor Gegenstand zahlreicher Experimente. Neben intramolekularen Schwingungsbesetzungen, die Nichtgleichgewichtscharakter aufweisen,^{43,44)} wurde der Transfer von Energie aus schwingungsangeregten Molekülen in eine Lösungsmittelumgebung eingehend untersucht.⁴⁵⁾

Ausblick: Kohärente Kontrolle photoinduzierter Prozesse

Die bisher geschilderten Untersuchungen waren der Analyse ultraschneller Prozesse gewidmet mit dem Ziel, Einblick in mikroskopische Wechselwirkungen und Reaktionsmechanismen zu gewinnen. Davon ausgehend wurden Konzepte entwickelt, ultraschnelle Prozesse durch maßgeschneiderte optische Anregungen zu steuern, um beispielsweise den Verlauf von Photoreaktionen zu beeinflussen. Dies ist insbesondere für kohärente Materialanregungen möglich, bei denen die Quantenkohärenz im molekularen System durch Wechselwirkung mit kohärenten Lichtimpulsen beeinflusst werden kann. Bisher konzentrieren sich Experimente zu dieser Fragestellung auf Moleküle in der Gasphase, da hier lange Phasenkohärenzzeiten die Erprobung von Kontrollkonzepten erleichtern.⁴⁶⁾ Kürzlich wurden Ergebnisse zu selbstoptimierenden Kontrollalgorithmen vorgelegt, mit denen die Ausbeute an Reaktionsprodukten gezielt verändert und optimiert werden konnte.⁴⁷⁾ In der kondensierten Phase erschweren die in der Regel kurzen Phasenrelaxationszeiten elementarer Anregungen die Verwirklichung von Kontrollszenarien. Dennoch liegen auch hier erste Beispiele für die Steuerung von Populationen⁴⁸⁾ und Kernbewegungen⁴⁹⁾ durch ultrakurze optische Anregung vor.

Resümee

Die Ultrakurzzeitspektroskopie an molekularen und makromolekularen Systemen hat eine Vielzahl grundlegend neuer Erkenntnisse zu Dynamik und Mechanismen chemischer Prozesse erbracht. Das Gebiet ist in einer Phase rascher Weiterentwicklung, in der die Verbesserung der experimentellen Techniken das Studium neuer Fragen ermöglicht. Die Untersuchung transients molekularer Strukturen wird dabei auch in Zukunft eine zentrale Rolle spielen.

Thomas Elsaesser, Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin; E-Mail: elsasser@mbi-berlin.de

- 1) Ultrafast Phenomena XI (Hrsg.: T. Elsaesser et al.), Springer, Berlin, 1998.
- 2) M. Nisoli et al., Opt. Lett. 1997, 22, 522.
- 3) A. Baltuska et al., Opt. Lett. 1997, 22, 102.
- 4) G. Cerullo et al., Opt. Lett. 1999, 24, 1529.
- 5) A. Shirakawa et al., Opt. Lett. 1998, 23, 1292.
- 6) O. Dühr et al., Opt. Lett. 1999, 24, 34.
- 7) R. A. Kaindl et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 1060.
- 8) C. G. Durfee et al., Opt. Lett. 1997, 22, 1565.
- 9) T. Ditmire et al., Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 166.
- 10) Q. Wu et al., Appl. Phys. Lett. 1997, 71, 1285.
- 11) A. Kwok et al., IEEE J. Sel. Topics Quant. Electron. 1998, 4, 271.
- 12) C. Iaconis et al., Opt. Lett. 1998, 23, 792.
- 13) S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy, Oxford University Press, 1995.
- 14) W. H. Thompson et al., J. Phys. Chem. A 1998, 102, 7712.
- 15) T. Steffen et al., Chem. Phys. Lett. 1998, 290, 229.
- 16) D. A. Blank et al., J. Chem. Phys. 1999, 111, 3105.
- 17) P. Hamm et al., Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 5326.
- 18) P. Hamm et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1999, 96, 2036.
- 19) W. M. Zhang et al., J. Chem. Phys. 1999, 110, 5011.
- 20) J. A. Gardecki et al., Chem. Phys. Lett. 1999, 301, 571.
- 21) J. Ruthmann et al., J. Chem. Phys. 1998, 109, 5466.
- 22) M. F. Emde et al., Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 4645.
- 23) C. Silva et al., Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 1086.
- 24) A. Hertwig et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998, 102, 6946.
- 25) C. Chudoba et al., Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 3010.
- 26) C. Chudoba et al., J. Phys. Chem. A 1999, 103, 5625.
- 27) J. T. Kindt et al., J. Chem. Phys. 1999, 110, 8589.
- 28) S. Woutersen et al., Science 1997, 278, 658.
- 29) G. M. Gale et al., Phys. Rev. Lett. 1999, 82, 1068.
- 30) S. Bratos et al., J. Chem. Phys. 1995, 103, 4887.
- 31) R. Laenen et al., Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 2622.
- 32) S. Woutersen et al., Phys. Rev. Lett. 1999, 83, 2077.
- 33) C. W. Siders et al., Science 1999, 286, 1340.

- 34) C. Rischel et al., *Nature* 1997, 390, 490.
- 35) *Femtosecond Chemistry (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), Verlag Chemie, Weinheim, 1994.*
- 36) B. Wolfseder et al., *Chem. Phys.* 1998, 233, 323.
- 37) M. Hayashi et al., *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 4256.
- 38) C. Chudoba et al., *Chem. Phys. Lett.* 1996, 263, 622.
- 39) M. Lim et al., *Chem. Phys. Lett.* 1998, 290, 355.
- 40) W. Domcke et al., *Adv. Chem. Phys.* 1997, 100, 1.
- 41) Ein Überblick findet sich in *Nonlinear Optics at Interfaces (Hrsg.: E. Matthias et al.)*, *Appl. Phys.* 1999, 68, 355 (*special issue*).
- 42) M. Bonn et al., *Science* 1999, 285, 1042.
- 43) I. Hartl et al., *Opt. Commun.* 1999, 160, 184.
- 44) S. Hogju et al., *Chem. Phys. Lett.* 1999, 312, 407.
- 45) C. Heidelberg et al., *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5286.
- 46) Überblick: R. N. Zare, *Science* 1998, 279, 1875.
- 47) A. Assion et al., *Science* 1998, 282, 919.
- 48) C. J. Bardeen et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 13023.
- 49) C. J. Bardeen et al., *Phys. Rev. Lett.* 1995, 75, 3410.