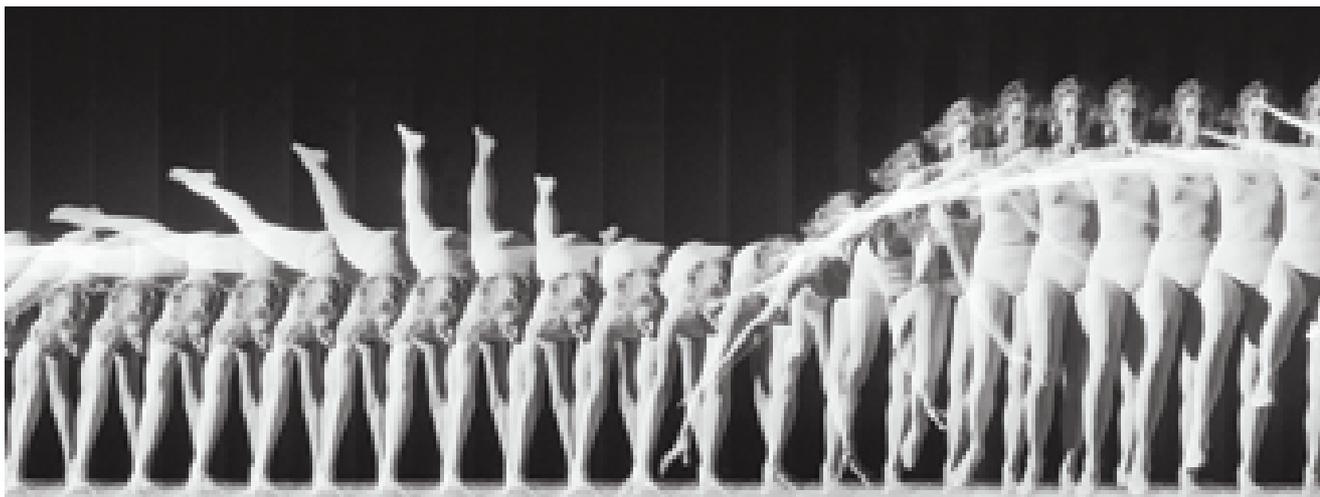


Molekulare Gymnastik

Rotationen, Schwingungen
und chemische Reaktionen

von Josef Wachtveitl und Christoph Riehn



Bei jeder chemischen Reaktion werden Bindungen gebrochen und andere neu geknüpft. Dabei ändert sich die Anordnung und eventuell Anzahl der Atome im Molekül. Voraussetzung hierfür sind Bewegungen der beteiligten Atome und Moleküle. Um chemische Umwandlungen in »Echtzeit« zu studieren, müssen Untersuchungen im Zeitbereich der Schwingungs- und Rotationsdynamik durchgeführt werden. Dazu nutzen Wissenschaftler des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie die Möglichkeiten der modernen Ultrakurzzeit-Lasertechnik **1**.

1 Ballett der Moleküle: Was hier mit zeitaufgelöster Fotografie dargestellt ist, lässt sich mit moderner Lasertechnik auch auf molekularer Ebene beobachten.

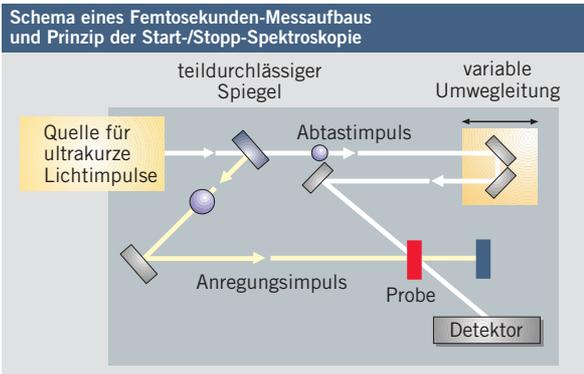
Molekulare Schwingungen finden im Bereich von unglaublich kurzen 100 Femtosekunden (fs, 10^{-15} s) statt, während die Rotation eines Moleküls mehrere 100 Pikosekunden (ps, 10^{-12} s) lang dauern kann, immerhin tausendfach langsamer. Zum Vergleich: Licht (elektromagnetische Strahlung) breitet sich mit 300 000 Kilometer pro Sekunde aus; für die Strecke Erde-Mond braucht das Licht etwa eine Sekunde. In einer Pikosekunde legt das Licht lediglich 0,3 Millimeter, in zehn Femtosekunden nur drei Mikrometer zurück.

Um Ultrakurzzeit-Untersuchungen chemischer Reaktionen durchzuführen, können kommerzielle Laser auf Titan-Saphir-Basis eingesetzt werden. Diese stellen Laserpulse mit Pulsdauern von weniger als 50 fs über einen Wellenlängenbereich vom Infraroten (IR) bis ins Ultraviolette (UV) bereit. Durch die Auswahl der Wellenlänge können gezielt bestimmte Molekülsorten angeregt werden. Darüber hinaus kann die Art der Anregung im Molekül festgelegt werden. Im IR-Bereich wer-

den molekulare Schwingungen aktiviert (bekannt aus der Infrarot-Wärmebestrahlung in der Medizin); im UV-Bereich werden die äußeren Elektronen der Moleküle angeregt, womit photochemische Reaktionen gestartet werden können. So ist der UV-Anteil des Sonnenlichtes verantwortlich für die Bräunung der Haut.

Der Laser als Choreograph

Zur Messung der molekularen Bewegungen auf den erwähnten kurzen Zeitskalen bedient man sich eines einfachen Prinzips. Da keine Stoppuhren oder elektronischen Geräte mit einer Zeitauflösung im Piko- bis Femtosekundenbereich zur Verfügung stehen, werden die Laserpulse selbst für ein Start-Stopp-Experiment verwendet **2**. Dazu werden zwei Laserpulse in einem definierten zeitlichen Abstand auf die Probe geschickt. Der erste Laserpuls startet eine molekulare Bewegung oder chemische Umwandlung, der zweite zeitverzögerte Laserpuls fragt dann den Fortschritt dieser Umwandlung



2 Als Methode zur Untersuchung ultraschneller Prozesse wird ein optisches Start-Stopp-Experiment (*pump-probe*) durchgeführt. Hierzu wird der Laserpuls über einen halbdurchlässigen Spiegel in zwei Pulse aufgeteilt. Der erste ultrakurze Laserpuls (Anregungsimpuls, *pump*) regt einen elektronischen Schwingungs- oder Rotationsübergang an. Die Antwort des Systems wird mit einem zeitverzögerten Abtastimpuls (*probe*) abgefragt. Für die Anwendung dieser Technik zur Beobachtung von Übergangszuständen chemischer Reaktionen (Femtochemie) wurde Ahmed H. Zewail, California Institute of Technology, USA, 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet¹¹.

ab. Wenn nun viele solcher Einzel-Experimente hintereinander mit unterschiedlichen Zeitverzögerungen durchgeführt werden, erhält man ein Zeitprofil des untersuchten Prozesses. Dieses Verfahren liegt als so genannte *pump-probe*-Spektroskopie allen Ultrakurzzeit-Laserexperimenten zugrunde¹¹ 3.

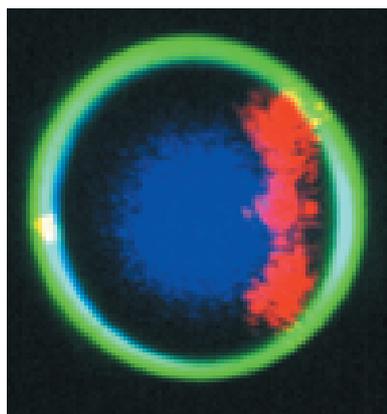
Die Struktur isolierter Moleküle

Die Struktur der Moleküle und ihre Wechselwirkungen untereinander bestimmen letztendlich die Eigenschaften aller Stoffe in der makroskopischen Welt, wie zum Beispiel den Schmelzpunkt, die Dichte und die Farbe.

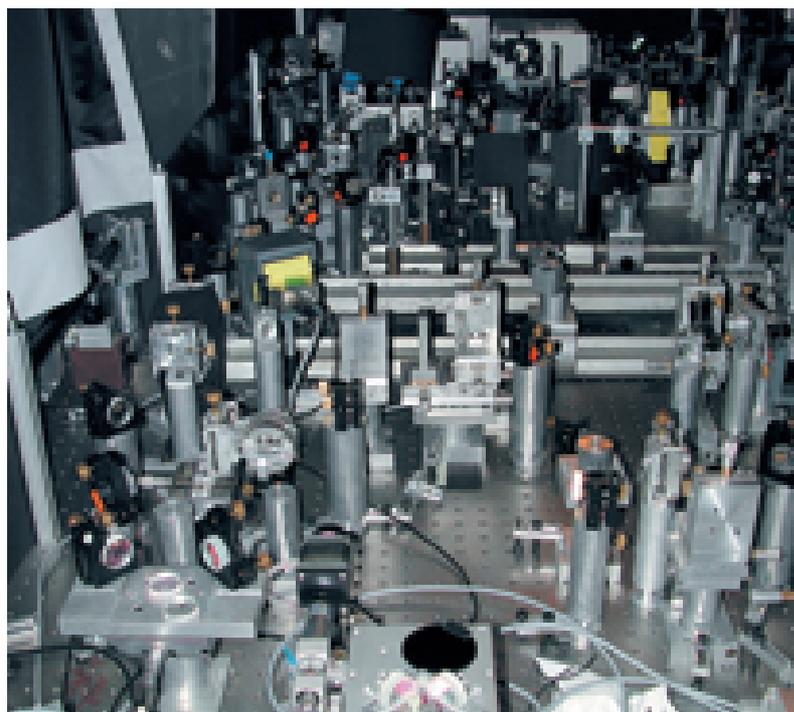
Aber auch die Umwandlungen der Stoffe, also ihre chemische Reaktivität, werden entscheidend durch ihre molekulare Struktur bestimmt. Erkenntnisse über die Molekülstruktur tragen dazu bei, neue Materialien mit bestimmten Eigenschaften gezielt herzustellen und die Mechanismen chemischer Reaktionen auf der Basis der Umordnung von Atomen zu verstehen.

Während für die kristallinen und flüssigen Phasen Beugungsmethoden (zum Beispiel mit Röntgenstrahlung) oder kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance, NMR) ausgereifte und weitverbreitete Methoden darstellen, muss für die Gasphase, in der die Moleküle isoliert vorliegen, auf spektroskopische Verfahren (Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung) zurückgegriffen werden. Untersuchungen in der Gasphase sind von Bedeutung, weil hier der Einfluss der Moleküle untereinander ausgeschaltet ist und somit ein Vergleich mit den genauesten theoretischen Verfahren zur Berechnung der Molekülstruktur möglich ist. Die üblichen spektroskopischen Methoden basieren auf der Frequenz-Messung eines Übergangs der Moleküle zwischen zwei diskreten Energiezuständen und erstrecken sich vom Mikrowellen- über den infraroten bis zum sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Die Frequenz der absorbierten Strahlung ist dem Energieunterschied direkt proportional.

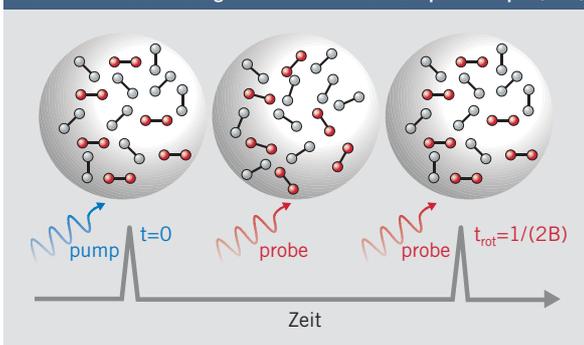
Doch komplexe Moleküle mit mehr als 20 Atomen sind mit diesen »traditionellen« Frequenz-Methoden nur schwer zu untersuchen, da zu viele verschiedene Übergänge möglich sind und sich somit überlagern. Deshalb setzen wir hier die direkte zeitaufgelöste Beobachtung der Rotation ein. Dazu wird die Rotationsbewegung der Moleküle in »Zeitlupe«, ähnlich wie bei einem Stroboskop (in der Diskothek), abgetastet. Da die charakteristischen Rotationszeiten mit zunehmender Molekülgröße größer werden und damit immer genauer bestimmbar sind, lässt sich diese Methode sehr gut für große Moleküle mit mehr als 20 Atomen einsetzen. Aus den zeitlichen »Schnappschüssen« kann zum Bei-



3 Die experimentelle Realisierung eines Kurzzeitlaser-Experimentes im Labor. Links: So genannter Superfluoreszenzring, der bei der Erzeugung farblich abstimmbarer kurzer Lichtimpulse entsteht; rechts: Ausschnitt aus der fs-Laserapparatur.



Schematische Darstellung der Rotationskohärenz-Spektroskopie (RCS)



4 Zum Zeitpunkt $t = 0$ regt der *pump*-Laserpuls nur die »richtig« orientierten Moleküle (rot markiert) an. Danach wird der *probe*-Laserpuls bei unterschiedlichen Zeitverzögerungen eingestrahlt. Diese Versuche sind zunächst erfolglos, da sich die Moleküle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten (Vielfachen einer charakteristischen Geschwindigkeit) drehen und somit die Ausrichtung verloren geht. Es ergibt sich erst dann wieder ein Signal, zum Beispiel Fluoreszenzlicht, wenn die Moleküle wieder die ursprüngliche Ausrichtung einnehmen, was nach der charakteristischen Rotationszeit t_{rot} der Fall ist. Diese Rotationszeit ist direkt mit der Trägheit und damit Rotationskonstante B des Moleküls verknüpft.

spiel bei einem zweiatomigen Molekül direkt der Bindungsabstand – und damit die Struktur – berechnet werden. Vergleichbare Strukturparameter lassen sich für größere Moleküle ermitteln.

Wie schnell sind Molekül-Pirouetten?

Molekulare Rotationsbewegungen werden mit Hilfe der modernen Ultrakurzzeit-Laserspektroskopie untersucht. Durch die Auswahl der Laserwellenlänge kann eine bestimmte Substanz in der Gasphase gezielt angeregt werden. Mit dem *pump-probe*-Verfahren werden bestimmte Moleküle zeitgleich angeregt (*pump*) und ihre Rotation dann mit dem *probe*-Puls beobachtet.

Dabei wird eine Eigenschaft des Laserlichtes, die lineare Polarisation, ausgenutzt: Bei elektromagnetischer Strahlung schwingt das elektrische Feld auf einer Achse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle, wodurch sich eine gewisse Richtungscharakteristik ergibt. Die Moleküle verhalten sich wie kleine »Antennen«, die die elektromagnetische Strahlung des Lichts am besten in einer bestimmtem Lage aufnehmen können 4, ähnlich wie Fernsehantennen zum optimalen Empfang ausgerichtet werden müssen. Wird bei dem *pump-probe*-Verfahren zunächst ein linear polarisierter Laserpuls einge-

strahlt, so werden bevorzugt Moleküle angeregt, die bereits parallel zur Polarisationsrichtung des Lichtes orientiert sind. Dann beginnen diese ausgewählten Moleküle zu einem genau definierten Zeitpunkt mit ihrer Rotation, die man sich als »molekulare Pirouetten« vorstellen kann. Ihre Umdrehungszeit wird mit dem ebenfalls linear polarisierten *probe*-Laserpuls abgefragt, der erst dann wieder absorbiert werden kann, wenn die Antennen wieder in Reih und Glied stehen. Zwischendurch geht die Ausrichtung verloren, da die unterschiedlichen Moleküle jeweils verschiedene Rotationsenergien besitzen und sich deshalb mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten drehen. Einige Moleküle drehen sich einmal, andere zweimal, dreimal etc. in einer bestimmten Zeiteinheit. Da die Moleküle in der Gasphase ungestört sind, kann sich dieser Vorgang vielfach wiederholen. Aus der präzisen Messung der molekularen Rotationszeit erhält man nun eine genaue Information über die Trägheit, das heißt Massenverteilung, und damit Struktur des molekularen Gerüsts 5. Quantifiziert wird diese Information in den so genannten Rotationskonstanten, die die charakteristische Geschwindigkeit der Rotation um drei ausgewählte Achsen (mit A , B , C bezeichnet) widerspiegeln. Je größer die Rotationskonstante, umso kleiner die Trägheit, umso schneller die

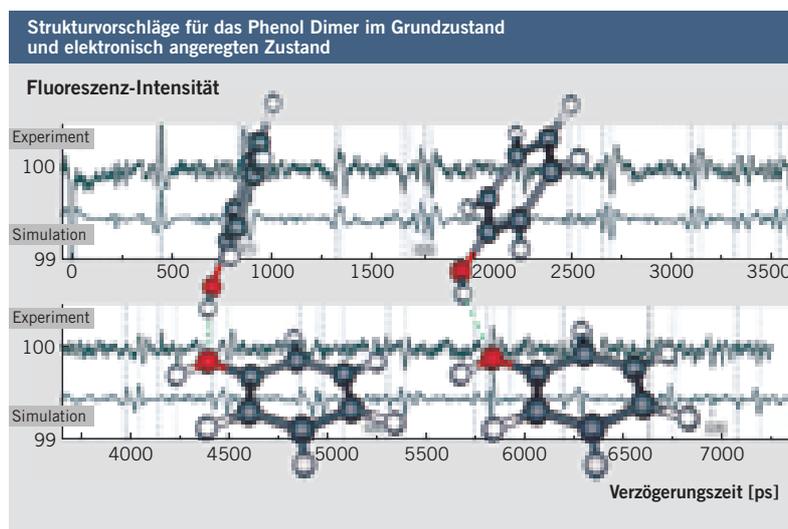
Die Autoren

Prof. Dr. Josef Wachtveitl, 42, (links), wurde im Oktober 2000 an das Institut für Physikalische und Theoretische Chemie berufen. Das Studium der Physik an der Universität Regensburg und von 1982 bis 1983 an der University of Colorado in Boulder, USA, schloss er 1986 mit einer Diplomarbeit auf dem Gebiet der Photosynthese ab. Nach seinem Zivildienst bei der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF) in Neuherberg wechselte er 1988 als Kekulé-Stipendiat des Vereins der Chemischen Industrie an das Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried. Nach Abschluss seiner Promotion 1992 arbeitete er weiter an biophysikalischen Fragestellungen, vornehmlich an der Konformationsdynamik von Biomolekülen. 1998 habilitierte er sich an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Sektion Physik, zum Thema »Ultraschnelle Reaktionen in der Biophysik«. Der derzeitige Schwerpunkt der wissenschaftlichen Arbeiten liegt auf den Gebieten Femtochemie, schnelle Dynamik von molekularen Systemen (isoliert und an Grenzflächen), Proteinfaltung, photosynthetische Modellsysteme und Photosensoren.

Dr. Christoph Riehn, 39, studierte von 1983 bis 1987 Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen und schloss



1988 seine Diplomarbeit zu einem Thema aus der Reaktionskinetik ab. Als Kekulé-Stipendiat des Vereins der Chemischen Industrie wechselte er anschließend zur Freien Universität Berlin und promovierte dort 1992 über laserspektroskopische Untersuchungen molekularer Aggregate. 1994 und 1995 war er Post-Doktorand an der University of Southern California in Los Angeles, USA. Seit 1996 ist er am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt mit der Anwendung der Ultrakurzzeit-Spektroskopie auf chemische Fragestellungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernd Brutschy befasst. 1999 wurde er zum Wissenschaftlichen Assistenten ernannt. Seit kurzem ist er im Fach Physikalische Chemie habilitiert.



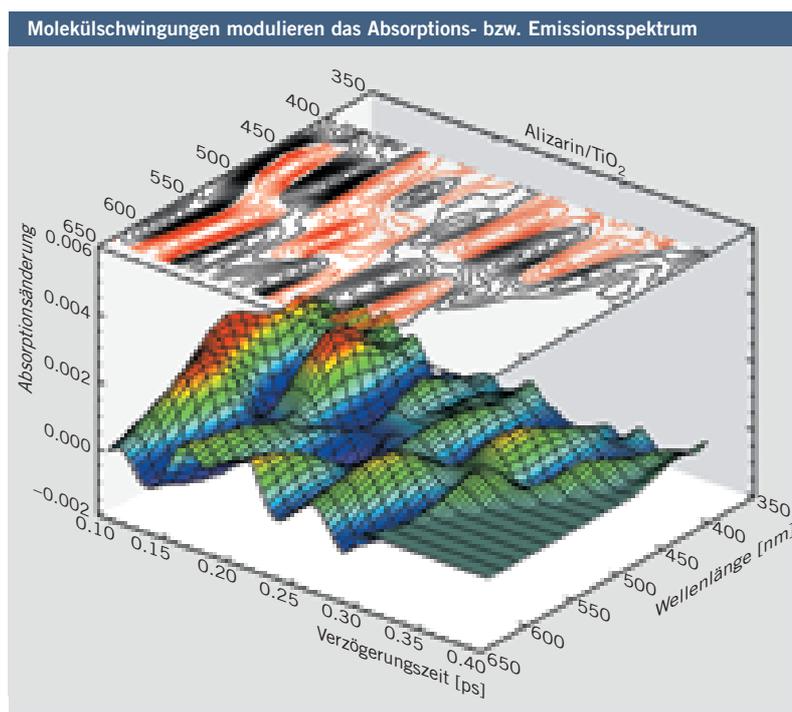
5 Strukturvorschläge für das Phenol Dimer im Grundzustand (links) und elektronisch angeregten Zustand (rechts) nach Ergebnissen der RCS (Spektrum im Hintergrund). Durch Auswertung des Spektrums mit Hilfe von Computersimulation kann auf die Trägheit also Massenverteilung und damit Struktur des untersuchten molekularen Systems geschlossen werden. Das Phenol Dimer ist ein Modellsystem, das zur Untersuchung schwacher intermolekularer Kräfte dient. Die Geometrieänderung nach elektronischer Anregung lässt Rückschlüsse auf die Photostabilität und photochemische Umlagerung ähnlicher Aggregate zu.

Rotation. Das gesamte Verfahren wird als Rotations-Kohärenz-Spektroskopie bezeichnet.

Durch den Vergleich mit Computer-Berechnungen der Molekülstruktur lassen sich nun detaillierte Aussagen über die Anordnung der Atome im Molekül ableiten. Weiterhin kann auch die Lebensdauer des angeregten Zustandes, die Orientierung der »Antenne« inner-

halb des Molekülgerüsts und die Polarisierbarkeit des Moleküls aus den Experimenten ermittelt werden. Die letzten beiden Parameter sind wichtig für das Verständnis der optischen Eigenschaften von Materialien, zum Beispiel bei der Anwendung in Lasern und als Speichermedien.

Das oben beschriebene Verfahren wurde auch auf Aggregate von Molekülen angewendet, um zwischenmolekulare Wechselwirkungen und ihre strukturellen Auswirkungen zu untersuchen^{13/} 5. Die Rotationskohärenz-Spektroskopie liefert somit präzise molekulare Strukturparameter. Durch das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment werden Erkenntnisse gewonnen, die von grundlegendem Interesse für die moderne Strukturchemie sind^{14/}.



Wie führen molekulare Schwingungen zur chemischen Reaktion?

In einer einfachen Modellvorstellung kann man sich die Atome in einem Molekül durch (masselose) Federn verbunden denken, wobei die Härte der Feder ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung darstellt. Wird

6 Molekülschwingungen modulieren das Absorptions- beziehungsweise Emissionsspektrum einer Probe auch im sichtbaren Spektralbereich. Periodische Residuen können aus den Messdaten extrahiert werden, indem eine geeignete Modellfunktion, die die Reaktionsdynamik beschreibt, von den Messdaten subtrahiert wird. Das verbleibende Signal ist zeitlich und spektral aufgelöst in Oberflächen- und Konturliniendarstellung für das Farbstoff/Kolloid-System Alizarin/TiO₂ gezeigt und erlaubt einen direkten Blick auf die periodische Auslenkung der Kerne.

Literatur

^{1/1} Zewail A.H., (2000) Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* 112, 2688–2738.

^{1/2} Riehn C., Weichert A., Lommatzsch U., Zimmermann M., Brutschy B., (2000) High-resolution rotational coherence spectroscopy of para-cyclohexylaniline, *J. Chem. Phys.* 112, 3650–3661.

^{1/3} Weichert, A., Riehn C., Brutschy B., (2001) High-resolution rotational coherence spectroscopy of the phenol dimer, *J. Phys. Chem. A* 105, 5679–5691.
^{1/4} Riehn C., (2002) High-resolution pump-probe rota-

tional coherence spectroscopy – rotational constants of ground and electronically excited states of large molecular systems, *Chem. Phys.* 283, 297–329.

^{1/5} Grätzel M., (2001) Photoelectrochemical cells, *Nature* 414, 338–444.

^{1/6} Huber, R., Moser, J. E., Grätzel, M. and Wachtveitl, J., (2002) Real time observation of photoinduced adiabatic

electron transfer in strongly coupled dye/semiconductor colloidal systems with a 6 femtosecond time constant, *J. Phys. Chem. B*, 106, 6494–6499.

^{1/7} Huber, R., Moser, J. E., Grätzel, M. and Wachtveitl, J., (2002) Observation of photoinduced electron transfer in dye/semiconductor colloidal systems with different coupling strengths *Chem. Phys.*, 285, 39–45.

einem Molekül, zum Beispiel durch Wärme oder Licht, Energie zugeführt, so bewegen sich die einzelnen Atome im Molekül, und durch die Rückstellkraft der Feder beginnt das Molekül zu schwingen. Bei ausreichender Energiezufuhr können die Federn soweit gedehnt werden, dass sie reißen, das heißt, einzelne Atome können sich umlagern oder werden freigesetzt. Dieses einfache molekulare Bild einer chemischen Reaktion zeigt, dass die Echtzeitbeobachtung von molekularen Schwingungen durch anregendes und abtastendes Laserlicht wesentlich zum detaillierten Verständnis eines Reaktionsablaufs beiträgt. Die experimentelle Herausforderung liegt hierbei in der Komplexität und der extrem hohen Geschwindigkeit der auftretenden Signale von wenigen 100 fs. Die erste direkte zeitaufgelöste Beobachtung molekularer Schwingungsbewegungen gelang erstmals an einfachen zweiatomigen Molekülen wie Iod¹¹. Die periodischen Bewegungen der Atomkerne tauchen dabei als periodische Farbänderungen auf, die im sichtbaren Spektralbereich nachgewiesen werden können. Aufgrund des einfachen Aufbaus dieser Systeme (zwei Atome, eine Feder) können die auftretenden Schwingungen aus den Messdaten extrahiert und identifiziert werden. Dieses Prinzip wird derzeit eingesetzt, um schnellste Ladungs- und Energietransferprozesse an Festkörperoberflächen genauer zu charakterisieren, Reaktionen, die zum Beispiel für Anwendungen in neuartigen Solarzellen von entscheidender Bedeutung sind^{15,61}. In diesen Solarzellen werden Farbstoffmoleküle zum

Einfangen von Sonnenlicht und Titandioxid als leitender Film verwendet. Die verwendeten Materialien sind im allgemeinen kostengünstig und in großen Mengen erhältlich – Titandioxid ist beispielsweise der Hauptbestandteil weißer Wandfarbe. In den photoaktiven Systemen, in denen Farbstoffmoleküle und Titandioxid gekoppelt sind, läuft nach Belichtung ein extrem schneller Ladungstransfer ab¹⁷. Diese Reaktion führt zu ausgeprägten molekularen Schwingungsbewegungen, die sowohl im Farbstoff als auch im Titandioxid nachgewiesen werden können **6**.

Die erhaltenen Ergebnisse sollten Wege aufzeigen, die Effizienz von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen zu erhöhen oder schnelle Molekül-Farbstoff-Hybridbausteine für Anwendungen in der molekularen Elektronik zu konstruieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein Verständnis der molekularen Rotations- und Schwingungsbewegungen für die Aufklärung chemischer Vorgänge von zentraler Bedeutung ist. Untersuchungen mit ultrakurzen Laserpulsen bieten dabei die faszinierende Möglichkeit, die dabei ablaufende molekulare Gymnastik in »Echtzeit« zu beobachten. ◆

Links

www.uni-frankfurt.de/fb14/AK_Brutschy

www.theochem.uni-frankfurt.de/femtochem

Anzeige

Anzeige 09
Boston

185 x 128