

Ein molekulares Metronom

Pump-Probe-Experimente mit ultrakurzen Laserpulsen machen die schnellste Dynamik molekularer Wellenpakete sichtbar.

Ein solides Curriculum der Quantenmechanik schließt die Analyse der Rotationsschwingungsspektren von Molekülen nicht zuletzt deshalb ein, weil sich daran fundamentale Konzepte sehr einleuchtend vermitteln lassen. Zweifellos sind Techniken wie Infrarot-Spektroskopie unübertroffen präzise in der Strukturaufklärung von Molekülen, jedoch liefern Absorptionsspektren als Messungen der Eigenzustände im Energieraum nur stationäre, zeitunabhängige Information über das Molekül.

Die Molekuldynamik, die Chemie des Moleküls also, lässt sich nur auflösen, wenn dem Diktat der Unschärferelation genüge getan und im Gegenzug die Präzision der Energiemessung geopfert wird. Dies ist allerdings kein Nachteil, denn schließlich sind Wellenpakete als Konstituenten quantenmechanischer Dynamik per Definition breitbandig im Energieraum.

Seit dem Fall der Pikosekundenbarriere in den Achtzigern hat die zeitaufgelöste Laserspektroskopie bei der Aufklärung kurzlebiger Zwischenzustände in chemischen Reaktionen große Erfolge ermöglicht (z. B. [1]). In Pump-Probe-Experimenten löst ein Pump-Laserpuls eine Reaktion aus, während ein zeitlich verzögerter und auf der Zeitskala der Reaktion kurzer Probe-Puls den Zwischenzustand charakterisiert. Die Variation der Verzögerung erlaubt es dann, den Reaktionsweg abzubilden.

Es nimmt also nicht wunder, dass das mit dem Nobelpreis ausgezeichnete Gebiet der Femtochemie mit einer Arbeit über die 200 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) währende Dissoziation des linearen, dreiatomigen Moleküls ICN begründet wurde [2]: Moleküle aus schweren Konstituenten sind leichter greifbar, da hier die Dynamik entsprechend langsamer abläuft. Die Dynamik von Protonen als leichten Molekülbausteinen stellt sich deshalb als

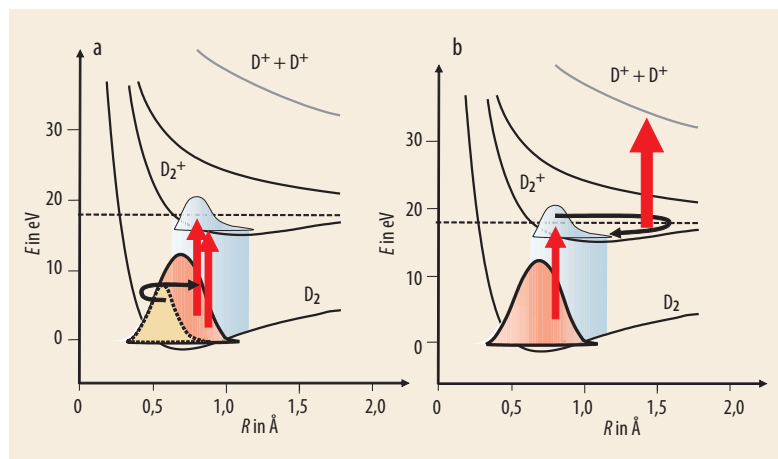


Abb. 1 a) Durch das „Herausschneiden“ eines Teils des D_2 -Grundzustand entsteht ein Wellenpaket (braune Fläche). Die rote Fläche wird durch den Pump-Puls in einem Franck-Condon-ähnlichen Übergang auf den Grundzustand des Moleküls projiziert. Pump- und Probe-Puls

sind identisch. b) Die Ionisation des neutralen Moleküls erzeugt auch ein D_2^+ -Wellenpaket, welches allerdings breitbandiger als das D_2 -Wellenpaket ist. Der Probe-Puls ist doppelt so intensiv wie der Probe-Puls, um das D_2^+ zu ionisieren (vgl. Text).

besondere technische Herausforderung dar, die zudem, aufgrund der eminenten Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen in Biomolekülen, von außerordentlichem, allgemeinem Interesse ist. Zum Vergleich: Die Schwingungsdauer des Wasserstoffmoleküls H_2 im Grundzustand mit 8 fs lässt sich auch heute mit den schnellsten, kommerziell verfügbaren Titan-Saphir-Laserpulsen (25–30 fs, bei ca. 800 nm) nicht auflösen.

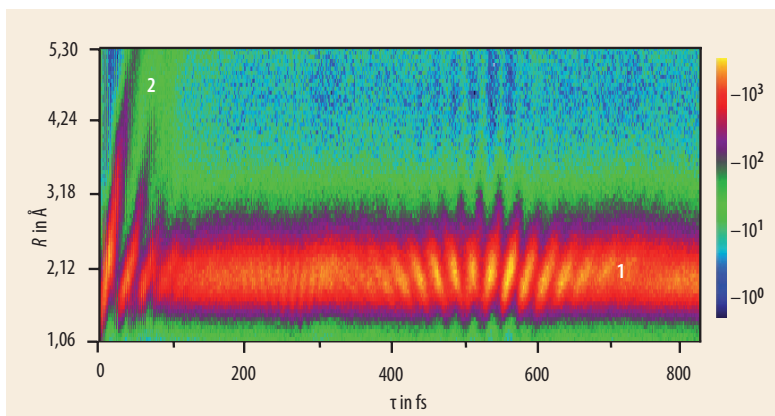
Wellenpaket durch „Lochfraß“

Am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg ist es jetzt Wissenschaftlern um Joachim Ullrich gelungen, mit 7 fs-Pulsen die Schwingung eines Wasserstoffmoleküls aufzulösen [3]. Dazu bedienten sie sich eines beliebigen Tricks: Anstelle von H_2 verwendeten die Wissenschaftler das doppelt so schwere Isotop D_2 und verlangsamten so die Kerndynamik um den Faktor $\sqrt{2}$.

In einer von Goll et al. [4] vorgeschlagenen ingeniosen Variante der Pump-Probe-Konzepte erzeugten Ergler et al. das Wellenpaket des neutralen Moleküls durch „Herausschneiden“ eines Teils des Vibrationsgrundzustands (rote

Fläche in Abb. 1a) mit einem ultrakurzen, intensiven Pump-Puls (7 fs, $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$). Dies ist möglich, weil die Wahrscheinlichkeit der Tunnelionisation sehr stark von der Bindungslänge des Moleküls abhängt. Die Wellenfunktion ist ein ausgedehntes Gebilde, das man als statistisches Ensemble auffassen kann. Durch Tunnelionisation wird nun dem Teil der Population des neutralen Moleküls bevorzugt ein Elektron entrissen, der bei größerem Abstand gefunden wird: Das Laserfeld „frisst“ ein Loch in die Grundzustandswellenfunktion. Die resultierende asymmetrische Wellenfunktion muss nun als kohärente Überlagerung höherer Schwingungsniveaus angesehen werden – ein Wellenpaket ist geboren. Die Oszillation des so erzeugten D_2 -Wellenpakets wird mittels einer verzögerten Kopie des Pump-Pulses gemessen und äußert sich als Modulation der D_2^+ -Ionisationsrate. Mit dem Durchfahren des Abstandes zwischen den zwei Pulsen von 100 fs bis zu 1200 fs gelang es den Autoren ca. 100 Schwingungszyklen des D_2 -Wellenpakets zu verfolgen. In Zukunft wäre es denkbar, dass das D_2 -Wellenpaket mit seiner erstaunlichen Stabilität von

Abb. 2 Orts- und Zeitabhängigkeit des Quadrats der molekularen Wellenfunktion. Die Farbskala gibt die Anzahl der gemessenen Ionen an. Neben den Schwingungen des D_2^+ (1) ist die laserinduzierte Dissoziation (2) zu erkennen.



0,001 fs auf 1000 fs als Taktgeber chemischer Reaktionen verwendet werden kann.

Nun wird bei der Tunnelionisation des neutralen D_2 in einem Franck-Condon-ähnlichen Übergang im Grundzustand des D_2^+ ebenfalls ein Wellenpaket erzeugt (**Abb. 1b**). Die geringere Bindungsenergie des Molekülions findet dabei seinen Ausdruck in einer verlangsamten Schwingung (24 fs für D_2^+) um den größeren Gleichgewichtsabstand ($R_{eq} = 1,06 \text{ \AA}$). Durch eine Erhöhung der Intensität des Probe-Pulses auf 10^{15} W/cm^2 gelang es Ergler et al. [5], simultan sowohl das gebundene D_2^+ -Wellenpaket als auch dessen denkbar einfachste chemische Reaktion, die laserinduzierte Dissoziation, exakt zu verfolgen (**Abb. 1b**). Die höhere Intensität ist notwendig, um das Molekülion auch bei kleinen Abständen effizient zu ionisieren. Da das Elektron innerhalb des Bruchteils einer Femtosekunde entfernt wird, ist der internukleare Abstand dann einfach über das Coulomb-Gesetz in der kinetischen Energie der detektierten Deuteronen D^+ eingeschrieben.

Abb. 2 zeigt den Bindungsabstand der Deuteronen als Funktion der Zeit. Dabei lassen sich zwei Kanäle identifizieren: die Schwingung des gebundenen D_2^+ (1) und die laserinduzierte Dissoziation des Molekülions (2). So ergibt sich ein faszinierendes Bild: Die senkrechten Streifen in **Abb. 2** lassen sich als das „Anklopfen“ oder auch „Brandung“ des D_2^+ -Wellenpakets im flach abfallenden, äußeren Bereich der Potentialmulde verstehen. Das Verschwinden der Streifen nach

100 fs und das Wiedererscheinen bei ca. 500 fs ist Ausdruck der Anharmonizität des Bindungspotentials. Da das D_2^+ -Wellenpaket aus einem System von Oszillatoren unterschiedlicher Frequenz gebildet wird, geraten nach dem anfänglichen Einschwingen die einzelnen Oszillatoren aus dem Takt. Erst nach dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der einzelnen Schwingungsperioden ist das Wellenpaket in seiner ursprünglichen Form wieder hergestellt. Die beobachtete Dauer des „Revivals“ von ca. 500 fs stimmt sehr gut mit spektroskopischen Referenzdaten der Anharmonizität überein.

Faszinierend wäre es, die Messungen auf kleinere Abstände, bis hin zum inneren, klassischen Wendepunkt, auszudehnen und damit ein vollständiges Bild der

Wellenfunktion zu erhalten. Zu diesem Zweck bieten sich hochenergetische XUV-Laserpulse an, zu deren Erzeugung im Moment weltweit große Anstrengungen unternommen werden. Desweiteren bestärken die Messungen Hoffnungen, in Zukunft das Lösen und Entstehen von Wasserstoffbrückenbindungen direkt zu beobachten. Obwohl den Heidelberger Experimenten ähnliche Messungen in Kanada [6–8] und den USA [9] vorangegangen waren, zeigt jedoch die für diese Art der Experimente bislang unerreichte Präzision von 10^{-4} (0,3 fs auf 3000 s), dass das Heidelberger Reaktionsmikroskop unangefochten die Weltspitze der zeitaufgelösten Laserspektroskopie anführt.

André Staudte

- [1] O. Gefßner et al., *Science* **311**, 219 (2006)
- [2] M. Dantus et al., *J. Chem. Phys.* **87**, 2395 (1987)
- [3] Th. Ergler et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193001 (2006)
- [4] E. Goll et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103003 (2006)
- [5] Th. Ergler et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103004 (2006)
- [6] F. Légaré et al., *Phys. Rev. A* **72**, 052717 (2005)
- [7] H. Niikura et al., *Phys. Rev. A* **73**, 021402 (2006)
- [8] K. Lee et al., *J. Phys. B* **39**, 4081 (2006)
- [9] A. S. Alnaser et al., *Phys. Rev. A* **72**, 030702 (2005)

KURZGEFASST

Erste Ergebnisse aus Kometenstaub

Vor einem Jahr ist es mithilfe der Stardust-Mission erstmals gelungen, Kometenstaub zur Erde zu bringen. Ziel war der Komet Wild 2, der im Kuiper-Gürtel jenseits von Neptun entstand, aber später in einen Orbit zwischen Mars und Jupiter und damit in Reichweite einer Satellitenmission umgelenkt wurde. Nach den ersten Analysen bestehen die sub-mikrometer großen Körner hauptsächlich aus den kristallinen Silikatmineralien der Olivine und Pyroxene. Eine Isotopenanalyse zeigt, dass es sich dabei nicht um interstellares Material aus der Zeit vor der Entstehung des Sonnensystems handelt. Überraschenderweise wurde ein einzelnes Korn gefunden, das nur in unmittelbarer Sonnennähe entstanden sein kann. Entgegen den Erwartungen ist demnach während der Entstehung

des Sonnensystems Material aus Sonnennähe bis zum Kuiper-Gürtel gelangt. *Science* **314**, 1711 ff. (2006)

Neutronenstreuung ermöglicht Datierung von Papier

Physiker aus Italien und Frankreich haben mithilfe der Kleinwinkelstreuung von Neutronen den Alterungsprozess von Papier untersucht. Je älter Papier ist, desto mehr Wasser nimmt es aus der Luftfeuchtigkeit auf, das in Nanoporen zwischen den Zellulosefasern eingelagert wird. Die Porengröße variiert demnach zwischen ca. 1,6 nm bei heutigem Papier und ca. 2 nm bei Papier aus dem 15. Jahrhundert und ist somit ein geeignetes Maß für dessen Alter.

M. Missori et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 238001 (2006)

Dr. André Staudte,
Steacie Institute for
Molecular Sciences,
National Research
Council of Canada,
100 Sussex Drive,
Ottawa, ON K1A 0R6,
Kanada