

# ZEITPFEIL

## Chemie & Biologie

ANGEWANDTE  
CHEMIE © WILEY-VCH

eine Milliarde  
Sekunden  
 $10^9$   
Lebensspanne

5 Millionen Jahre  
 $(1.6 \times 10^{14} \text{ s})$

Sekunden  
Arrhenius  
van't Hoff  
Ostwald  
(Wilhelmy)

Millisekunde  
 $10^{-3}$   
1940  
1923

Mikrosekunde  
 $10^{-6}$   
1953  
1949

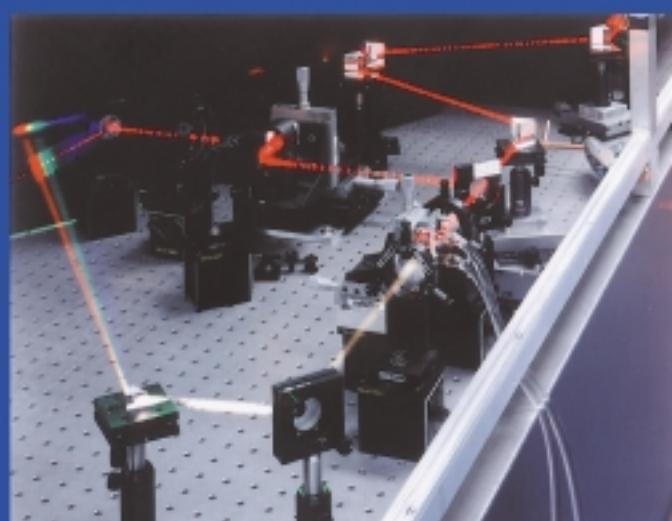
Nanosekunde  
 $10^{-9}$   
1960

Pikosekunde  
 $10^{-12}$   
1970

Femtosekunde  
 $10^{-15}$   
1980

Kinetik

Menschen



Relaxationsmethoden,  
Blitzlichtphotolyse

Stopped-Flow-  
Flussmethode

Laser

Pikochemie

Femtochemie

# Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (Nobel-Aufsatz)\*\*

Ahmed H. Zewail\*

Über viele Jahrtausende war die Menschheit bestrebt, Vorgänge auf einer immer kürzeren Zeitskala zu verfolgen. In diesem Wettlauf gegen die Zeit ist die Femtosekunden-Zeitauflösung ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) die nicht zu übertrumpfende Errungenschaft im Hinblick auf das Studium der grundlegenden Dynamik der chemischen Bindung. Die Beobachtung genau der Vorgänge, die Chemie zu Wege bringen – die Bildung und der Bruch von Bindungen auf ihren tatsächlichen Zeit- und Längenskalen –, ist der Urquell für das Gebiet der Femtochemie, der Untersuchung molekularer Bewegungen in den bisher nicht beobachtbaren flüchtigen Übergangszuständen physikalischer, chemischer und bio-

gischer Veränderungen. Das Erreichen dieser Auflösung auf atomarer Skala unter Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen als Blitzlichtern ist ein Triumph für die Moleküldynamik, ähnlich wie es die Röntgen- und Elektronenbeugung sowie in jüngerer Zeit die Rastertunnelmikroskopie und die NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung statischer Molekülstrukturen waren. Auf der Femtosekunden-Zeitskala lassen sich (teilchenartige) Materiewellen erzeugen und ihre kohärente Entwicklung als Einzelmolekül-Trajektorie beobachten. Das Forschungsgebiet nahm seinen Anfang mit der Untersuchung einfacher Systeme aus wenigen Atomen und hat jetzt die Welt des sehr Komplexen in

isolierten Systemen, mesoskopischen und kondensierten Phasen und in biologischen Systemen wie Proteinen oder DNA-Strukturen erreicht. Es eröffnet uns außerdem neue Möglichkeiten der Reaktionssteuerung sowie der Struktur-Femtochemie und der Femtobiologie. Die hier vorgelegte Anthologie gibt einen Überblick über die Entwicklung dieses Forschungsgebietes aus einer persönlichen Sicht, umfasst unsere Arbeiten am Caltech und konzentriert sich auf die Entwicklung von Techniken, auf Konzepte und auf neue Entdeckungen.

**Stichwörter:** Femtobiologie · Femtochemie · Nobel-Aufsatz · Physikalische Chemie · Übergangszustände

## 1. Vorwort

In der Menschheitsgeschichte gehören die Zeitmessung und die Aufzeichnung der Reihenfolge und der Zeidauer von Ereignissen in der Welt der Natur zu den frühesten Bestrebungen, die sich als Naturwissenschaft bezeichnen lassen. Die Entstehung von Kalendern, die es ermöglichen, die alljährliche Überflutung des Niltales im antiken Ägypten zu verfolgen oder die rechte Pflanz- und Erntezeit in Mesopotamien zu bestimmen, kann bis auf die Ursprünge der Schriftsprache zurückgeführt werden. Seitdem ist Zeit ein bedeutender Begriff geblieben<sup>[1]</sup> und wird heute als eine der zwei grundlegenden Dimensionen in der Wissenschaft aner-

kannt. Der Zeitbegriff vermittelt ein Bewusstsein für Zeitdauer sowie für den Übergang von der Vergangenheit über die Gegenwart zur Zukunft und muss ganz sicher von Anbeginn existiert haben, seit Menschen nach der Bedeutung von Geburt, Leben und Tod und – in einigen Kulturen – von Wiedergeburt und Wiederkehr suchten.

Meine Vorfahren trugen zum Aufkommen einer Wissenschaft von der Zeit bei, indem sie das entwickelten, was Neugebauer<sup>[1d]</sup> als „the only intelligent calendar which ever existed in human history“ bezeichnete. Der „Nilkalender“ war wesentlicher Bestandteil des Lebens, da er den Zustand des Jahreshochwassers über drei jeweils vier Monate dauernde Jahreszeiten, die *Überschwemmung* oder *Überflutung*, die *Pflanzzeit* und die *Erntezeit* definierte. Ein 365 Tage dauerndes bürgerliches Jahr, das auf der mittleren Zeitspanne zwischen den Ankünften der Flut bei Heliopolis im Norden von Kairo basierte, lässt sich vor etwa 3000 v. Chr. nachweisen. In späteren Zeiten wurden Nilometer verwendet, von denen einige noch heute existieren. Zur Zeit der ersten Dynastie des Vereinigten Ägypten unter Menes (ca. 3100 v. Chr.) führten die dortigen Gelehrten den Begriff des astronomischen Kalenders ein, der auf dem heliakischen

[\*] Prof. A. H. Zewail  
Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
Fax: (+1) 626-792-8456  
E-mail: zewail@caltech.edu

[\*\*] Copyright© The Nobel Foundation 2000. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

Aufgang des leuchtenden Sterns Sothis (Sirius) basierte. Auf einer Elfenbeintafel, die aus der ersten Dynastie datiert und sich jetzt im Universitätsmuseum von Philadelphia befindet, stehen die Worte „Sothis Bringer des Jahres und der Überschwemmung“<sup>[1c]</sup>. Auf dem Stein von Palermo sind die Jahrbücher der Könige mit der Zeitfolge der Hauptereignisse eines jeden Jahres von den prädynastischen Epochen bis zur Mitte der fünften Dynastie niedergelegt.<sup>[1a]</sup> Folglich wurde bereits 3100 v. Chr. erkannt, dass sich ein bestimmtes Naturereignis zur genauen zeitlichen Festlegung der kommenden Flut eignet, und das Wiedererscheinen eines Sterns als Neujahrstag gezählt – dies sind Echtzeitbeobachtungen täglicher und jährlicher Ereignisse mit einem wohldefinierten zeitlichen Nullpunkt!<sup>[\*]</sup>

Um etwa 1500 v. Chr. wurde mit der Entwicklung von Sonnenuhren, die auf einem sich bewegenden Schattenwurf beruhen, ein weiterer bedeutender Beitrag zur Wissenschaft von der Zeit geleistet (Abbildung 1). In Berlin befindet sich heute eine Sonnenuhr, die den Namen von Thutmosis III

[\*] Da sie die Unvereinbarkeit des auf dem Mond basierenden Monats und des Sonnenjahres erkannten, gaben sie den Mond-Monat ganz auf und verwendeten einen 30-Tage-Monat. Das Jahr bestand daher aus zwölf Monaten zu je dreißig Tagen sowie fünf Festtagen am Jahresende. Der bürgerliche Kalender enthielt daher 365 Tage pro Jahr und unterschied sich vom astronomischen Sothis-Kalender um ungefähr 1/4 Tag pro Jahr. Die beiden Kalender müssen in Abständen von  $365 \times 4 = 1460$  Jahren übereinstimmen. Aus den in den Dynastiezeiten aufgezeichneten Daten des Wiedererscheinens des Sothis leiteten Historiker vier Zeitpunkte für das Zusammenfallen der beiden Kalender ab: 139 n. Chr., 1317 v. Chr., 2773 v. Chr. und 4233 v. Chr. ( $+139 - 3 \times 1460 \equiv 4241$  v. Chr.). Obwohl die Ägypter den astronomischen Kalender ((365 – 1/4) Tage pro Jahr) entdeckt hatten, beschlossen sie, vermutlich wegen der einfacheren „Buchführung“, den bürgerlichen Kalender mit 365 Tagen pro Jahr ohne Schaltjahr zu verwenden. Ferner teilten sie den Tag in zwei Abschnitte zu je 12 Stunden für die Tages- und die Nachtzeit ein. Dieser einzigartige Kalender mit Jahren, Monaten, Tagen und Stunden wurde durch die ganze Geschichte hindurch übernommen und bildete die Grundlage für den julianischen Kalender mit 365.25 Tagen pro Jahr (46 v. Chr., Schule von Alexandria) und den gregorianischen Kalender mit 365.2422 Tagen pro Jahr (1582 n. Chr., Papst Gregor XIII). Mit den Worten des bekannten Ägyptologen J. H. Breasted:<sup>[1a]</sup> „It has been in use uninterruptedly over six thousand years.“ Viele Historiker sehen die Zeit um 4241 v. Chr. als den Anfang der Geschichte im engeren Sinn, da sie den Beginn schriftlicher Aufzeichnungen markiert; alles Frühere gilt als prähistorisch.



Abbildung 1. Zeitachse mit einigen Ereignissen aus der Geschichte der Zeitmessung vom Jahreskalender bis zum Femtosekundenbereich (siehe Text).

(auch Thothmis nach Thoth, dem ägyptischen Gott der Weisheit und der Erleuchtung) trägt, der 1501–1447 v. Chr. in Theben herrschte. Die Skala auf dieser von Menschen hergestellten transportablen Uhr zur Bestimmung der Tageszeit wies eine unregelmäßige Einteilung auf. Zur Bestimmung der Nachtzeit erfand man die Wasseruhr, deren Einteilung eine regelmäßige war. Aufgrund dieser Entwicklungen wurde die Zeiteinteilung in die Abschnitte Jahr, Monat, Tag und Stunde allgemein bekannt und wird nun seit über drei Jahrtausenden verwendet. Die Zeiteinteilung in Minuten und Sekunden, die auf dem hellenistischen Sexagesimalsystem beruht, folgte danach. Diese Einteilung ist nach Neugebauer „the result of a Hellenistic modification of an Egyptian practice combined with Babylonian numerical procedures.“ Um 1300 n. Chr. wurde in Europa die mechanische Uhr vorangebracht, wodurch eine Revolution in Präzision und Miniaturisierung ausgelöst wurde;<sup>[1g]</sup> 1582 n. Chr. begann Galileo mit der Untersuchung von Pendelbewegungen und ihrer Dauer mit Hilfe seines Herzschlags in Sekunden. Unser heutiger Zeitstandard basiert auf der Caesium-Atomuhr,<sup>[\*\*]</sup>

[\*\*] Seit 1967 ist eine Sekunde als die Zeitspanne definiert, während der ein Caesiumatom exakt 9192631770 Schwingungen ausführt.



Ahmed H. Zewail wurde am 26. Februar 1946 in Ägypten geboren. Er erhielt seinen BSc und seinen MSc von der Universität von Alexandria und promovierte an der University of Pennsylvania. Nach seiner Promotion ging er als IBM Research Fellow an die University of California, Berkeley. 1976 wurde er in den Lehrkörper des Caltech aufgenommen und 1982 erhielt er eine volle Professur. Derzeit ist er der erste Linus Pauling Chair Professor of Chemistry und Professor of Physics am California Institute of Technology sowie Direktor des NSF Laboratory for Molecular Sciences (LMS). Seine Forschungsschwerpunkte sind die Entwicklung von Ultrakurzpulslasern und ultrakurzen Elektronenpulsen für die Untersuchung der Dynamik in Chemie und Biologie. Im Bereich der Femtochemie, die seine Forschungsgruppe am Caltech entwickelt hat, werden fundamentale, im Femtosekunden( $10^{-15}$ s)-Bereich ablaufende Prozesse in Chemie, Physik und Biologie erforscht. Seine herausragenden Beiträge in der Forschung wurden mit einer Vielzahl angesehener Auszeichnungen gewürdigt, darunter der Grand Collar of the Nile von Präsident Mubarak, der Robert A. Welch Prize Award, die Benjamin Franklin Medal, der Leonardo Da Vinci Award of Excellence, eine Briefmarke der ägyptischen Post mit seinem Porträt (1998) und der Nobelpreis für Chemie 1999.

die eine Genauigkeit von etwa  $1:10^{13}$  aufweist, d.h., die Uhr geht in 1.6 Millionen Jahren auf eine Sekunde genau. Norman Ramsey erhielt für seine Arbeiten hierzu 1989 anteilig den Physik-Nobelpreis.

Bis zum Jahre 1800 n. Chr. waren die Möglichkeiten der zeitlichen Auflösung einzelner Schritte eines gegebenen Vorgangs auf Zeitskalen beschränkt, die der direkten sensorischen Wahrnehmung zugänglich sind – z.B. der Fähigkeit des Auges, Zeigerbewegungen auf einer Uhr zu verfolgen, oder der des Ohres, einen Laut wahrzunehmen. Alles, was schneller als ein Wimpernzucken (ca. 0.1 s) oder das Reaktionsvermögen des Ohres (ca. 0.1 ms) war, lag schlicht außerhalb des zugänglichen Untersuchungsbereiches. Im 19. Jahrhundert sollte sich die Technik drastisch ändern, indem sich Zeitabstände im Sub-Sekundenbereich auflösen ließen. Die berühmten bewegten Bilder eines galoppierenden Pferdes von Eadweard Muybridge (1878), aufgenommen mit Blitzlicht-Photographie, einer sich aufrichtenden Katze von Etienne-Jules Marey (1894), aufgenommen mit Chronophotographie, oder eines einen Apfel sowie andere Objekte durchdringenden Geschosses von Harold Edgerton (Mitte des ersten Jahrzehnts des 20. Jahrhunderts), aufgenommen mit Stroboskopietechnik, und Ähnliches sind Beispiele dieser Entwicklungen mit einer Zeitauflösung im Milli- bis Mikrosekundenbereich.<sup>[2]</sup> Bis zu den achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde diese Auflösung um zehn Größenordnungen besser (siehe Abschnitt 2.2), bis man die Femtosekunden-Zeitskala erreichte,<sup>[\*]</sup> die Zeitskala, auf der Atom- und Molekülbewegungen stattfinden.

Trotz der reichen Geschichte der Chemie über zwei Jahrtausende,<sup>[3]</sup> als aus khem khemia wurde, dann Alchemie und schließlich Chemie<sup>[3, 4]</sup> (siehe das Stockholmer Papyrus in Abbildung 2), konnten die tatsächlichen für chemische Reaktionen relevanten Atombewegungen nie in Echtzeit beobachtet werden. Der Bruch chemischer Bindungen, ihre Bildung und ihre geometrischen Veränderungen erfolgen mit atemberaubender Geschwindigkeit. Sowohl in isolierten Systemen als auch in jeder anderen Phase ist diese ultraschnelle Umwandlung ein dynamischer Vorgang, der die mechanische Bewegung von Elektronen und Atomkernen mit sich bringt. Die Geschwindigkeit der Atombewegung beträgt etwa  $1 \text{ km s}^{-1}$ , was für die mittlere Zeit, die zur Aufnahme dynamischer Prozesse im atomaren Ångström-Bereich erforderlich ist, ca. 100 fs ergibt. Die Femtochemie konzentriert sich auf das tatsächliche Ereignis solcher Atombewegungen, aus denen heraus Reaktionen beginnen und durch ihre Übergangszustände gelangen. Mit Femtosekunden-Zeitauflösung können wir Strukturen fern vom Gleichgewicht noch vor Beginn ihrer Schwingungs- und Rotationsbewegungen und vor Reaktionsbeginn „einfrieren“. Typische Fragen, die die Dynamik der chemischen Bindung betreffen, sind folgende: Wie wird die im Reaktanten-Molekül deponierte Energie auf die unterschiedlichen Freiheitsgrade verteilt und wie



Abbildung 2. Abbildung einer Seite der Stockholmer Papyrusrolle (aus dem Jahr 300 n. Chr.), die ein Rezept zum „Machen“ (tatsächlich zum Nachmachen) von Smaragd beschreibt, mit darübergelegten Schlüsselbegriffen. Man beachte, dass „Veränderung“ zum Innersten der Chemie von ihrer jahrtausendealten Definition KM über chémia und Alchemie zur Chemie (siehe Lit. [B26], zit. Lit.) gehört. Gleichgewicht, Kinetik und Dynamik sind die Grundlage zur Beschreibung chemischer Veränderungen.

schnell geschieht dies? Mit welchen Geschwindigkeiten ereignen sich die chemischen Veränderungen, die die einzelnen Quantenzustände der Reaktanten in solche der Produkte überführen? Welches genau sind die Kernbewegungen, die eine Reaktion durch die Übergangszustände leiten, und wie schnell sind diese Bewegungen? Wie von Jim Baggott bemerkt:<sup>[4b]</sup> „The entire history of chemical reaction dynamics and kinetics has been about providing some approximate answer to these three questions.“

In der Femtochemie werden physikalische, chemische und biologische Veränderungen auf der fundamentalen Zeitskala der Molekülschwingungen, d.h. der tatsächlichen Kernbewegungen (Abbildung 3) untersucht. In diesem Sinne stellt die Femtochemie das Ende des Wettkaufs gegen die Zeit dar oder, um es mit Lit. [5a] zu sagen, „...we have reached the end of the road“. Aus demselben Grund stellten Martens et al. fest:<sup>[5b]</sup> „All chemistry is femtochemistry“. Die flüchtigen Übergangszustände, die in der Vergangenheit wegen ihrer Unfassbarkeit mit eckigen Klammern umgeben wurden ( $[\text{TS}]^{\pm}$ ), können jetzt zeitaufgelöst als molekulare Spezies  $\text{TS}^{\pm}$  untersucht werden. Außerdem entspricht auf dieser Zeitskala die zeitabhängige Beschreibung einer kohärenten Einzelmolekül-Trajektorie den klassischen „Bewegungsbildern“ der Kerne in einer Reaktion, während der das entsprechende Wellenpaket von seinem Anfangszustand durch Übergangszustände hindurch in die Endprodukte übergeht – dies ist die Sprache der wirklichen Dynamik. Nur die Femtosekunden-Zeitskala ist in der Lage, derartige kohärente Materiewellen auf der atomaren Längenskala zu erzeugen, ein grundlegendes Problem, das tief in der Entwicklung der Quantenmechanik und des Welle-Teilchen-Dualismus verwurzelt ist. Abbildung 4A illustriert einige der Schritte auf dem Weg zu einer Beschreibung des Welle-Teilchen-Dualismus sowie Zeitskalen, und in Abbildung 4B

[\*] Die Vorsilbe Milli stammt aus dem Lateinischen (und Französischen), Mikro und Nano kommen aus dem Griechischen und Pico aus dem Spanischen. Femto ist skandinavisch und Ursprung des Wortes „fünfzehn“; Kernphysiker bezeichnen das Femtometer, die Einheit für die Dimension des Atomkerns, als Fermi. Atto ist ebenfalls ein skandinavisches Wort.

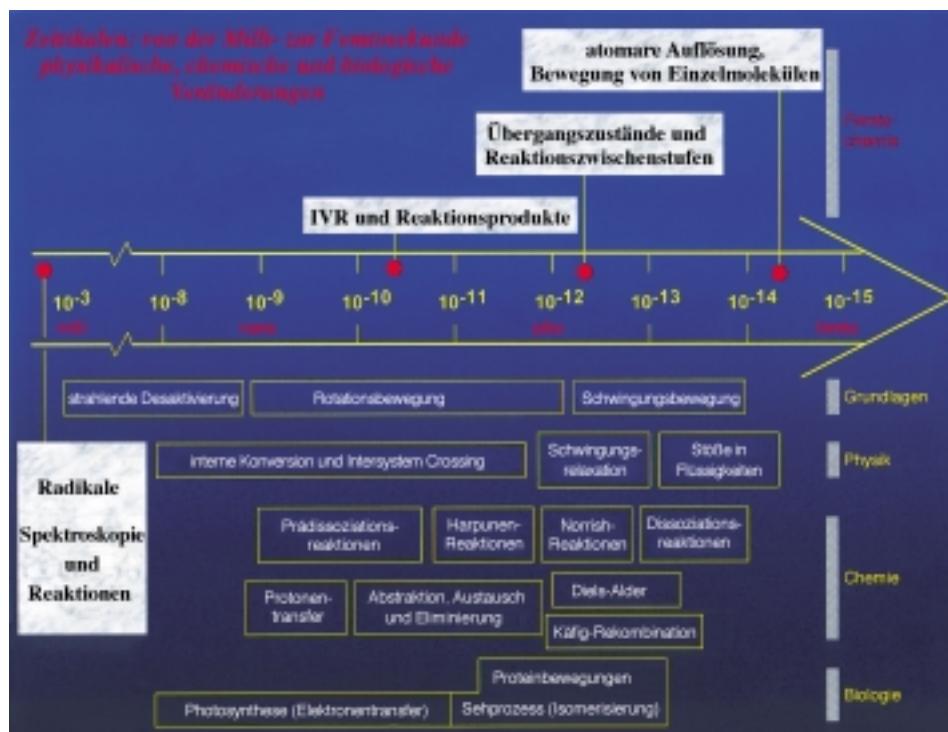


Abbildung 3. Zeitskalen und ihre Bedeutung für physikalische, chemische und biologische Veränderungen. Die fundamentale Grenze der Schwingungsbewegung definiert das Reich der Femtochemie; Beispiele für jeden Typ von Veränderung und für jede Skala sind angegeben.<sup>[B4, B10]</sup>

ist die Bedeutung der Kohärenz für die Lokalisierung veranschaulicht (siehe auch Abschnitt 6).

Dieses enorm nützliche Konzept der Kohärenz bildet den Kern der Femtochemie und war ein entscheidender Fortschritt, um die Dynamik mit atomarer Auflösung beobachten zu können. Dass man sich der Bedeutung dieses Konzeptes bewusst wurde und Kohärenz selektiv sowohl im Präparations- als auch im Nachweisprozess detektiert werden kann, war für alle Untersuchungen wichtig, die anfangs auf Quantenzustände und Orientierungsaussagen gerichtet waren und in der Beobachtung von Atombewegungen während einer Reaktion ihren Höhepunkt fanden. Dabei erwies sich die Verbindung von Lasern, die ultrakurze Pulse erzeugen, mit Molekularstrahltechniken (Abbildung 5) als für die anfängliche Entwicklung wesentlich. Laserinduzierte Fluoreszenz wurde als erste Nachweistechnik verwendet, später aber setzten wir auch Massenspektrometrie und nichtlineare optische Techniken ein. Heute kennt man eine Vielzahl an Nachweismethoden (Abbildung 6), die in Laboratorien auf der ganzen Welt verwendet werden. Die Coulomb-Explosion ist die neueste leistungsfähige Nachweistechnik, die von Will Castleman entwickelt wurde, um reaktive Zwischenstufen abzufangen (siehe Abschnitt 3).<sup>[5c]</sup>

Anwendungen der Femtochemie haben sich auf die unterschiedlichen Arten chemischer Bindungen erstreckt – kovalente, ionische, dative und metallische, aber auch die schwächeren wie Wasserstoffbrücken- und Van-der-Waals-Bindungen. Die Untersuchungen haben sich weiterhin mit so unterschiedlich komplexen molekularen Systemen wie zweiatomigen Molekülen und Proteinen oder DNA befasst. Man hat Materie in allen möglichen Phasen untersucht, in Gasen und Molekularstrahlen, in den mesoskopischen Phasen von

Clustern, Nanostrukturen, Teilchen und Tröpfchen, in den kondensierten Phasen von dichten Fluiden, Flüssigkeiten, Festkörpern, Oberflächen und Grenzflächen. Auch wurden Arbeiten in verwandten Feldern der Femtowissenschaften wie der Femtobiologie durchgeführt (Abbildung 7).

Vor 24 Jahrhunderten kamen der griechische Philosoph Demokrit und sein Lehrer Leukipp zu einer neuen Denkweise über den nicht sichtbaren elementaren Baustein der Materie, das Atom. Richard Feynman wurde einmal gefragt, was er sagen würde, wenn er nur einen Satz zur Verfügung hätte, um die wichtigste wissenschaftliche Erkenntnis zu beschreiben. Seine Antwort war: „Everything is made of atoms“. Der Atomismus von Demokrit, den Aristoteles ablehnte, entstieg einer rein philosophischen Denkweise, sicherlich ohne einige der glorreichsten wissenschaftli-

chen Entdeckungen des 20. Jahrhunderts vorauszusehen. Heute kann man Atome sehen, sie in Bewegung beobachten und mit ihnen hantieren.<sup>[6]</sup> Die mikroskopische Welt und ihre Terminologie wurden durch diese Entdeckungen, die die Bereiche von Länge, Zeit und Zahl umfassen, in ein neues Zeitalter überführt. Man hat eine Längenauflösung bis auf die Skala des Atomabstands (Ångström) und eine Zeitauflösung bis auf die der Atombewegung (Femtosekunde) erreicht. Auch das Einfangen und Spektroskopieren eines einzelnen Ions (Elektrons) sowie das Einfangen und Kühlen neutraler Atome wurden inzwischen erreicht. Alle diese Leistungen sind mit der Zuerkennung von Nobelpreisen gewürdigt worden: die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (1986), das Einfangen und Spektroskopieren einzelner Elektronen und Ionen (1989), die Laserfalle und die Laserkühlung (1997), die Laser-Femtochemie (1999).

## 2. Dynamik und die Zeitachse

### 2.1. Der Anfang: von der Kinetik zur Dynamik

#### 2.1.1. Der entscheidende Beitrag von Arrhenius

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde das Studium der chemischen Reaktivität durch die Frage bestimmt:<sup>[\*]</sup> Wie und wie schnell verlaufen Reaktionen? Svante Arrhenius lieferte

<sup>[\*]</sup> Frühere Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Thermodynamik und die Gleichgewichtseigenschaften. Interessanterweise wurde das Konzept des chemischen Gleichgewichts bereits ein Jahrhundert zuvor durch Claude Berthollet eingeführt, als er zu napoleonischer Zeit bei einem Besuch der Natronseen die Reaktion  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$  studierte [S. W. Weller, *Bull. Hist. Chem.* **1999**, 24, 61].

A) **Materiewellen;  
teilchenartige Kontrolle und Dynamik**

**de Broglie (1924)**

Licht als Welle und Teilchen (Einstein)  
 $E = h\nu \quad E = cp$   
 $\therefore \lambda = h/p$   
 analog: Materie als Teilchen und Welle

**Schrödinger (1926)**

die Wellengleichung–stationäre Wellen  
 $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$

**Schrödinger (1926)**

Übergang von der Mikro- zur Makromechanik

Übergang von der Quantenmechanik zur Newtonschen Mechanik

Übergang von  $\Psi$  zur Wellengruppe

**Femtochemie und der Quantengrenzwert  $h$ :**

**teilchenartig**

$\lambda_{\text{de Broglie}} (\text{Anfangslokalisierung}) = h/p$

Unschärfe der Zeitmessung

$$\Delta x \Delta p \geq h/(2\pi) \quad \Delta t \Delta E \geq h/(2\pi)$$

kräftefreier Fall

$$\Delta x = p/m \Delta t = v \Delta t$$

$$\Delta t \sim 10 \text{ fs} \quad \Delta x \sim 0.1 \text{ Å}$$

$$\Delta t \sim 10 \text{ ps} \quad \Delta x \sim 100 \text{ Å}$$

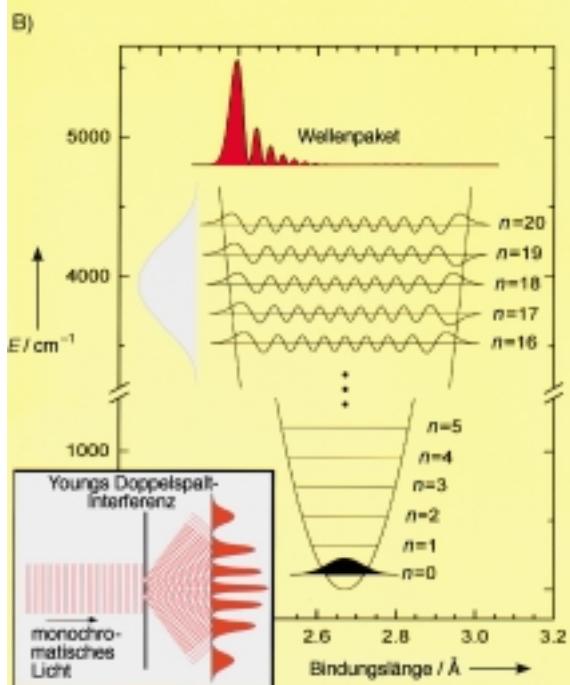


Abbildung 4. A) Materiewellen und Grenzen für die teilchenartige Dynamik. Die De-Broglie-Wellenlänge auf atomarer Skala wird sowohl bei kohärenter Präparation eines Quantensystems als auch bei der experimentellen Unbestimmtheit auf der Femtosekunden-Zeitskala erreicht. B) Die Wellenpaket- und Wellenfunktions-Grenzfälle bei molekularen Systemen am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls (siehe Anhang). Die Analogie zur Interferenz von Licht ist dargestellt – Thomas Youngs Experiment von 1801.<sup>[B25]</sup>

die grundlegende Beschreibung für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen von der Temperatur und formulierte 1889 den bekannten Ausdruck (1) für die Geschwindigkeitskonstante.<sup>[7a]</sup> Arrhenius gab zu, dass dieser

Ausdruck seine Wurzeln in den van't Hoffschen Gleichungen (1884)<sup>[7b]</sup> hatte. Für zwei gegebene Reaktanten hängt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  in exponentieller Weise von der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  ab, welche sich von der thermodynamischen Energiedifferenz zwischen Reaktanten und Produkten unterscheidet.  $R$  in Gleichung (1) ist die allgemeine Gaskonstante. Wenn wir eine Reaktion über die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zwischen den Reaktanten A und B ausdrücken, dann ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit einfach als das Produkt aus der Stoßfrequenz und dem Bruchteil wirksamer Stoße mit einer Energie, die größer oder gleich der Aktivierungsenergie  $E_a$  ist. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  aus Gleichung (1) lässt sich über die bekannte Auftragung  $\ln k$  gegen  $1/T$  ermitteln. Daneben führte Arrhenius einen „hypothetischen Körper“ ein, heute bekannt als „aktivierter Komplex“, ein zentrales Konzept der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten: Aufgrund von Stößen oder auf anderem Weg erfolgt eine Reaktion nur, wenn die Energie ausreicht, eine Barriere zu überwinden, deren Energie durch die Art dieses Komplexes bestimmt ist. Seither wurden zahlreiche experimentelle Daten mit Hilfe von Gleichung (1) analysiert, um  $E_a$  und den präexponentiellen Faktor  $A$  zu erhalten.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Einige Jahre nach dem Beitrag von Arrhenius publizierte Bodenstein 1894 eine grundlegende Arbeit über das Wasserstoff/Iod-System, das von großer Bedeutung für die Entwicklung der chemischen Gasphasenkinetik war, wobei man als Ziel hatte, auf dem Weg zu einem Verständnis elementarer Reaktionsmechanismen voranzukommen.<sup>[7c]</sup> In den zwanziger Jahren entwickelten Lindemann (1922),<sup>[7d]</sup> Hinshelwood (1926),<sup>[7e]</sup> Tolman (1920)<sup>[7f,g]</sup> und andere<sup>[8]</sup> für unimolekulare Gasphasenreaktionen elementare mehrstufige Reaktionsmechanismen, die die Aktivierung, die Energieumverteilung und die chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten beschrieben. 1928 wurde die Rice-Ramsperger-Kassel(RRK)-Theorie formuliert, und Marcus begann 1952 damit, diese Theorie und die Theorie des Übergangszustands so zu vereinigen, dass das Augenmerk auf den Charakter der Schwingungen im Anfangs- und im Übergangszustand gerichtet war. Das Ergebnis kennt man heute als RRKM-Theorie.<sup>[8]</sup>

Die Geschwindigkeitskonstante  $k(T)$  liefert kein detailliertes molekulares Bild einer Reaktion. Der Grund dafür liegt darin, dass der Wert von  $k(T)$ , dessen Definition aus der van't Hoffschen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  (Thermodynamik) abgeleitet wurde, ein Mittelwert aller mikroskopischen Geschwindigkeitskoeffizienten auf dem Weg von den Ausgangs- zu den Produktzuständen ist. In den  $k(T)$ -Wert können somit unterschiedliche Relativgeschwindigkeiten, gegenseitige Orientierungen, Schwingungs- und Rotationsphasen sowie Stoßparameter eingehen. Man benötigte eine neue, möglichst quantitative Beschreibung des Vorgangs der chemischen Reaktion selbst, d.h. der Aspekte, wie reagierende Moleküle sich einander annähern, kollidieren, Energie austauschen, mögli-

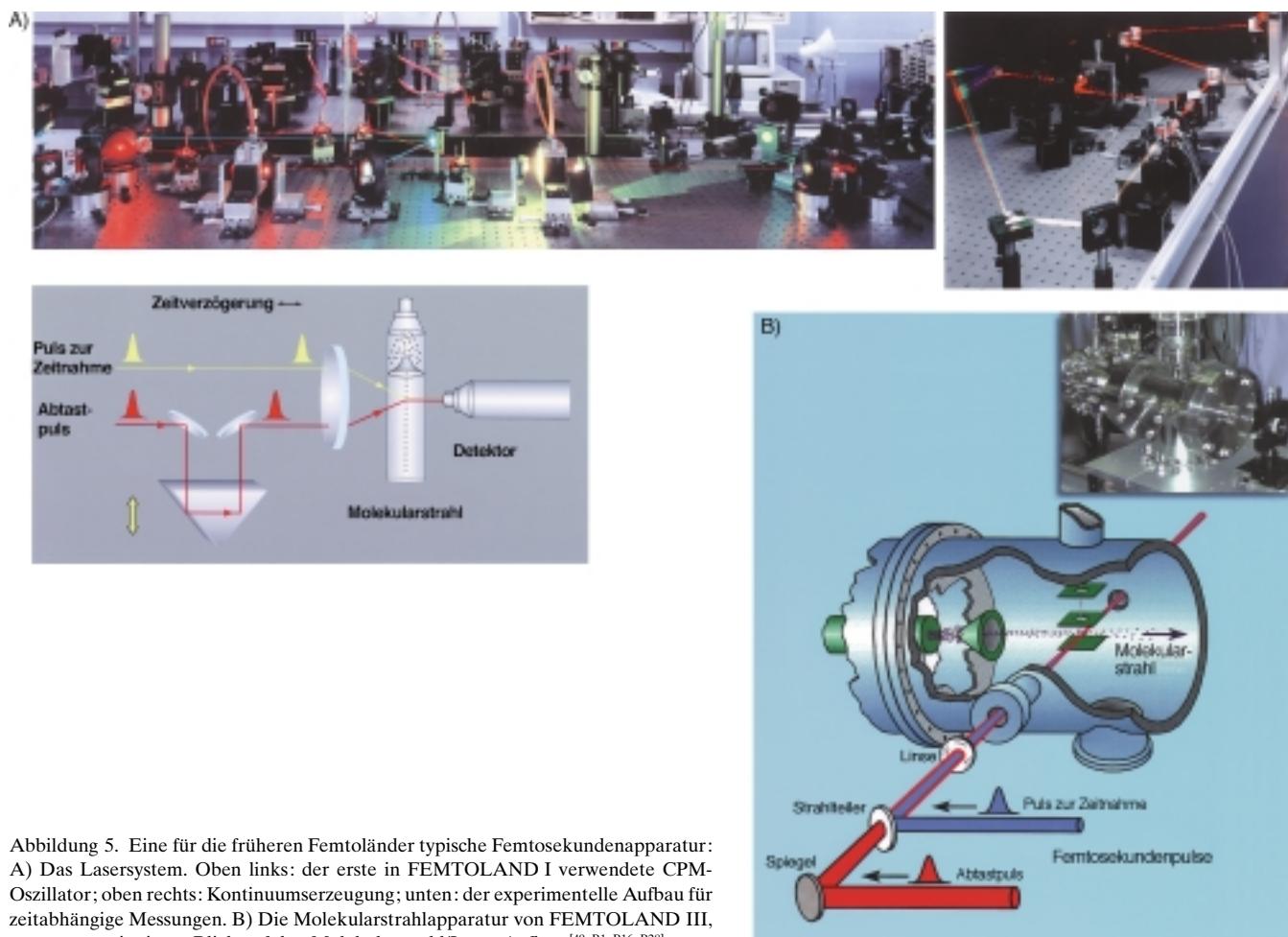


Abbildung 5. Eine für die früheren Femtoländer typische Femtosekundenapparatur: A) Das Lasersystem. Oben links: der erste in FEMTOLAND I verwendete CPM-Oszillator; oben rechts: Kontinuumserzeugung; unten: der experimentelle Aufbau für zeitabhängige Messungen. B) Die Molekularstrahlapparatur von FEMTOLAND III, zusammen mit einem Blick auf den Molekularstrahl/Laser-Aufbau.<sup>[49, B1, B16, B28]</sup>

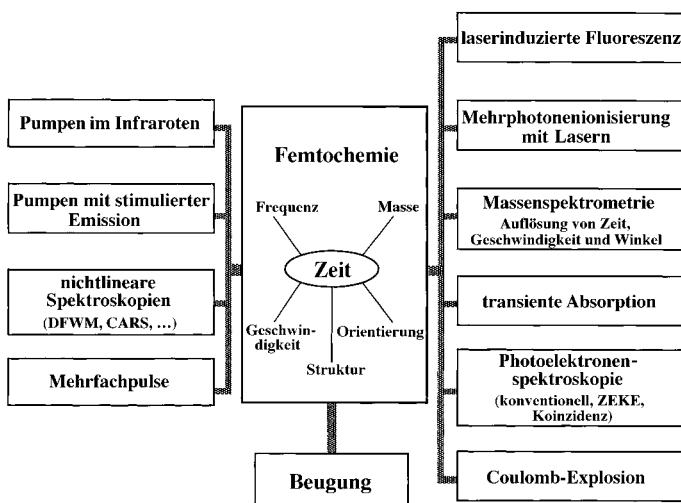


Abbildung 6. Nachweistechniken in der Femtochemie. Sowohl angeregter Zustand als auch Grundzustand wurden mit diesen Methoden detektiert. Korrelationen der Zeit mit Frequenz, Masse, Geschwindigkeit und Orientierung waren bei den Untersuchungen an komplexen Systemen wesentlich. Beugung steht für eine neue Bestrebung, die zum Nachweis von Strukturen unternommen wird (siehe Text und Abbildung 29).

cherweise Bindungen brechen und neue Bindungen knüpfen und schließlich in Produkte zerfallen. Eine solche Beschreibung ist das Ziel der molekularen Reaktionsdynamik.<sup>[9]</sup>

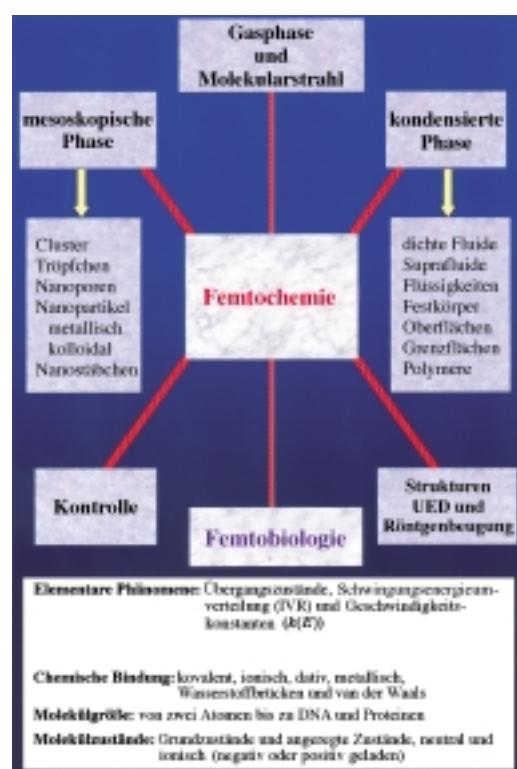


Abbildung 7. Femtochemie und ihr Anwendungsumfang.

### 2.1.2. Die Beiträge von London, Eyring und Polanyi

Eine Zeitlang war die Theorie beim Studium der mikroskopischen molekularen Reaktionsdynamik weiter als das Experiment. Theoretische Bemühungen begannen kurz nach der Veröffentlichung der quantenmechanischen Behandlung des Wasserstoffmoleküls durch Heitler und London (1927),<sup>[10a]</sup> die das Denken nicht nur bezüglich der stabilen Struktur der chemischen Bindung, sondern auch bezüglich der Wechselwirkungen, die zwischen zwei Atomen bei unterschiedlichen Abständen bestehen können, revolutionierte. Ein Jahr später (1928) präsentierte London in der Festschrift zum 60. Geburtstag Sommerfelds<sup>[10b]</sup> einen genäherten Ausdruck für die potentielle Energie eines dreiatomigen Systems wie H<sub>3</sub>, der aus den Coulomb- und Austauschenergien der „zweiatomigen“ Paare bestand. 1931 nutzten Henry Eyring und Michael Polanyi die London-Gleichung und führten eine semiempirische Berechnung der Potentialhyperfläche (PES) für die Reaktion H + H<sub>2</sub> durch, die den Weg der Kerne vom Anfangszustand des Systems hin zum Produktzustand über den kritischen Übergangszustand des aktivierten Komplexes hinweg beschrieb.<sup>[10c]</sup> Diese Pionierleistung war die Geburtsstunde der „Reaktionsdynamik“; zum ersten Mal konnte man von einer PES und den auf ihr verlaufenden Trajektorien der Dynamik – die damals oftmals in atomaren Einheiten der Zeit ausgedrückt wurden! – sprechen. Niemand aber hätte es sich in den dreißiger Jahren träumen lassen, dass es einmal möglich sein würde, die transienten Molekülstrukturen einer chemischen Reaktion zu beobachten, da die Lebensdauern solcher sich fern vom Gleichgewicht befindlicher aktivierter Komplexe im Übergangszustand zu weniger als einer Picosekunde (ps) abgeschätzt wurden.

Die Zeitskala hatte ihre Wurzeln in der Theorie, die für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten entwickelt worden war. Aufbauend auf den Arbeiten von Arrhenius und von Polanyi und Wigner (1928)<sup>[11a]</sup> formulierten 1935 Eyring<sup>[11b]</sup> und, unabhängig von ihm, Evans und Polanyi<sup>[11c]</sup> die Theorie des Übergangszustands, die einen expliziten Ausdruck für den von Arrhenius eingeführten präexponentiellen Faktor lieferte [Gl. (2)]. Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_a/kT} \quad (2)$$

Konstante und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum;  $Q$  steht für die Zustandssumme. Dem Ausdruck liegt als entscheidende Idee die Äquilibrierung der Reaktanten- und Übergangszustandspopulationen zugrunde: A + B ⇌ [TS]<sup>‡</sup> → Produkte. Daher lässt sich die Geschwindigkeitskonstante mit der Gleichgewichtskonstanten  $K^\ddagger$  für die Bildung des Übergangszustands in Beziehung setzen, und dadurch mit  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$ ; physikalisch betrachtet beschreibt  $\Delta G^\ddagger$  ( $= \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ) im Exponenten die Energiebarriere entlang der Reaktionskoordinate (durch  $\Delta H^\ddagger$ ) und den präexponentiellen Faktor, der die Veränderung der Schwingungsmoden senkrecht zur Reaktionskoordinate widerspiegelt. Durch Vergleich von Gleichung (2) mit der Arrhenius-Gleichung (1) kann der präexponentielle Faktor  $A$  bestimmt werden; die Aktivierungsenergie  $E_a$  und die Energiebarriere  $E_b$ , mit

Korrektur für die Nullpunktsenergie, sind korreliert.<sup>[8a]</sup> In der klassischen Arbeit von Kramers (1940)<sup>[11d]</sup> wurde der präexponentielle Faktor modifiziert, um den Einfluss der Reibung durch das umgebende Medium zu berücksichtigen, wobei die Theorie des Übergangszustands eine obere Grenze lieferte, und in den achtziger Jahren entwickelte Casey Hynes eine dynamische Theorie der Reibung mit dem Schwerpunkt auf Zeitskalen im Bereich des Übergangszustands und für Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel.<sup>[11f]</sup> In den fünfziger Jahren entwickelte Marcus<sup>[11e]</sup> für Elektronentransferreaktionen in Lösungen einen Ausdruck von der Art der Theorie des Übergangszustands. Hierbei wurde die Abhängigkeit von der Reorganisationsenergie des Lösungsmittels durch die Gibbs-Aktivierungsenthalpie ausgedrückt. Diese Arbeiten wurden 1992 mit dem Nobelpreis gewürdiggt.

Nach der Theorie des Übergangszustands ist die größtmögliche Reaktionsgeschwindigkeit durch den Ausdruck  $k_B T/h$  gegeben, der im Wesentlichen die „Frequenz“ für den Durchgang durch den Übergangszustand ist [siehe Gleichung (2)]. Bei Raumtemperatur beträgt dieser Wert  $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , was einer Dauer von etwa 170 fs entspricht. Molekülschwingungen dauern etwa 10–100 fs. Diese Abschätzung ist in Einklang mit dem, was man über die Geschwindigkeiten der Kerne und typische Abstandsänderungen bei einer Reaktion weiß. 1936 wurde die erste klassische Trajektorie für die Reaktion H + H<sub>2</sub> aus Hirschfelder-Eyring-Topley-Moleküldynamiksimulationen berechnet und belegte trotz Verwendung einer falschen PES, dass Femtosekunden-Zeitschritte erforderlich waren, um das Reaktionsprofil verfolgen zu können. Später ermittelten Karplus, Bunker und andere unter Verwendung realistischerer PES, dass Reaktionszeitskalen, abhängig von der speziellen Reaktion, im Pico- bis Femtosekundenbereich liegen können.<sup>[9, 26]</sup>

### 2.1.3. Der Übergangszustand und seine Definition

In einer Elementarreaktion vom Typ (3) umfasst der Weg von den Reaktanten zu den Produkten im Allgemeinen Änderungen der Kernabstände von insgesamt etwa 10 Å.



Bewegen sich die Atome mit einer Geschwindigkeit von  $10^4$ – $10^5 \text{ cm s}^{-1}$ , so erfordert der gesamte Weg von 10 Å  $10^{-12}$ – $10^{-11} \text{ s}$ . Wird der „Übergangszustand“  $[\text{ABC}]^\ddagger$  so definiert, dass er alle Konfigurationen des Komplexes ABC umfasst, deren potentielle Energie sich wesentlich von den Energien der Ausgangsprodukte A + BC oder der Endprodukte AB + C unterscheidet, dann ist der Zeitraum von 1–10 ps gerade die für seine Beobachtung verfügbare Zeitdauer. Um eine Auflösung von ungefähr 0.1 Å zu erreichen, muss das Zeitfenster für den Nachweis 10–100 fs betragen.

Die gerade gegebene Definition des Übergangszustands folgt der allgemeinen Beschreibung von Polanyi und mir,<sup>[12]</sup> die die Gesamtzahl aller Konfigurationen enthält, welche die reagierenden Teilchen auf dem Weg von den Ausgangs- zu den Endprodukten durchlaufen. Diese Beschreibung mag für diejenigen etwas weit gefasst sein, die daran gewöhnt sind, das

Symbol ≠ für den Übergangszustand mit dem Gipfel der Energiebarriere einer Reaktion zu identifizieren. Wie in Lit. [12] festgestellt wurde, benötigt man selbst dann, wenn man lediglich an den Bruttogeschwindigkeiten chemischer Reaktionen interessiert ist, Kenntnis über die Zwischenzustände, die aus reaktiven Stößen mit unterschiedlicher Stoßenergie, unterschiedlichem Winkel und unterschiedlichen Stoßparametern resultieren. Die Variationstheorie der Reaktionsgeschwindigkeiten dehnt den Bereich der relevanten Übergangszustände weiter aus, quantenmechanische Betrachtungen noch weiter, und die Beschäftigung mit der Geschwindigkeit von Reaktionen, die Produkte in ausgewählten Quantenzuständen und Winkeln ergeben, führt zu noch weiter gefassten Bedingungen. Eine Definition des Übergangszustands, die den gesamten Vorgang von Bindungsbruch und Bindungsbildung umfasst, wird sich daher wahrscheinlich als am dauerhaftesten erweisen. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn wir die Energielandschaft einer Reaktion behandeln (siehe Abschnitt 4).

Die besondere Wahl des Übergangszustands am Sattelpunkt hat natürlich ihren Ursprung in der chemischen Kinetik – der Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten –, man sollte sich aber daran erinnern, dass es sich um einen mathematischen „Einzelpunkt“ für eine Trennung handelt, die zur Definition der Geschwindigkeit einer Reaktion eingeführt wurde.<sup>[8]</sup> Selbst in thermischen Reaktionen gibt es eine hinreichend große Energieverteilung, um viele Arten von Trajektorien zu ermöglichen. Außerdem ist die Theorie des Übergangszustands keine Quantentheorie, sondern eine klassische, da sie einen deterministischen Punkt enthält. Die Unschärfebeziehung der Quantentheorie erfordert ein gewisses Maß an Delokalisierung.<sup>[8]</sup> Ferner erfordert die Theorie, wie oben bemerkt, die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den Reaktanten- und Übergangszustandspopulationen, wofür statistische Thermodynamik verwendet wird. Tatsächlich wird der Begriff des Übergangszustands unscharf verwendet, und zwar sowohl für den Quasi-Gleichgewichtszustand als auch für die molekulare Struktur am Sattelpunkt einer Reaktion. Wie von Williams, Doering und Baldwin vorgeschlagen wurde,<sup>[13a]</sup> könnte die molekulare Spezies am Sattelpunkt als Übergangsstruktur bezeichnet werden; die Bezeichnung aktivierter Komplex ist noch bildhafter.

Der Sattelpunkt definiert den Punkt maximaler Energie, der überschritten werden muss, und definiert so den exponentiellen Wahrscheinlichkeitsfaktor; die Dynamik (Kräfte und zeitliche Zustände) wird von der Form der Übergangszustandsregion bestimmt. Nimmt man an, dass das Energieprofil einer Reaktion von einer engen solchen Region bestimmt wird, dann wird die Struktur des Übergangszustands für Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen, die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den relativen Gibbs-Enthalpien von Übergangszustand und Grundzustand, wichtig. (Sie ist außerdem nützlich, um Übergangszustandsanaloga als Enzyminhibitoren und zum Übergangszustand komplementäre Strukturen als Katalysatoren zu entwerfen.<sup>[13b]</sup>) Die Lage und die Energie des Übergangszustands relativ zu denen der Reaktanten und Produkte längs des Reaktionsweges sind hier von Bedeutung. Mitte der dreißiger Jahre lieferte das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip, insbesondere für eine Reihe mit-

einander verwandter Reaktionen, Wechselbeziehungen zwischen Änderungen der Barriereföhren und Reaktionsenthalpien mit Vorhersagecharakter. Die Übergangszustände von exergonischen und endergonischen Reaktionen unterscheiden sich deutlich voneinander. Dies führte 1955 zum Hammond-Postulat, in dem für exergonische Reaktionen ein reaktantenähnlicher Übergangszustand („früher“ Übergangszustand) und für endergonische Reaktionen ein produktähnlicher Übergangszustand („später“ Übergangszustand) formuliert wird, während sich für energetisch neutrale Reaktionen ein „zentraler“ Übergangszustand ergibt.<sup>[8d]</sup> John Polanyi, der Sohn von Michael, stellte eine Reihe von Konzepten über die Beziehung zwischen Energieverteilung und Lage des Übergangszustands auf der PES auf, wobei er sich auf Moleküldynamiksimulationen und experimentelle Untersuchungen der Chemilumineszenz stützte.<sup>[14]</sup>

Wichtig ist, sich klar zu machen, dass sich Selektivität, Effizienz und Stereochemie nur dann quantitativ behandeln lassen, wenn man die Dynamik auf dem globalen Energieprofil versteht. So ändert sich das Bild einer einfachen Reaktion, bei der einige (starke) Bindungen gebrochen und geknüpft werden, wenn die Energiehyperfläche nahezu flach ist oder ein signifikanter Entropiebeitrag auftritt. Wie im Falle der Proteinfaltung ist dann in dieser Region eine Vielzahl an Übergangszuständen vorhanden.<sup>[13c]</sup> Schließlich sei unterstrichen, dass im Übergangszustand der Vorgang der Bindungsbildung und des Bindungsbruches stattfindet, während sich Reaktionszwischenstufen, deren Bindungen vollständig ausgebildet sind, in Potentialtälern, typischerweise „Tröge“ im Bereich des Übergangszustands, befinden. Entscheidend ist aber die Zeitskala. In vielen Fällen erreicht die Verweildauer in Reaktionszwischenstufen den Femtosekundenbereich, der für Strukturen des Übergangszustands charakteristisch ist, so dass die Unterschiede verwischen. Des Weiteren können die nicht an der Reaktion beteiligten Kernbewegungen auf einer realistischen mehrdimensionalen PES das System entropisch festhalten, selbst wenn das Energieprofil kein Minimum aufweist. Darüber hinaus gewährleistet die Existenz flacher Minima auf dem Energieprofil nicht, dass Trajektorien auch in sie hineinführen.

#### 2.1.4. Der Übergangszustand und sein Spektroskopieren

Eine Reihe von Techniken für einen möglichst direkten Nachweis von Übergangszuständen, speziell bei Elementarreaktionen, wurde entwickelt. Polanyis Analogon zur Spektroskopie des Übergangszustands,<sup>[14]</sup> die von spektraler Emission aus den Linienflügeln zu Untersuchungen der (Lorentz-)Stoßverbreiterung spektraler Linien, wie sie früher bereits von A. Gallagher und anderen durchgeführt worden waren, reichte, bereitete das Feld für spektroskopische, kontinuierlich arbeitende (CW-)Methoden als Nachweistechniken. (Auf diese Weise lässt sich nur ein Anteil von  $10^{-6}$  der Population des Übergangszustands detektieren.) Emissions- und Absorptionsmessungen, Streuuntersuchungen und die Photoablösung von Elektronen sind einige der neuartigen Methoden, die für eine derartige zeitintegrierende Spektroskopie eingesetzt wurden. Zu diesem Forschungsbereich haben unter anderen die Arbeitsgruppen von Jim Kinsey, Philip Brooks

und Bob Curl, Benoit Soep und Curt Wittig sowie Dan Neumark bedeutende Beiträge geleistet. Die Schlüsselidee war, wie Kinsey et al. es ausdrückten, Kurzzeitdynamik aus Langzeitexperimenten zu erhalten.<sup>[15]</sup> (Die Renaissance der Wellenpaketdynamik in der Spektroskopie, zu der Rick Heller Bahnbrechendes beigetragen hat, wird in den Abschnitten 3.4 und 3.6 näher beleuchtet werden.) Bei diesen Arten der CW-Spektroskopie liefert die Verteilung spektraler Frequenzen einen Hinweis auf die gewünschte Information über die Verteilung der Übergangszustände auf aufeinanderfolgende Konfigurationen und ihre potentiellen Energien. Eine Übersicht von Polanyi und mir über dieses Gebiet mit einer ausführlichen Darstellung der relevanten Beiträge, die man auch in Lit. [26] findet, ist 1995 erschienen.<sup>[12]</sup>

## 2.2. Die Zeitachse

Die zeitliche Auflösung in der Chemie und Biologie machte in über einem Jahrhundert wesentliche Fortschritte, wie in Abbildung 8 veranschaulicht ist.<sup>[16]</sup> Wie bereits erwähnt,

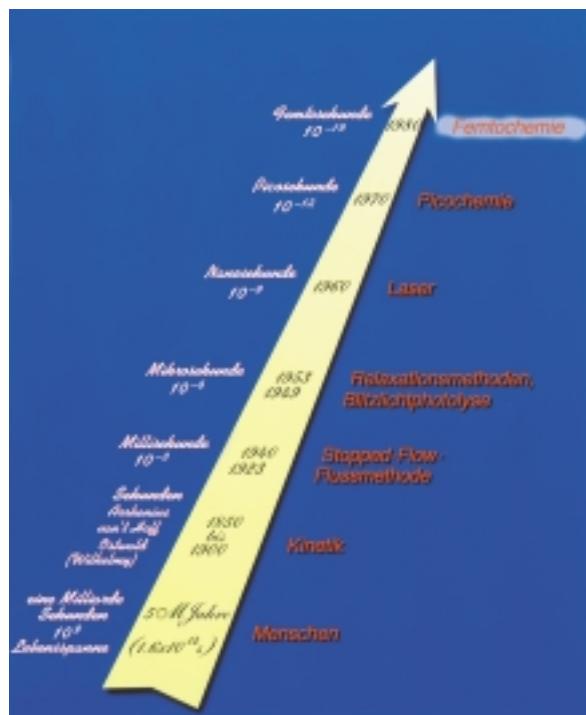


Abbildung 8. Die Zeit als Messgröße in der Chemie und Biologie mit wesentlichen Entwicklungen vor allem des letzten Jahrhunderts (vgl. Text).<sup>[16]</sup>

lieferte die Arrhenius-Gleichung (1889) für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion Informationen über die Zeitskala der Reaktionsgeschwindigkeiten, und die mikroskopische theoretische Beschreibung von Eyring und Michael Polanyi (1931) sorgte dafür, dass Chemiker Atombewegungen mit Hilfe des Konzepts des Übergangszustands und auf der Schwingungszeitskala betrachteten. Allerdings musste man sich natürlich auf das konzentrieren, was man damals messen konnte, nämlich die niedrigen Reaktionsgeschwindig-

keiten. Das systematische Studium von Reaktionsgeschwindigkeiten wurde erst ab Mitte des 19. Jahrhunderts betrieben: 1850 berichtete Ludwig Wilhelmy über die erste quantitative Geschwindigkeitsmessung; er untersuchte die Hydrolyse von Saccharose in Lösung zu Glucose und Fructose.<sup>[18a]</sup> 1901 wurde der erste Chemie-Nobelpreis an van't Hoff unter anderem für die theoretischen Ergebnisse (chemische Dynamik) verliehen, die den bedeutenden Arbeiten von Arrhenius über Reaktionsgeschwindigkeiten vorangingen. Arrhenius erhielt 1903 für seine Arbeiten zur elektrolytischen Theorie der Dissoziation ebenfalls den Nobelpreis.

Einen bedeutenden Fortschritt für Experimente in Lösung mit Sub-Sekunden-Zeitauflösung brachte 1923 die Einführung von Strömungsrohren durch H. Hartridge und F. J. W. Roughton. Zwei Reaktanten wurden in einem Strömungsrohr gemischt und die Reaktionsprodukte in unterschiedlichen Abständen vom Mischungsort analysiert. Bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit konnte man diese Abstände mit einer Auflösung von einigen zehn Millisekunden in Zeiten übersetzen. Derartige Messungen an nichtstrahlenden Prozessen stellten einen echten Fortschritt dar, wenn man bedenkt, dass im Gegensatz zur strahlenden Emission von Licht, die mit bloßem Auge zu sehen und mit Phosphoroskopen zu messen war, etwas „Unsichtbares“ nachgewiesen wurde. Danach folgte die Stopped-Flow-Methode (B. Chance, 1940), mit der die Millisekunden-Zeitskala erreicht wurde. Heute noch verwendet man dieses Verfahren für kinetische Experimente in der Biologie.

Um 1950 machte die Zeitauflösung in der Chemie einen großen Schritt nach vorn, als Manfred Eigen in Deutschland sowie R. G. W. Norrish und George Porter in England Techniken entwickelten, mit denen die Mikrosekunden-Zeitskala erreicht wurde.<sup>[17]</sup> Für diese Beiträge teilten sich Eigen, Norrish und Porter 1967 den Nobelpreis. Wenige Jahre nach dem Ende des Zweiten Weltkriegs wurde die Blitzlichtphotolyse auf dem Stand der damaligen Elektronik von Norrish und Porter entwickelt. Sie erzeugten einen intensiven Lichtblitz und generierten damit Radikale in ihrer Probe. Mit anderer Strahlung nahmen sie dann Spektren dieser Radikale auf. Es gelang ihnen, Kinetiken auf dieser Zeitskala zu messen und eine Reihe von relativ stabilen Zwischenprodukten nachzuweisen.

Schon vor Beginn des 20. Jahrhunderts wusste man, dass elektrische Funken und Kerr-Zellen-Verschlüsse Antwortzeiten bis herab zu 10 ns haben konnten. In einem genialen Experiment demonstrierten Abraham und Lemoine 1899 in Frankreich, dass die Antwortzeit des Kerr-Effekts in Kohlenstoffdisulfid unterhalb von 10 ns liegt.<sup>[18a]</sup> Inzwischen hat man sie mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu etwa 2 ps bestimmt.<sup>[18b]</sup> Abraham und Lemoine arbeiteten mit einem elektrischen Puls, der einen Funken erzeugte und gleichzeitig einen Kerr-Verschluss aktivierte. Licht des Funkens wurde über eine variable Verzögerungsstrecke kollimiert und durch die Kerr-Zelle (bestehend aus Polarisator, CS<sub>2</sub>-Zelle und Analysator) geschickt. Die Rotation des Analysators zeigte bei kurzen optischen Verzögerungen Doppelbrechung in der Zelle an. Diese verschwand bei optischen Weglängen oberhalb von einigen Metern, was eine gesamte optische/elektrische Antwortzeit von 2.5 ns ergab. Mit diesem als Meilen-

stein zu bezeichnenden Pump/Abtast-Experiment wurde 1899 die Bedeutung der Synchronisierung demonstriert. Die Zeitverzögerung wurde dabei durch Variation der optischen Weglänge eingestellt. Bloembergen hat vor kurzem eine historische Betrachtung der Erzeugung kurzer Pulse publiziert,<sup>[18b]</sup> und Shapiro hat einen Überblick über die frühen Entwicklungen herausgegeben, der mechanische, Streifen-, Funken-, stroboskopische und andere Methoden der Hochgeschwindigkeitsphotographie einschließt<sup>[18d]</sup>. In Lit. [18b, d] wurde darauf hingewiesen, dass die Blitzlichtphotolyse das obige Prinzip verwendet, wobei allerdings einer der Blitze sehr intensiv ist, um hohe Konzentrationen an freien Radikalen zu erzeugen. Darauf beruht ihre Nützlichkeit für chemische und spektroskopische Anwendungen.

Eigen entwickelte die Relaxationsmethode, die die Mikrosekunden-Zeitskala bis kurz oberhalb der Nanosekunden-Zeitskala erreichte. Nach Störung des Gleichgewichts in einer Lösung durch einen Temperatursprung, einen Drucksprung oder ein elektrisches Feld bewegt sich das System vom Gleichgewicht weg. Das ist der Zeit-Nullpunkt. Anschließend kehrt es ins Gleichgewicht zurück, die Kinetik des Systems kann verfolgt werden. (Etwa zur gleichen Zeit wurden mit der Stoßrohrmethode kinetische Untersuchungen auf ähnlichen Zeitskalen durchgeführt). Eigen nannte diese Reaktionen in seinem Nobelvortrag unmessbar schnell. Man war damals der Ansicht, dass eine derartige Zeitauflösung die beste war, mit der noch gemessen werden konnte oder die man für Messungen, die für die Chemie von Bedeutung sind, benötigte (siehe Abschnitt 4). Die Erfindung des Lasers änderte diese Ansicht.

Kurz nach der Realisierung des ersten (Rubin-)Lasers 1960 durch Maiman wurde es möglich, Riesenpulse und kurze Pulse zu erzeugen: Nanosekundenpulse durch Güteschaltung (Hellwarth, 1961) und Picosekundenpulse (De Maria et al., 1966) durch Modenkopplung (1964). Sub-Picosekundenpulse von Farbstofflasern (Schäfer und Sorokin, 1966) wurden 1974 durch Chuck Shank und Erich Ippen an den Bell Laboratories erhalten,<sup>[19a]</sup> 1987 war der 6-fs-Puls erreicht.<sup>[19d]</sup> 1991 wurde von Sibbett und seinen Kollegen die Erzeugung von Femtosekundenpulsen mit Ti:Saphir-Festkörperlasern entdeckt.<sup>[19e]</sup> Rasch wurden nun die Farbstofflaser ersetzt, und die Erzeugung von Femtosekundenpulsen wurde zu einer Standardtechnik in den Laboratorien. Der Stand der Technik, einst-mals bei 8 fs,<sup>[19f]</sup> liegt zurzeit bei ca. 4 fs (durch die Gruppe von Douwe Wiersma<sup>[19g]</sup>), was Eingang ins Guinnessbuch der Rekorde fand. Die Durchstimmbarkeit bewerkstelligt man durch Erzeugung von Weißlichtkontinua<sup>[19h]</sup> oder durch optische parametrische Verstärkung.

In den späten sechziger und in den siebziger Jahren wurde es möglich, nichtstrahlende Vorgänge mit Picosekunden-Zeitauflösung zu untersuchen, was eine größere Abweichung von dem üblichen Vorgehen bedeutete, strahlende Prozesse zu untersuchen und daraus Informationen über die nichtstrahlenden abzuleiten. Ich erinnere mich aus meiner Studienzeit an die aufregenden Berichte, die aus Peter Rentzepis' Arbeitsgruppe über photophysikalische Geschwindigkeiten der internen Konversion und über biologische Untersuchungen erschienen,<sup>[20]</sup> an die erste Picosekundenuntersuchung chemischer Reaktionen (und von Orientierungsrelaxationen) in Lösung durch Ken Eisenthal et al.,<sup>[21]</sup> an die direkte

Messung von Interkombinations(Intersystem-Crossing)-Geschwindigkeiten durch Robin Hochstrasser et al.<sup>[22]</sup> und an den neuartigen Zugang zur Messung der Schwingungsrelaxation auf der Picosekunden-Zeitskala im Molekülgrundzustand in flüssiger Phase durch Wolfgang Kaiser und seine Kollegen.<sup>[23]</sup> Die Arbeitsgruppen von Shank und Ippen haben bedeutende Beiträge zur Entwicklung der Farbstofflaser und zu ihren Anwendungen im Picosekunden- und Femtosekundenbereich geleistet.<sup>[19a, b, d]</sup> Weitere Untersuchungen zu nichtstrahlenden chemischen und biologischen Prozessen auf der Picosekunden-Zeitskala folgten, einer Zeitskala, die von G. N. Lewis als „jiffy“ bezeichnet wurde – 1 jiffy ist die Zeit, die ein Photon benötigt, um eine Strecke von 1 cm zurückzulegen (33 ps).<sup>[24]</sup>

Etwa zur selben Zeit in den sechziger Jahren begann man mit Molekularstrahluntersuchungen von Reaktionen. Obwohl ich zunächst nicht zu dieser Gruppe von Forschern gehörte, wurden Molekularstrahlen später Teil unserer Arbeiten in der Femtochemie. Molekülstöße ereignen sich auf einer Zeitskala, die kürzer als eine Picosekunde ist, so dass Echtzeituntersuchungen damals nicht möglich waren. Gekreuzte Molekularstrahlen und Chemilumineszenzmethoden lieferten neue Zugänge zur Untersuchung der Dynamik einzelner Stöße, wobei die Resultate des Stoßereignisses, die Reaktionsprodukte, analysiert wurden. Die Beiträge von Dudley Hershbach, Yuan Lee und John Polanyi auf diesem Gebiet<sup>[14, 25a]</sup> wurden 1986 mit dem Nobelpreis gewürdig. Aus den Zustands- und Winkelverteilungen der Produkte wurden Informationen über die Stoßdynamik abgeleitet und mit theoretischen Berechnungen der PES und Moleküldynamik-simulationen verglichen. Ziel war es, zu selbstkonsistenten Resultaten zu kommen und eine Abschätzung für die Lebensdauer des Stoßkomplexes zu erhalten. Laserstudien unter Einsatz von Molekularstrahlen erlaubten es, die Dynamik über eine sorgfältige Analyse der Verteilung der inneren Energie der Produkte (Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade) sowie ihrer Ausrichtung im stationären Zustand und ihrer Orientierung abzutasten. Die Beiträge zu diesem bedeutenden Forschungsgebiet sind in einem Artikel von Dick Zare und Dick Bernstein<sup>[25b]</sup> und in einem Buch von Raphy Levine und Bernstein<sup>[9]</sup> zusammengefasst. Einen Überblick über die Verbindung von Femtochemie mit diesen anderen Arbeitsbereichen (auf dem Stand von 1988) findet man in einer Übersicht von mir und Bernstein.<sup>[26]</sup>

### 3. Femtochemie: die Entwicklung des Gebietes

In diesem Abschnitt soll die Entwicklung des Gebietes beleuchtet werden, und zwar von den Anfangsjahren des Studiums der Kohärenzeigenschaften über die Geburt der Femtochemie bis zur explosionsartigen Entwicklung der Forschungsaktivitäten oder, wie es in Lit. [5a] ausgedrückt ist, „...the revolution in chemistry and adjacent sciences.“ Auf dem Weg dorthin mussten begriffliche und experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden. Viele Mitglieder unserer Arbeitsgruppe am Caltech haben die erfolgreiche Entwicklung möglich gemacht. Ihre Beiträge zu den frühen Stadien der Entwicklung sind in einer Übersicht, die im

*Journal of Physical Chemistry* veröffentlicht wurde, benannt.<sup>[B14]</sup> Hier wird explizit auf die in den Abbildungen diskutierten Arbeiten verwiesen.

### 3.1. Die frühen Jahre der Kohärenzuntersuchungen

Als ich 1969, neun Jahre nach Erfindung des ersten Lasers, als Doktorand in den USA ankam, hatte ich keine Ahnung, wozu Laser gut waren. Als ich 1976 zum Assistenzprofessor am Caltech ernannt wurde, dachte ich nicht im Traum an eine Femtosekunden-Zeitauflösung. Aber ich hatte die Idee, die Kohärenz als ein neues Konzept in der intra- und intermolekularen Dynamik zu erforschen. Dies erwies sich als höchst wichtig und fruchtbar.

#### 3.1.1. Neue Techniken für das Studium von Molekülen

Das Angebot vom Caltech schloss Erstausstattungsmittel in Höhe von 50 000 \$ für die Grundausstattung (15 000 \$ waren für Werkstattaufträge vorgesehen), ein leeres Labor, das aus zwei Räumen bestand, und ein daneben liegendes Büro ein. Einige Monate, bevor ich im Mai 1976 ans Caltech ging, fasste ich den Entschluss, nicht mit der Art von Picosekundenforschung weiterzumachen, die ich während meiner Postdoktorandenzeit in Berkeley durchgeführt hatte. Stattdessen konzentrierten sich die anfänglichen Arbeiten auf zwei Richtungen: erstens das Studium der Kohärenz in fehlgeordneten Festkörpern und zweitens die Entwicklung eines neuen Laserprojekts zur Untersuchung von Phänomenen der (optischen) Kohärenz. Vor dem endgültigen Umzug kam ich einige Male von Berkeley aus angereist, um die experimentelle Ausstattung zu kaufen und die Ausstattung der Laboratorien mit Strom, Wasser, Gasen usw. zu planen. Ich fühlte mich wie ein in der Wüste Zurückgelassener, der diese fruchtbar machen sollte. Wir gaben einen beträchtlichen Teil der 50 000 \$ dafür aus, die Apparatur zur optischen Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR) aufzubauen, mit der wir fehlgeordnete Festkörper untersuchen wollten. Meine Erfahrungen an der Pennsylvania State University bei Professor Robin Hochstrasser und in Berkeley bei Professor Charles Harris sollten mit diesen Experimenten zu einem Höhepunkt führen. Die Schlüsselfragen, die mir im Kopf umgingen, waren: Wie wandert die Energie in einem Kristall, der systematisch fehlgeordnet ist? Kohärent, inkohärent oder teilweise kohärent? Gibt es einen Zusammenhang zwischen Spinkohärenz und optischer Kohärenz?

Während die ODMR-Apparatur fertiggestellt wurde, dachte ich intensiv über neue Lasertechniken nach, mit denen man die Kohärenz optischer Übergänge (die „optische Kohärenz“) nachweisen konnte. Intuitiv fühlte ich, dass dieses Forschungsgebiet sehr vielversprechend war, und hatte mehrere Aspekte im Kopf, die in meinem Forschungsplan für das Caltech ausformuliert waren. Wir entwarfen Laserexperimente, die auf eben die Aspekte zielten, die im Forschungsplan beschrieben waren. Erstens hatte es sich in den Arbeiten, die ich zusammen mit Charles Harris und auch allein während meiner Zeit in Berkeley veröffentlicht hatte, beim Nachweis der Kohärenz um die des Spins (Triplet-Excitonen) gehan-

delt, und ich war der Ansicht, dass wir die optische Kohärenz direkt nachweisen sollten, d.h. die Kohärenz zwischen elektronisch angeregtem Zustand und Grundzustand, nicht die zwischen zwei Spinzuständen desselben elektronischen Zustands (Abbildung 9). Zweitens glaubte ich nicht, dass die

#### kohärente Transienten – Phasensteuerung

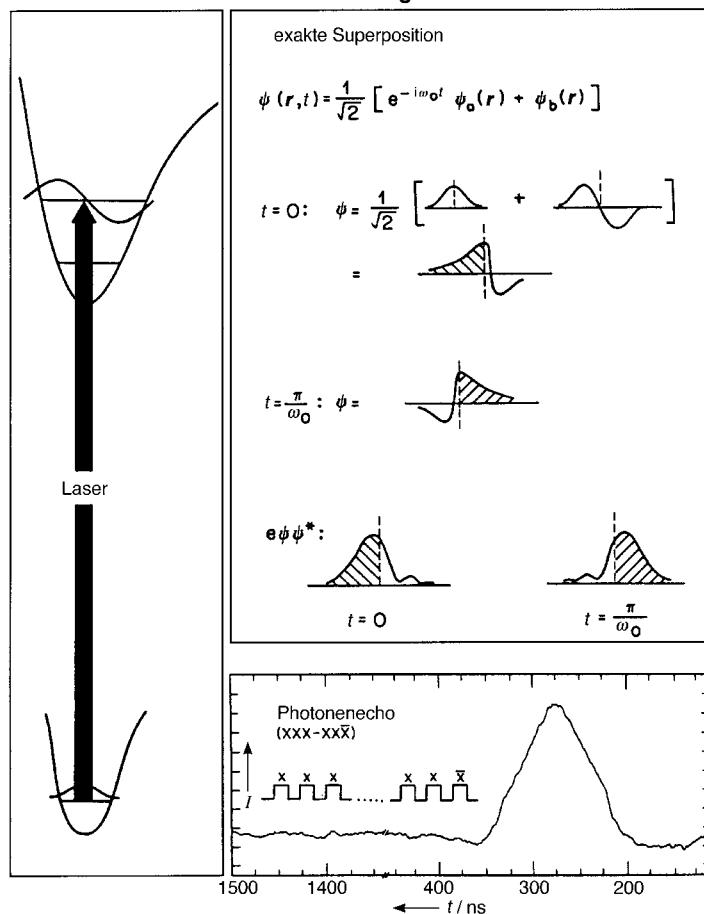


Abbildung 9. Molekulare Kohärenz und ihr Verlust. Kohärente Transienten aus der Superposition von Zuständen und Steuerung der Pulsphase (x oder  $\bar{x}$ ) in Multipulseperimenten, dem optischen Analogon der NMR-Spektroskopie: Das Photonecho von Iodgas (unten rechts) wurde an der spontanen Emission unter Verwendung der beschriebenen Pulssequenz beobachtet.<sup>[50, B9, B13, B22, B23]</sup>

Zeitskala der Spinkohärenz mit der der optischen Kohärenz identisch war. Später schrieb ich einen Artikel über dieses Thema, der 1979 im *Journal of Chemical Physics* unter dem Titel „Are the homogeneous linewidths of spin resonance and optical transitions related?“ veröffentlicht wurde.

Ich war davon überzeugt, dass nahezu alle optischen Übergänge in Festkörpern inhomogen verbreitert waren, d.h., dass die Linienbreiten nicht die wirkliche Dynamik eines homogenen Ensembles wiedergaben, sondern aus der Überlappung von Sub-Ensembles resultierten. Das war der Hauptpunkt in meinem Forschungsplan für das Caltech. Wenn sich die neue Serie von Laserexperimenten am Caltech als erfolgreich erwies, sollten wir in der Lage sein, Antworten auf diese (für mich) wichtigen Fragen zu finden. Allerdings reichten die verbliebenen finanziellen Mittel nicht aus, unseren Traum von den neuen Experimenten zu verwirklichen.

chen. Zum Glück war man bei Spectra Physics, einer Firma, die 1961 gegründet wurde und heute ein riesiges Laserunternehmen ist, stolz auf ein neu entwickeltes Produkt, einen der ersten Einzelmoden-Farbstofflaser, den sie gebaut hatten, und daran interessiert, mit unserer Hilfe dessen Nützlichkeit zu demonstrieren. Am Caltech besaßen wir den Argon-Ionen-Pumplaser aus dem Laboratorium von Wilse Robinson und fügten den Farbstofflaser von Spectra Physics hinzu. Wir dachten daran, ihn zu kaufen, falls die Experimente erfolgreich waren. David Evans von Spectra Physics war uns beim Erreichen dieses Ziels sehr behilflich. Jetzt fehlten noch der Tieftemperaturkryostat und die Elektronik. Wir konnten uns keinen richtigen Metallkryostaten leisten, so dass wir ein Dewar-Gefäß aus Glas speziell anfertigen ließen, das bis auf 1.8 K gekühlt werden konnte. Den größten Teil der Elektronik bekamen wir für mehrere Monate geliehen. Zur Erzeugung der Laserpulse verwendeten wir Schaltungen, die am JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics) und bei IBM entwickelt worden waren. Die Arbeiten der Gruppe von Dick Brewer bei IBM hatten unser Interesse an der Verwendung elektro-optischer Schaltungen geweckt.

Es gelang uns, den Laser entsprechend seiner Spezifikation zu betreiben, und wir begannen mit den ersten Experimenten an Phenazinkristallen. Phenazin weist einzigartige Eigenschaften auf, die ich in Robin Hochstrassers Laboratorium kennengelernt hatte. Während meiner Zeit in Berkeley publizierte ich eine Arbeit über die Kohärenzeigenschaften mehrdimensionaler Systeme. Dabei verwendete ich Phenazin als experimentelles Prototypsystem. Unsere erste Laser-Transiente am Caltech war wunderschön. Leider stammte sie von der Elektronik und nicht vom Kristall, aber das bemerkten wir bald. Wir beschlossen, dieses spezielle System eine Zeitlang aufzugeben, und versuchten es mit einem mit Pentacen verunreinigten Terphenyl-Wirkkristall. Außerdem beschlossen wir, Gase zu untersuchen, und so kamen wir zu einigen Erfolgen.

Mit dem theoretischen Wissen, das ich mir bei der Behandlung von Kohärenzeffekten, die die Beherrschung des Dichtematrixformalismus und seiner Manipulation in Koordinatensystemen erfordert, erworben hatte, kam mir eine neue Idee: Wir sollten in der Lage sein, Kohärenz über die inkohärente Emission bei optischen Frequenzen nachzuweisen. Aus vielen Diskussionen mit Alex Pines und Charles Harris in Berkeley kannte ich die Leistungsfähigkeit des „Addierens“ von Pulsen in NMR- und ESR-Spektroskopie. Diese Idee war erfolgreich: Es gelang uns mit drei optischen Pulsen, das Photonenecho an spontaner Emission zu beobachten (Abbildung 9). Nur wenige Monate nach meiner Ankunft im Mai 1976 publizierten wir unsere erste wissenschaftliche Arbeit vom Caltech aus. Durch diesen Erfolg erhielten wir Vertrauen in die Vorgehensweise und in unser Verständnis von den Prinzipien der Kohärenz und der Methode, sie in molekularen Systemen nachzuweisen. Wir verwendeten die Methode mit Erfolg bei größeren Systemen, erlebten allerdings auch einige Enttäuschungen. Es schlossen sich Arbeiten zur Untersuchung von Gasen und Festkörpern sowie mit einer (aus Glas) selbstgebauten effusiven Molekularstrahlquelle an. Die kleine Arbeitsgruppe unseres Laboratoriums für optische Kohärenz wurde produktiv, und wir

durchlebten eine aufregende Zeit. Unsere Arbeitsgruppe und die von Douwe Wiersma in den Niederlanden waren damals die auf diesen Forschungsgebieten aktivsten.

Inzwischen begannen die Arbeiten zur Fehlordnung in Festkörpern, interessante Ergebnisse zu liefern. Zu unserer Überraschung beobachteten wir eine ungewöhnliche Änderung im Ausmaß des Energietransfers in Abhängigkeit von der Konzentration. Wir publizierten diese Resultate als Beweis für die Anderson-Lokalisierung, ein heißes Thema in den siebziger Jahren. Es folgten detaillierte Untersuchungen an mehreren Systemen, und ich schrieb meinen ersten Forschungsantrag an die National Science Foundation (NSF). Das Vorhaben wurde bewilligt! Der damalige Programmdirektor bei der NSF, Fred Stafford, unterstützte das Projekt. Von da an bis zum heutigen Tag haben wir Fördermittel durch die Division of Materials Research erhalten; auch die Chemistry Division der NSF fördert unsere Forschungsvorhaben. Die Kenntnis über den Energietransfer war auch in einem anderen Bereich hilfreich. Terry Cole, Gastwissenschaftler am Caltech, und ich begannen mit Arbeiten zu Lumineszenz-Solarkonzentratoren (LSCs), bei denen der Energietransfer zwischen Farbstoffmolekülen das Schlüsselprinzip ist. Auch diese Idee war erfolgreich. Fördermittel kamen von SERI und ARCO. Die Arbeiten an den LSCs führten schließlich zu einem Patent (gemeinsam mit Sam Batchelder, gewährt 1980) und zu mehreren Publikationen. Meine Forschungsgruppe wuchs sehr schnell.

Nach 18 Monaten am Caltech erfuhr ich zu meiner Freude, dass meine Kollegen planten, mich für eine Dauerstelle in Betracht zu ziehen. Diese erhielt ich wenige Monate später, zwei Jahre nach meiner Ankunft am Institut. Ich wusste das zu würdigen und freute mich sehr. Wir setzten unsere Forschungsarbeiten in vier Bereichen fort: optische Kohärenz und ihr Zerfall, Fehlordnung in Festkörpern, Picosekunden-Spektroskopie und LSCs. Einige Kollegen in meinem eigenen Fachbereich waren nicht besonders angetan von diesem „Kohärenz- und Kohärenzzerfall-Zeug“ – sie waren der Meinung, das habe keinerlei chemische Relevanz. Viele andere Chemiker waren sich auch nicht sicher, was das alles sollte. So sagte einmal ein bekannter Chemiker öffentlich während einer Tagung, an der ich teilnahm, dass Kohärenz und Kohärenzzerfall nichts mit Chemie zu tun hätten. Die Physiker dagegen luden mich zu zahlreichen Tagungen ein, darunter auch eine, auf der der Nobelpreisträger Willis Lamb mich zu einem gemeinsamen Abendessen bat, um über die Forschungsarbeiten meiner Gruppe zu diskutieren. Das war eine ganz besondere Erfahrung.

Die erwähnten Zweifel überzeugten mich nicht, und meine Zuversicht half uns, unseren Weg weiter zu verfolgen. Das Konzept der Kohärenz erwies sich als grundlegend für die Femtochemie. Heute wird allgemein anerkannt, dass Kohärenz ein Schlüsselprozess für die Detektion und Steuerung molekularer Dynamik ist. Wegen des Erfolges, den wir mit der Beobachtung und Untersuchung von Kohärenz in unterschiedlichen Systemen hatten, schrieb ich einen Beitrag für die *Accounts of Chemical Research*, der 1980 unter dem Titel „Optical Molecular Dephasing—Principles of and Probing by Coherent Laser Spectroscopy“ erschien. Ich war der Meinung, dass wir nach Meisterung der Nanosekunden-Zeitskala

zur Picosekunden-Zeitskala übergehen sollten; wir wollten aber nicht die Erfahrungen wiederholen, die wir in Berkeley mit Glaslasern gemacht hatten. Zum Glück wurde 1974 über den Aufbau des ersten Sub-Picosekunden-Farbstofflasers berichtet, und wir beschlossen, einen solchen für die Untersuchung der Kohärenzphänomene, jetzt aber auf einer kürzeren Zeitskala, aufzubauen.

### 3.1.2. Das optische Analogon der NMR-Spektroskopie: Phasenkontrolle

Aus den Untersuchungen optischer Transienten lernten wir, dass es möglich ist, Kohärenz in Gasen und Festkörpern direkt in Echtzeit nachzuweisen, und dass ein inkohärenter Zerfallsprozess (z.B. Fluoreszenz) verwendet werden kann, um die Kohärenzen zu verfolgen, sofern die Laserpulse in der Lage sind, kohärente Superpositionszustände zu bilden. Für zwei an einem Übergang beteiligte Zustände  $\psi_a, \psi_b$  lässt sich der kohärente Zustand gemäß Gleichung (4) beschreiben. Hierbei enthalten die Koeffizienten  $a(t)$  und  $b(t)$  die bekannten quantenmechanischen Phasenfaktoren  $\exp(-iE_a t/\hbar)$  bzw.  $\exp(-iE_b t/\hbar)$  (siehe Abbildung 9).

$$\Psi_{\text{kohärent}}(t) = a(t)\psi_a + b(t)\psi_b \quad (4)$$

Mit Hilfe von Pulssequenzen konnten wir direkt das Verhalten der Ensemble-gemittelten Koeffizienten von  $\Psi\Psi^*$ ,  $\langle a(t)b^*(t) \rangle$ , verfolgen, die Informationen über die Dauer des Kohärenzzerfalls (optische  $T_2$ -Zeit) enthalten. Es handelt sich dabei um die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix  $\rho_{ab}$ . Der Term  $\langle a(t)a^*(t) \rangle$  ist die Besetzung des Zustands  $\psi_a$  und entspricht dem Dichtematrix-Diagonalelement  $\rho_{aa}$ ;  $\langle a(t)a^*(t) \rangle$  zerfällt mit der optischen  $T_1$ -Zeit. Wir waren daher in der Lage, die Leistungsfähigkeit der optischen Analoga der NMR-Pulstechniken beim Gewinnen von Informationen über Kohärenz und den Ursprung des Zerfalls optischer Kohärenz in für die chemische Dynamik interessanten molekularen Systemen zu demonstrieren. Dieser Fortschritt änderte die Denkweise vieler, indem man erkannte, dass es unmöglich war,  $T_1$  und  $T_2$  aus der Linienbreite inhomogener Übergänge abzuleiten.

Ein Aspekt dieser Arbeiten, der uns später beim Studium der molekularen Reaktionsdynamik half, war, dass wir die Bedeutung der Pulsphase (Form) bei der Untersuchung der Kohärenz erkannten. Mit akusto-optischen Modulationstechniken, die wir vorher entwickelt hatten, wurde es möglich, optische Pulssequenzen mit wohldefinierten Phasenbeziehungen herzustellen. Diese Entwicklung führte uns in das Gebiet selektiver und vorgeschriebener Pulssequenzen, die dann verwendet werden konnten, um Kohärenzen zu verstärken oder zu unterdrücken – das optische Analogon der Multipuls-NMR-Spektroskopie. Wir veröffentlichten einige Arbeiten über die Phasensteuerung und dehnten die Anwendungen auch auf die Photonenkopplung aus. Wir waren begierig darauf, diese Techniken auf den Picosekunden-Zeitbereich auszudehnen, um Festkörper zu untersuchen. Aber aus einer Reihe von Gründen wurde unsere Aufmerksamkeit auf die Gasphasendynamik gelenkt.

Zu dieser Zeit schränkten wir unsere Forschung auf zwei Hauptgebiete ein. (Dick Bernstein, der zum Visiting Committee für unseren Fachbereich gehörte, deutete an, dass ich zu viel auf zu vielen Gebieten täte!) Die Arbeiten zur Fehlordnung und zu den LSCs wurden allmählich abgeschlossen. Ähnliches galt für die Picosekundenspektroskopie der Rotationsdiffusion und den Energietransfer in Flüssigkeiten. Ich hatte das Gefühl, dass das letzte Forschungsgebiet von zu vielen Wissenschaftlern besetzt war – etwas, was ich nicht schätze, wenn ich mich in ein neues Gebiet wage. Außerdem war ich von den exponentiellen (oder nahezu exponentiellen) Abfällen bei unseren Messungen und dem Mangel an molekularer Information nicht sonderlich begeistert. Wir begannen, den Schwerpunkt unserer Forschung auf zwei Themen zu legen: 1. Untersuchungen der Kohärenz und Dynamik isolierter Moleküle in Überschall-Molekularstrahlen, 2. Weiterentwicklung des optischen Analogons der NMR-Spektroskopie. Die Tieftemperatur-Apparatur wurde zur Untersuchung des Kohärenzzerfalls und der Polarisierung hochgradig schwingungsangeregter Moleküle im Grundzustand verwendet. Kohärenz in der chemischen Dynamik besetzte allmählich mein Denken, und ich machte einen Abstecher bei den Anwendungen, der sich als bedeutsam erweisen sollte.

### 3.2. Die Vereinigung mit der Molekularstrahltechnik

Der von den Bell Laboratories stammende Aufbau des Farbstofflasers (passive Modenkopplung, CW-Betrieb und cavity dumping) war für unsere Anwendungen zu einschränkend. Obwohl wir einige Untersuchungen in kondensierter Phase mit einer Auflösung von 0.6 ps veröffentlicht hatten, beschlossen wir, auf ein neues System zu wechseln. Der synchron gepumpte modengekoppelte (CW-)Farbstofflaser gestattete Durchstimmbarkeit und auch die Anwendung von Detektionstechniken mit Photonenzählung. Die Leistungsfähigkeit der Einzelphotonenzählung wurde offensichtlich. Ein neues Lasersystem, ein synchron gepumpter Farbstofflaser mit cavity dumper, wurde für die Untersuchungen zur molekularen Dynamik in der Gasphase konstruiert, jetzt aber mit all der Expertise, die wir beim Aufbau des ersten Systems gewonnen hatten, welches bei den Untersuchungen in kondensierter Phase und zum Nachweis der Torsionssteifigkeit von DNA verwendet worden war.

Angespornt durch die Arbeiten zur Kohärenz und weil nun Picosekundenpulse erzeugt werden konnten, dachte ich über die Untersuchung eines interessanten Problems nach, das sich auf die Frage des Zusammenhangs von intra- und intermolekularem Kohärenzzerfall bezog. Im Unterschied zu zweiatomigen gibt es in isolierten, großen Molekülen sogenannte Wärmebad-Moden, die eine Energiesenke sein können. Es kam die Frage auf: Könnten diese Badmoden für einen Zerfall der Kohärenz des optisch angeregten Anfangszustands sorgen, gerade so wie Kristallphononen (oder Stöße in Gasen) dies tun? Dieses Problem wurzelte zum Teil in der Frage der Zustandspräparation, die ich im Zusammenhang mit der Beschreibung strahlungloser Übergänge durch die Arbeiten von Joshua Jortner, Wilse Robinson und anderen

kannte. Es gab von theoretischer Seite eine hohe Aktivität bei der Untersuchung des Kohärenzzerfalls, aber ich war der Meinung, dass es sich dabei um die Erweiterung von Standardmethoden handelte, die keine Überraschungen zuließen. Wir beschlossen, eine neue Richtung mit Untersuchungen zur Kohärenz in Überschall-Molekularstrahlen einzuschlagen.

Im Mai 1980 kam Rick Smalley ans Caltech und hielt einen Vortrag mit dem Titel „Vibrational Relaxation in Jet-Cooled Polyatomics“. Er sprach über seine Aufsehen erregenden Arbeiten zum Naphthalinspektrum. Aus der Linienbreite im Anregungsspektrum schloss er auf die „Relaxationszeit“. Zu der Zeit zeigten die Arbeiten von Don Levy, Lennard Wharton und Smalley über CW- (oder Nanosekunden-) Laseranregung von Molekülen in Überschalldüsenstrahlen neue Wege zur Spektroskopie von Molekülen und Van-der-Waals-Komplexen auf. Weil ich von der Idee der Kohärenz besessen war, gewann ich während dieses Vortrags die Überzeugung, dass der richtige Weg zur Untersuchung der homogenen Dynamik nicht der über die scheinbare Linienbreite, sondern der der Verwendung kohärenter Lasertechniken war. Hierzu stachelte mich auch die Notwendigkeit an, die Geschwindigkeiten der Umverteilung der Schwingungsenergie (Energieumverteilung) direkt zu messen. Wir wurden durch Charlie Parmenter bestärkt, der über eine chemische Zeitmessmethode berichtete, die Stöße als „Uhr“ verwendete, um die Geschwindigkeit der Energieumverteilung abzuleiten. Die erste „echte“ Überschall-Molekularstrahlapparatur war riesig. Wir wussten nicht viel über diese Art von Technik, aber in vergleichsweise kurzer Zeit war die Apparatur geplant und aus dem Nichts aufgebaut, was den Anstrengungen eines Doktoranden zu verdanken ist, der dabei Unmengen an Kaffee konsumiert haben muss. Die Molekularstrahlapparatur und das Picosekundensystem wurden zusammengefügt, wozu noch die nichttriviale Hinzunahme eines Spektrometers kam, um die Fluoreszenz in der Zeit- und der Frequenzdomäne aufzulösen. Dies war entscheidend für die folgenden Arbeiten.

### 3.2.1. Die Entdeckung bei Anthracen: ein Paradigmenwechsel

Zunächst war es unser Ziel, die Geschwindigkeit der intramolekularen Schwingungsenergie-Umverteilung (IVR-Geschwindigkeit) direkt zu messen. Wir erwarteten ein Absinken der Besetzung des ursprünglichen angeregten Schwingungszustands in Abhängigkeit von der Zeit (exponentieller Abfall) sowie möglicherweise einen Besetzungsanstieg des Zustands nach der Energieumverteilung und eine direkte  $T_1$ -Abhängigkeit. Was wir bei diesen großen Systemen beobachteten, stand im Gegensatz zu dem, was man gemeinhin kannte, und war unerwartet.

Die Besetzung während des IVR-Prozesses oszillierte kohärent mit wohldefinierten Periodendauern und Phasen hin und her (Abbildung 10). Wir waren sehr aufgeregt, weil die Ergebnisse die Bedeutung der Kohärenz für ein komplexes molekulares System mit vielen Freiheitsgraden, jetzt isoliert in einem Molekularstrahl, in idealer Weise offenbarten. Mir war klar, dass dies Aufmerksamkeit und Skepsis hervorrufen würde. Wir mussten gründlich in der experimentellen Überprüfung unserer Beobachtungen sein, und drei von uns gingen ins Labor, um nachzusehen, wie robust die Ergebnisse waren. Wir veröffentlichten eine Kurzmitteilung im *Journal of Chemical Physics* (1981). Es hatte schon früher Versuche von einer anderen Arbeitsgruppe gegeben, einen solchen „Quantenkohärenzeffekt“ in großen Molekülen nachzuweisen, den Ergebnissen hatte aber ein Artefakt zugrunde gelegen. Einige enge Fachkollegen waren skeptisch gegenüber unserer Beobachtung, und die Theoretiker argumentierten, dass das Molekül zu groß sei, um solche Quantenkohärenzeffekte in Schwingungszuständen nachzuweisen zu können. Außerdem argumentierte man, dass Rotationseffekte eine solche Beobachtung verwischen sollten.

Der ersten Publikation folgten einige weitere; der Effekt wurde mit besserer Zeitauflösung noch deutlicher. Physiker begrüßten die Ergebnisse. Wir veröffentlichten in *Physics Review Letters* eine Arbeit über das Wesen nichtchaotischer Bewegung in isolierten Systemen, und Nico Bloembergen und

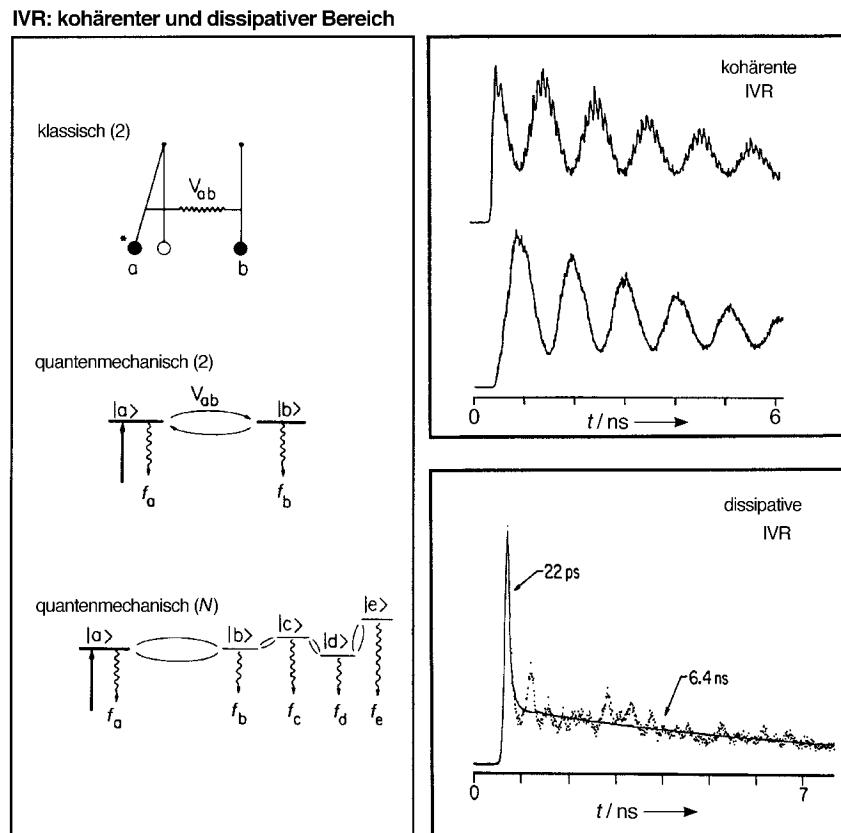


Abbildung 10. Dynamik der IVR mit ihren kohärenten, eingeschränkten und dissipativen Bereichen. Man beachte das exakte oszillierende Phasenverhalten (in Phase und außer Phase) zwischen den Schwingungszuständen des Systems (Anthracen im Molekularstrahl). Die Theorie für das klassische und das quantenmechanische Bild (links) ist in der Literatur ausführlich diskutiert worden.<sup>[51, B20, B21]</sup>

ich schrieben 1984 eine Übersicht über die Bedeutung dieses Effekts für eine laserselektive Chemie.<sup>[B21]</sup> Wir und andere Arbeitsgruppen zeigten später, dass dieses Phänomen in großen Molekülen vorherrscht. Wie so oft in der Wissenschaft, war, nachdem die Tatsachen vorlagen und im Rückblick, das Phänomen klar und wurde bald akzeptiert; für einige wurde es sogar offensichtlich. Wenn man zurückschaut, so lässt sich diese unerwartete Beobachtung als ein *Paradigmenwechsel* von entscheidender Bedeutung bezeichnen. Dafür gibt es eine Reihe von Gründen:

- 1) Erstmals wurde der „Quantenkohärenzeffekt“ bei isolierten, komplexen chemischen Systemen und nur zwischen ausgewählten Schwingungszuständen eindeutig nachgewiesen. Mit anderen Worten: wir konnten aus der erwarteten chaotischen Bewegung im Phasenraum der Schwingungen und Rotationen heraus trotz der Vielzahl an Schwingungsfreiheitsgraden (in den elektronischen Zuständen  $S_0$  und  $S_1$ ) eine geordnete und kohärente Bewegung sehen. Dieser Aspekt wurde nur von wenigen Theoretikern gewürdigt. Tatsächlich konzipierten Stuart Rice und ich einmal einen Artikel zu diesem Thema mit der Absicht, die Dinge klar zu stellen. Zu dieser Zeit schrieben Forscher auf dem Gebiet der hochauflösenden Spektroskopie komplexe Spektren chaotischen molekularen Schwingungsbewegungen zu. Stuart und ich waren der Meinung, dass spektrale Komplexität nicht unbedingt Chaos bedeuten müsse; das Anthracenexperiment war dabei eine deutliche Demonstration in Echtzeit.
- 2) Das Experiment belegte, dass der Grund dafür, dass Kohärenz in komplexen Systemen nicht schon vorher nachgewiesen worden war, nicht darin lag, dass es keine gab, sondern darin, dass man nicht in der Lage gewesen war, eine geeignete Nachweistechnik zu ersinnen. Detektiert man die Gesamtabsorption oder die Gesamtemission von Molekülen (bei allen Wellenlängen), ergibt sich kein selektives Fenster für die Dynamik, so dass Kohärenz nicht nachgewiesen werden kann. Dieses war der Schlüssel zum Erfolg beim Anthracenexperiment, bei dem sowohl die Zeit als auch die Wellenlänge aufgelöst und in Beziehung zueinander gebracht wurden. Für alle nachfolgenden Arbeiten zur Wellenpaketdynamik, zur Kernbewegung in chemischen Reaktionen und zur Femtochemie war dieses Konzept des „Nachweisens durch ein Fenster“ wesentlich. Das Konzept wurde durch die Auflösung der Phaseneigenschaften weiter erhellt. Bei Verwendung zweier unterschiedlicher Nachweiswellenlängen fanden wir, dass die jeweiligen Quantenoszillationen zwar identische Periodendauern aufwiesen, aber eine Phasenverschiebung von genau  $180^\circ$  zueinander hatten (d.h., sie waren außer Phase, siehe Abbildung 10). Die beiden aufgelösten Wellenlängen gehörten zum Einen zur Emission aus dem Anfangsschwingungszustand und zum Anderen zur Emission aus dem Schwingungszustand, der durch IVR populiert wird. Arbeitete man also mit „Gesamtdetektion“, so summieren sich die phasenrichtigen Oszillationen mit denen außer Phase und löschen einander aus; Kohärenz wäre unentdeckt geblieben.
- 3) Die Beobachtung phasenkohärenter Dynamik lieferte uns eine neue Dimension. Die Phasenverschiebung zeigt im

Gegensatz zu den üblichen Quantenschwebungen einen wirklichen Besetzungstransfer an, und durch Analyse der Phasen konnten wir das Wesen der IVR verstehen: „Konzertierte“ IVR läuft gleichzeitig in alle Zustände, während bei einer „nichtkonzertierten“ IVR die Schwingungsenergie sequentiell umverteilt wird. Außerdem gelang es uns, die Zeitskala zu ermitteln und etwas über den Einfluss von Molekülrotationen auf die Kohärenz der Schwingungsbewegung zu erfahren.

- 4) Es wurde die Bedeutung der Präparation nichtstationärer Zustände in Molekülen veranschaulicht. Dieser Gesichtspunkt war von grundlegender Bedeutung bei Theorien zu strahlungslosen Übergängen, an denen mehrere elektronische Zustände beteiligt sind. Experimente von Jan Kommandeur und von Doug McDonald haben diese Kopplung von Zuständen nachgewiesen. Uns interessierte die Frage: Welche Art von Kernzuständen auf einer gegebenen Potentialhyperfläche präparieren wir in einem isolierten Molekül? Das Anthracenexperiment lehrte uns, dass eine kohärente Anregung, die mehrere stationäre Zustände umfasst, einen nichtstationären Zustand präparieren kann, der sich zeitlich entwickelt. Ferner können wir am Zeitnullpunkt Moleküle phasenrichtig präparieren, um ihre nachfolgende kohärente Dynamik zu beobachten. Dieses Konzept deutet an, dass die Beschreibung mit Hilfe von stationären molekularen Schrödinger-Zuständen nicht die beste ist und dass eine zeitabhängige Darstellung eher der Wirklichkeit entspricht und direkte Relevanz für die Dynamik hat. Die meisten Lehrbücher beschreiben die Dynamik mit Hilfe von stationären Zuständen, und es dauerte daher einige Zeit, bis das Konzept einer zeitabhängigen Beschreibung seine Würdigung fand. Vor kurzem fand ich eine theoretische Arbeit, die Roy Gordon in den sechziger Jahren veröffentlichte und die ähnliche Aspekte berührte. In der Femtochemie ist es das Konzept der Dynamik in der Zeitdomäne, das Elementarbewegungen beschreibt.
- 5) Indem wir die Kohärenz und ihre Bedeutung in isolierten, komplexen molekularen Systemen direkt nachwiesen, entwickelten wir einige Begriffe, die sich auf das Wesen der IVR und ihre Typisierung beziehen, weiter. Wir teilten die IVR in drei Grundtypen ein: keine IVR, beschränkte IVR und dissipative IVR. Zudem wiesen wir nach, dass das Bild der IVR von einem Schwingungszustand, der an ein Kontinuum weiterer Schwingungszustände gekoppelt ist, nicht angemessen ist. An seine Stelle tritt ein Mehrschichtenmodell der Kopplung von Schwingungszuständen. Diese Arbeiten und die aus ihnen zu ziehenden Folgerungen wurden in zwei Artikelserien publiziert und in zwei Buchkapiteln im Überblick dargestellt.

### 3.2.2. Das erfolgreiche Labor 036

Das als 036 bekannte Labor befand sich im unteren Kellergeschoss des Noyes-Gebäudes. In diesem Labor wurden die ersten Arbeiten zur IVR mit ergiebigen Anwendungen fortgeführt, die 1) Untersuchungen zur IVR in weiteren Systemen, 2) strahlungslose Übergänge und 3) Reaktionsgeschwindigkeiten von verschiedenartigen Systemen umfassten.

Eine der ersten Reaktionen, die wir auf der Picosekunden-Zeitskala untersuchten, war die Isomerisierung von Stilben, wozu wir durch eine Diskussion mit Robin Hochstrasser über seine Arbeiten zu Stilben in der Gasphase bei Raumtemperatur angeregt wurden. Er war der Meinung, dass wir Einiges an Informationen über das Torsionspotential ableiten könnten, wenn es uns gelänge, die niederfrequenten Moden im Molekularstrahl aufzulösen. Wir lösten diese Torsionsmoden auf. Weiterhin beschlossen wir, die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Energie zu untersuchen. Dabei bestimmten wir die Barriere für die Verdrillung der Doppelbindung und beobachteten zum ersten Mal kohärente IVR bei einer Reaktion. Selbst heute noch gehört Stilben zur Gruppe der von uns studierten Moleküle; weitergehende Untersuchungen, auch auf der Femtosekunden-Zeitskala, sind von uns und anderen betrieben worden.

Einige der Arbeiten, die in dieser Anfangsphase von 1981 bis 1983 durchgeführt wurden, seien explizit erwähnt (Abbildung 11): 1) IVR in Anthracen und Stilben, 2) *trans-cis*-Isomerisierung von Stilben, 3) Quantenschwebungen und strahlungslose Übergänge in Pyrazin, 4) intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in Methylsalicylat, 5) intramolekularer Elektronentransfer in Donor-Brücke-Acceptor-Systemen, 6) IVR und Dissoziation von Komplexen mit intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, 7) Isomerisierung von Diphenylbutadien und Styrol.

Im Lauf der Jahre führten Mitglieder unserer Arbeitsgruppe im gleichen Labor weitergehende Untersuchungen durch, die folgende Themen umfassten: Isomerisierung von isolierten Molekülen im Unterschied zu Molekülen in Lösung, nichtchaotischer Fluss von Schwingungsenergie in Vielniveausystemen, modenspezifische IVR in großen Molekülen, IVR-Dynamik in Alkylanthracenen, Isotopeneffekte bei der Isomerisierung von Stilben, Ladungstransfer und Excitonendynamik in isoliertem Bianthracen,

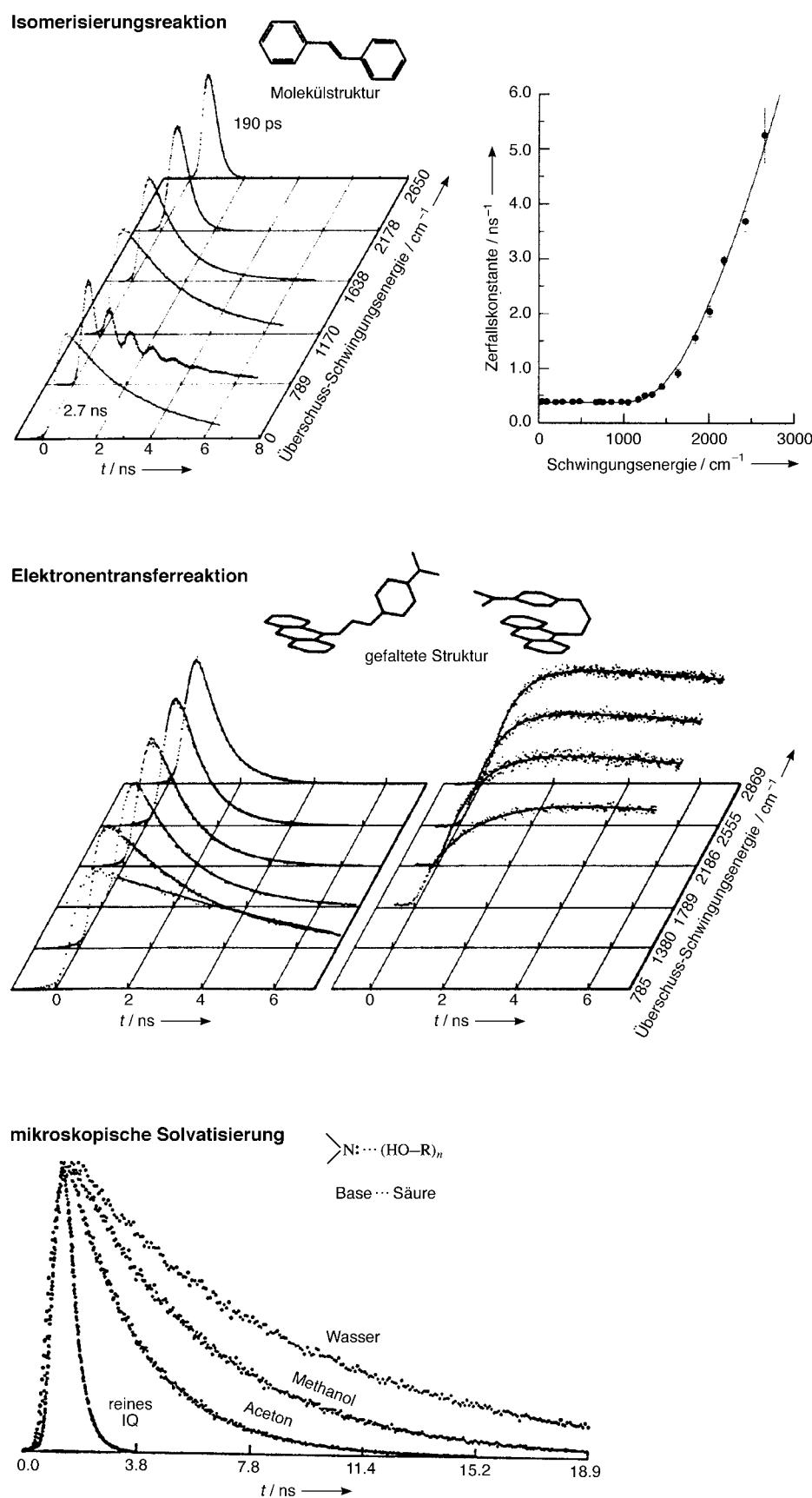


Abbildung 11. Einige der im Labor 036 in den frühen achtziger Jahren durchgeföhrten Untersuchungen: die Isomerisierung von Stilben, intramolekularer Elektronentransfer und Solvatisierung in Clustern (siehe Text).<sup>[52, 83]</sup> IQ = Isochinolin.

Isotopeneffekte auf den intramolekularen Kohärenzzerfall und Molekülzustände von Pyrazin, IVR-Dynamik in Alkyylanilinen („Ring-Schwanz“-System), modenspezifische (Nicht-RRKM-)Dynamik von Van-der-Waals-Komplexen zwischen Stilben und Edelgasen, Solvatisierungseffekte beim intramolekularen Ladungstransfer, IVR-Dynamik in *para*-Difluorbenzol und *para*-Fluortoluol (Echtzeitstudien im Vergleich zum chemischen Zeitmessverfahren), IVR-Dynamik in deuterierten Anthracenen, Dynamik der Zustandskopplung in Chromylchlorid, Dynamik der IVR und der Schwingungsprädissoziation in Anthracen-Ar<sub>n</sub>-Komplexen ( $n=1-3$ ), Struktureinflüsse auf die Dynamik der IVR und der Isomerisierung in Stilbenen sowie Dynamik der IVR und der Schwingungsprädissoziation in durch *n*-Hexan solvatisiertem *trans*-Stilben. Die Forschungsarbeiten führten zu einer Reihe von Veröffentlichungen.

### 3.2.3. Erschütterung eines Dogmas: Entwicklung der Rotationskohärenzspektroskopie

Die Erfolge beim Anthracenexperiment ließ uns eine ähnliche Frage stellen, jetzt aber im Hinblick auf die kohärente Rotationsbewegung in isolierten, komplexen Molekülen. Es existierten einige Theorien, die die Möglichkeit kohärenter Rotationsbewegung nicht zuließen, da man allgemein glaubte, dass Coriolis-Wechselwirkungen, Anharmonizitäten und andere Wechselwirkungen die Kohärenz zerstören würden. Wir arbeiteten die theoretischen Zusammenhänge aus, und die Ergebnisse deuteten eine mögliche weitere Überraschung an: Wenn wir die Moleküle mit einem polarisierten Picosekundenpuls ausrichten und die rotierenden Moleküle (polarisationsselektiv) nachweisen könnten, dann sollten wir in der Lage sein, rotatorische Signalwiederholungen zu beobachten, welche die gesamte Periodendauer der Rotation des isolierten (großen) Moleküls liefern sollten. Klassisch verhält es sich dabei so, als ob das Molekül zurück in seine Ausgangslage rotierte. Diese Rotationsperiode ergibt das Trägheitsmoment, und wir können, da die Atommassen bekannt sind, Atomabstände ableiten und daraus Informationen über die Struktur sehr großer Moleküle erhalten.

In der Tat ließen sich die Wiederholungen für Stilben mit hoher Präzision beobachten, und die Molekülstruktur ließ sich ableiten. Kohärenz der Rotationsbewegung war offenkundig und konnte auf ähnliche Weise, wie wir das bei der Schwingungskohärenz getan hatten, nachgewiesen werden. Diese Methode wurde bezüglich ihrer allgemeinen Eignung zur Ableitung von Molekülstrukturen wiederum recht skeptisch aufgenommen. Heute aber wird sie von vielen als leistungsfähige Doppler-freie Technik akzeptiert. Mehr als 120 Strukturen hat man auf diese Weise untersucht. Die Methode (Abbildung 12) wird als „Rotationskohärenzspektroskopie“ (RCS) bezeichnet und in vielen Laboratorien erfolgreich angewendet. Einige Buchkapitel und Übersichtsartikel zu diesem Themenkomplex sind erschienen (siehe Bibliographie).

Aus dieser ersten Verbindung von Lasern zur Erzeugung ultrakurzer Pulse mit der Molekularstrahltechnik erwuchsen die zuvor diskutierten Entwicklungen und Konzepte. Jetzt waren wir so weit, Moleküle und Reaktionen mit noch

### Rotationskohärenzspektroskopie

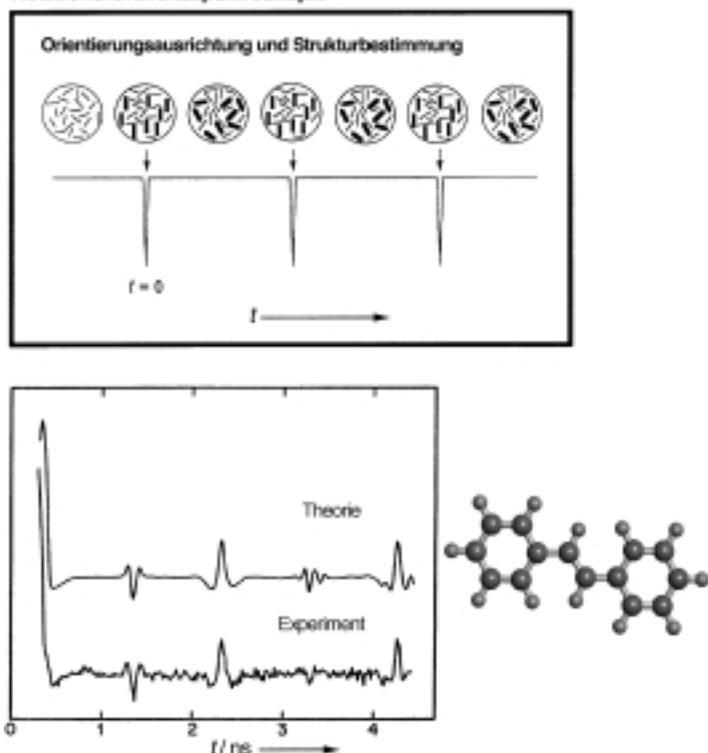


Abbildung 12. Das Konzept der RCS und ihre erste experimentelle Beobachtung an einem Molekularstrahl aus *trans*-Stilben.<sup>[53, B7, B13]</sup>

besserer Zeitauflösung zu untersuchen. Wir konnten ihre Schwingungs- und Rotationsdynamik studieren und sie ausrichten („orientieren“), indem wir die Zeit variierten.

### 3.3. Der Übergang in den Sub-Picosekunden-Bereich

In den frühen achtziger Jahren betrug die Laser-Zeitauflösung bei der Untersuchung von Molekülen in Überschalldüsenstrahlen 15 ps, und die Detektion erfolgte mit Hilfe einer Mikrokanalplatte (etwa 40 ps Antwortzeit). Mit dieser Zeitauflösung hatten wir bereits Reaktionen wie die Isomerisierung (Verdrillung) von Stilben, Ladungstransfers sowie intra- und intermolekulare Protonen- und Wasserstoffatomtransfers untersucht. Wie konnten wir die Zeitauflösung weiter verbessern und in allgemeiner Weise die elementaren Schritte einer Reaktion studieren? Der einzige Weg, der mir bekannt war, war der, zwei Pulse zu verwenden, einen zum „Pumpen“ und den anderen zum „Abtasten“. Anders als bei Untersuchungen in flüssiger Phase, bei denen sich dieses Vorgehen als erfolgreich erwiesen hatte, war die Teilchenzahldichte im Molekularstrahl dafür arg gering. Außerdem war nicht klar, wie der Zeitnullpunkt im Molekularstrahl *in situ* festzulegen war und wie zeitliche Verbreiterungen als Folge von Propagationseffekten zu vermeiden waren.

#### 3.3.1. Eine neue Molekularstrahlapparatur: die Pump/Abtast-Massenspektrometrie

Ich war der Meinung, wir sollten eine Molekularstrahlapparatur der zweiten Generation bauen, die ein Flugzeitmassenspektrometer enthalten sollte. Aus der physikalischen

Literatur war klar, dass die Detektion einzelner Atome durch Ionisierung mit Lasern möglich war. Solche Detektionen waren bereits erfolgreich mit Nanosekundenlasern durchgeführt worden. Anders als bei vielen Nanosekundenuntersuchungen mussten sich bei den Picosekunden- und später Femtosekundenuntersuchungen die beiden Pulse in derselben Richtung fortbewegen, sonst hätten wir die Auflösung auf der ultrakurzen Zeitskala verloren. Die neue Molekularstrahlapparatur wurde außerdem mit Optiken für die Detektion laserinduzierter Fluoreszenz ausgestattet. In einem anderen Labor unserer Arbeitsgruppe begannen wir mit der neuen Forschungsrichtung. Die neue Molekularstrahlapparatur wurde aufgebaut und mit zwei unabhängig voneinander durchstimmbaren Farbstofflasern kombiniert. Dieses Experiment erwies sich als Vorläufer für die Arbeiten in der Femtochemie, da es uns lehrte, Pump/Abtast-Experimente auf der Pico- und

Sub-Picosekunden-Zeitskala, angewendet auf chemische Reaktionen, zu meistern. Mit einer Auflösung von wenigen Picosekunden untersuchten wir in diesem Labor erstens Dissoziationsreaktionen, zweitens Grundzustandsreaktionen, initiiert durch Obertonanregung, und drittens Van-der-Waals-Reaktionen und andere Reaktionen (Abbildung 13). Wir schrieben eine Reihe von Veröffentlichungen über zustandsaufgelöste mikrokanonische Geschwindigkeitskonstanten  $k(E)$  und befassten uns mit den Konsequenzen für die Theorie und mit Abweichungen vom statistischen Regime. In zwei Systemen (Reaktionen von NCNO und Keten) fanden wir, dass die statistische Phasenraumtheorie (PST), obwohl sie die Produktzustandsverteilungen erfolgreich beschrieb, bei der Beschreibung der mikrokanonischen Geschwindigkeitskonstanten als Funktionen der Energie,  $k(E)$ , versagte. Darüber hinaus untersuchten wir den Einfluss der Rotations-

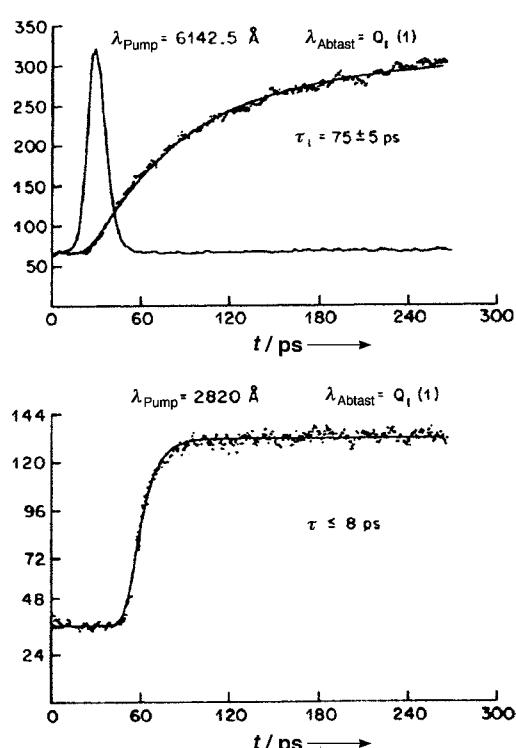
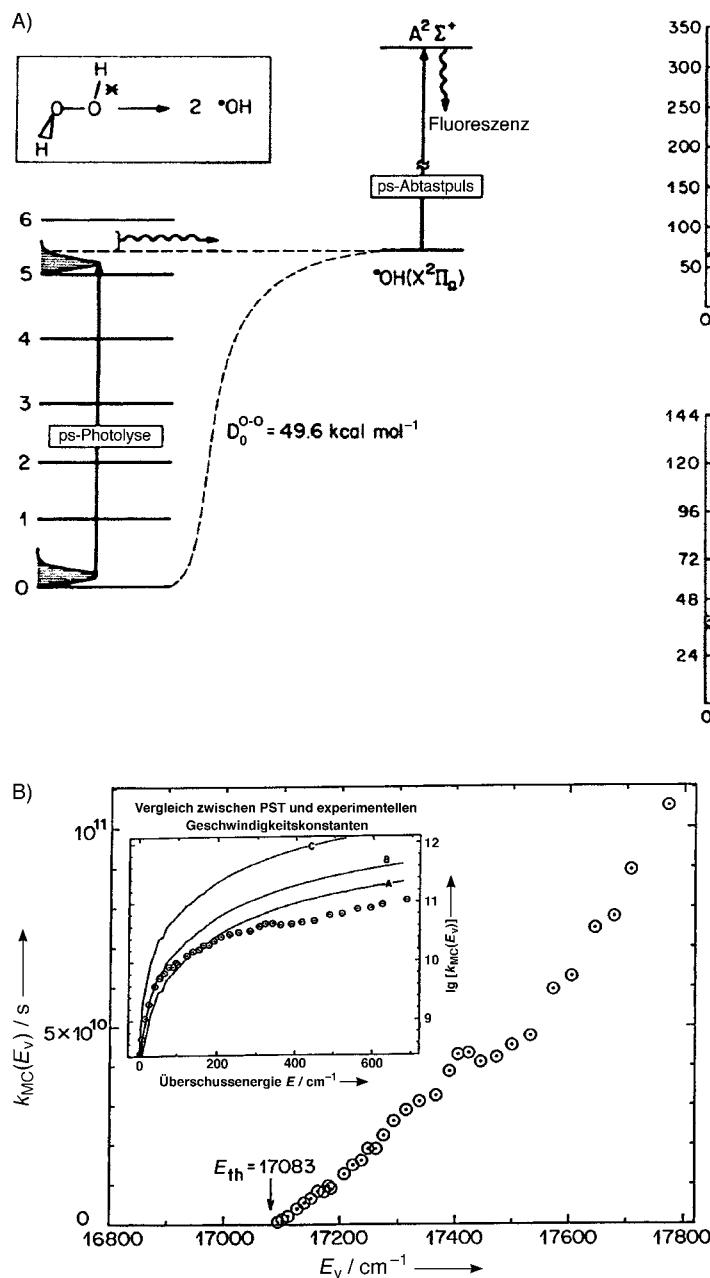


Abbildung 13. Mikrokanonische Geschwindigkeitskonstanten. A) Grundzustandsreaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ausgelöst durch Anregung einer lokalen Mode; B) die Geschwindigkeit der Dissoziation von NCNO als Funktion der Schwingungsenergie  $E_v$ , die das Versagen der konventionellen PST bei Energien oberhalb der Schwellenergie  $E_{\text{th}}$  zeigt (Einschub).<sup>[54, B1]</sup>

population auf  $k(E)$  genau und fanden einen drastischen Effekt nahe der Schwellenenergie. Angeregt durch diese Untersuchungen zum Verhalten von  $k(E)$ , wendete Rudy Marcus die Variations-RRKM-Theorie an, und wir schrieben einige gemeinsame Veröffentlichungen. Der entscheidende Punkt ist hier, dass sich der Übergangszustand in Abhängigkeit von der Energie zu anderen (kürzeren) Abständen längs der Reaktionskoordinate „bewegt“; die ursprüngliche Definition wird aufgeweicht (siehe Abschnitt 2). Bei einem weiteren System ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) untersuchten wir die Grundzustandsreaktion („thermische“ Reaktion) zum ersten Mal in Echtzeit, indem wir sie durch direkte Anregung der OH-Streckschwingungs-Obertöne in Gang setzten (Abbildung 13). Die Wechselbeziehung zwischen Theorie und Experiment weckte mein Interesse an der Natur der Übergangszustände, deren Lebensdauer gewöhnlich weniger als eine Picosekunde beträgt. Das Verlangen nach noch besserer Zeitauflösung war vorhanden.

### 3.3.2. Das erste Experiment am Molekül ICN: Sub-Picosekunden-Zeitauflösung

In den frühen achtziger Jahren wurde die Technik der Pulskompression verfügbar, und wir bestellten bei Spectra Physics einen Pulskompressor, ein Glasfaser system zur Verkürzung der Laserpulsbreite in den Sub-Picosekundenbereich. Von der Firma kam die Antwort, dass es einige Monate dauern würde, einen Kompressor zu bauen, und dass sich der einzige verfügbare an der Purdue University bei Professor Duane Smith, einem meiner beiden ersten Doktoranden am Caltech, befindet. Ich schilderte Duane meine innere Erregung wegen des Experiments, mit dem wir vorhatten, den elementaren Bindungsbruch in einem Molekül direkt zu verfolgen, und fragte, ob es möglich sei, seinen Kompressor auszuleihen. Wir wählten das dreiatomige Molekül ICN, weil sich das CN-Radikal einfach über laserinduzierte Fluoreszenz nachweisen lässt. Zusätzlich ermutigend waren die positiven Erfahrungen, die wir mit CN bei den NCNO-Experimenten sowie bei früheren Picosekunden-Untersuchungen an ICN gemacht hatten. Auch hatte ICN bei der Untersuchung von Dissoziationsreaktionen und bei der Photofragmentspektroskopie eine herausragende Rolle gespielt. Arbeiten ohne Zeitauflösung hatten Messergebnisse für den Anisotropieparameter  $\beta$  geliefert und damit einen Hinweis auf die relevante Zeitskala.

Alles, was wir brauchten, war eine Verbesserung der Zeitauflösung um einen Faktor 10–100 gegenüber der, die uns damals zur Verfügung stand. Duane schickte uns den Kompressor und kam für zwei Wochen zu uns. Wir beobachteten die erste Sub-Picosekunden-Transiente von ICN und belegten damit die Eignung der neuen Technik. Im selben Jahr schrieben wir eine Veröffentlichung für das *Journal of Physical Chemistry*, die im Dezember 1985 erschien. Wir konnten den Übergangszustand der Reaktion nicht auflösen, sondern nur den Anstieg an Produkt detektieren. Der letzte Absatz der Arbeit fasste zusammen, was man möglicherweise machen könnte, wenn sich die Zeitauflösung um eine weitere Größenordnung verbessern ließe: „Since the recoil velocity is  $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm/s}$ , the fragment separation is  $\sim 10 \text{ Å}$  on the time

scale of the experiment ( $\sim 500 \text{ fs}$ ). With this time resolution, we must, therefore, consider the proximity of fragments at the time of probing, i.e., the evolution of the transition state to final products.“ Ich schrieb diesen Satz in der Meinung, dass die Femtosekunden-Zeitauflösung ideal wäre und dass unser nächster Forschungsschritt in diese Richtung gehen sollte.

Eine Reihe von Faktoren trug zu dem schnellen Einstieg in die Femtochemie bei. Die Entwicklung des durch den Zusammenstoß von Pulsen modengekoppelten (colliding pulse mode-locked, CPM) Farbstoff-Ringlasers durch Richard Fork, Ben Greene und Chuck Shank im Jahre 1981 brachte die Pulsdauer in den 90-fs-Bereich. 1985, als wir mit dem ICN-Experiment beschäftigt waren, konnten mit Hilfe der Pulskompression innerhalb des Resonators 27-fs-Pulse erzeugt werden. Bald danach, 1987, wurden 6-fs-Pulse durch Verstärkung und Kompression außerhalb des Resonators erhalten.<sup>[19d]</sup> Mit derart kurzen Pulsen und dank der schon länger zurückliegenden Entwicklung der Kontinuumserzeugung durch Bob Alfano und Stanley Shapiro<sup>[19h]</sup> standen nun kontinuierlich abstimmbare Femtosekundenpulse zur Verfügung, wozu lediglich (!) Erfahrungen mit Lasern zur Erzeugung ultrakurzer Pulse und mit nichtlinearer Optik erforderlich waren.

Der Austausch mit Kollegen wirkte bei den anfänglichen Bemühungen enorm stimulierend. Mit Rudy Marcus und Vince McCoy, meinen Kollegen am Caltech, diskutierte ich, besonders auf dem Weg zum Mittagessen im Athenaeum, dem Kasino für Fakultätsmitglieder am Caltech, über viele Experimente und Theorien. 1982 kam John Polanyi als Fairchild Scholar ans Caltech. John wusste um die Bedeutung der (CW)-Spektroskopie des Übergangszustands, und sein Artikel in einem von mir herausgegebenen Buch (Proceedings der Konferenz in Alexandria) behandelte diese Thematik für die Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2$  und die NaI-Dissoziation (Emission aus den Linienflügeln). Aus irgendeinem Grund diskutierten wir damals nicht über die Femtosekundenspektroskopie von Übergangszuständen, sondern waren stattdessen (John sorgte dabei für alle schriftlichen Aufzeichnungen) an der stimulierten Emission des NaI-Systems in intensiven Laserfeldern interessiert und daran, wie das Feld die Potentiale „dekoriert“ (dressed potentials). Ich weiß nicht, warum mir dieses System nicht als das erste für die Femtosekundenspektroskopie des Übergangszustands einfiel. Es mag an unseren früheren Erfahrungen mit den Picosekundenexperimenten an ICN gelegen haben. Später waren die Potentiale, die John aus Toronto schickte, hilfreich, als ich über das NaI-Experiment nachdachte.

Die Berufung von Dick Bernstein an die benachbarte University of California at Los Angeles (UCLA) war ein wahres Glück. Er interessierte sich lebhaft für die Entwicklungen und Möglichkeiten der Echtzeit-Untersuchung molekulärer Reaktionsdynamik. Es war in seinem Haus in Santa Monica, wo das Wort *Femtochemie* bei einer Diskussion in Gesellschaft seiner Frau Norma und seines Bruders Ken geprägt wurde. Auch Dick kam als Fairchild Scholar ans Caltech (1986), und 1988 schrieben wir zusammen einen Übersichtsartikel, der in *Chemical & Engineering News* veröffentlicht wurde.<sup>[26]</sup> Wir hatten viel Spaß am Schreiben

und lernten eine Menge über molekulare Reaktionsdynamik. Wir pflegten außerdem eine echte Zusammenarbeit auf dem Gebiet bimolekularer Reaktionen und publizierten darüber 1987. Dick kam 1990 nochmals ans Caltech, starb aber traurigerweise vor Beendigung seines Forschungssemesters. Eine Anzahl Experimente und besonders die neue Richtung der Oberflächen-Femtochemie waren als Teil unserer gemeinsamen Vorhaben geplant. Schließlich war auch die Zusammenarbeit mit Rich Bersohn während seines Aufenthaltes als Fairchild Scholar am Caltech sehr erhellend. Wir diskutierten über das klassische Bild der Femtosekundenpektroskopie von dissoziierenden Molekülen und schrieben gemeinsam eine theoretische Arbeit darüber.

### 3.4. Der Femtosekundentraum

#### 3.4.1. Ein Glückfall

Um die Femtosekunden-Zeitauflösung zu erreichen, benötigten wir ein neues Lasersystem. Zu einer Zeit begrenzter finanzieller Förderung und da die Einführung von Femtosekundenlasern und Molekularstrahltechnologien einen „Quantensprung“ an finanzieller Unterstützung erforderte, ereignete sich für uns ein Glückfall. Shaul Mukamel lud mich im Oktober 1985 zu einem Workshop über intramolekulare Schwingungsenergie-Umverteilung und Quantenchaos nach Rochester ein. Ich sprach über „IVR and chemical reactivity“, als sich im Publikum zwei Programmdirektoren des Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) befanden, Larry Davis und Larry Burggraf. Sie forderten unverzüglich einen vorläufigen Forschungsantrag an, den ich im Oktober einreichte und dem ein vollständiger Antrag im Januar 1986 folgte.

Der Antrag wurde im August 1986 bewilligt und die ersten Mittel für November desselben Jahres zur Verfügung gestellt. Larry Davis kümmerte sich darum, dass wir die benötigte experimentelle Ausstattung so bald wie möglich bestellen konnten, und traf die notwendigen Vorkehrungen dafür; das AFOSR unterstützte unser Forschungsprogramm immer noch. Unsere Laborräumlichkeiten reichten für die neuen Apparaturen nicht aus, aber Caltech reagierte. Fred Anson, der damalige Leiter unserer Abteilung, sorgte für die Räumlichkeiten (in denen sich einmal die Röntgenapparaturen von Linus Pauling befunden hatten), und unser Präsident, Murph Goldberger, stellte, ohne zu zögern, Mittel für die Renovierung bereit – Murph schätzte die Physik, und Fred erkannte die Bedeutung der neuen Forschungspläne für die Chemie. Gegen Thanksgiving 1986 konnten wir in das neue Labor hinein, und der CPM-Laser war zur „Femtosekundenfeier“ am 11. Dezember 1986 funktionsfähig. Wir konzentrierten uns wieder auf die ICN-Reaktion, dieses Mal aber auf der Femtosekunden-Zeitskala im FEMTOLAND I.

#### 3.4.2. Die klassische Femtosekundenentdeckung bei ICN

Ziel des ICN-Experiments war es, die Übergangszustandskonfigurationen auf dem Weg zur Dissoziation zeitlich aufzulösen [Gl. (5)]. Wir wollten nicht nur das Endprodukt



CN außerhalb des Kraftfeldes des Iodatoms nachweisen (was wir 1985 getan hatten), sondern auch die Übergangsspezies  $\text{I} \cdots \text{CN}^{**}$  (Abbildung 14). Die erste  $\text{I} \cdots \text{CN}^{**}$ -Transiente

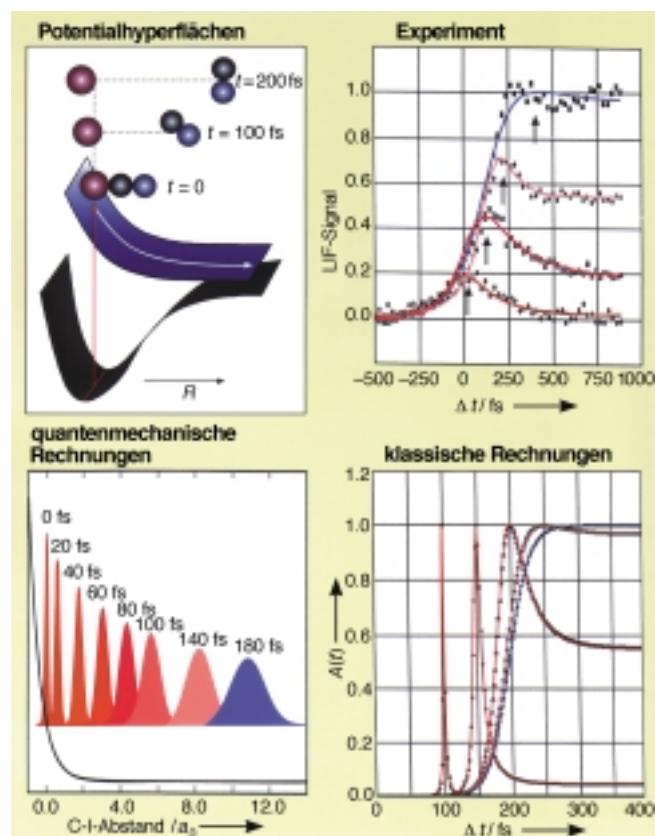


Abbildung 14. Femtochemie der ICN-Reaktion, der ersten so untersuchten Reaktion. Oben rechts sind die experimentellen Ergebnisse in der Region des Übergangszustands (Anstieg und Abfall) und für das Endprodukt CN (Anstieg auf ein konstantes Niveau) mit präziser Zeitmessung für den Prozess zu sehen ( $\Delta t$  = Zeitverzögerung). Die Gesamtzeit beträgt 200 fs. Auch das Iodfragment wurde detektiert, um die zeitliche Änderung der Translationsenergie zu bestimmen. Ergebnisse klassischer und quantenmechanischer Rechnungen sind ebenfalls dargestellt (siehe Text).<sup>[55, B1, B4, B6, B14, B16, B18, B19, B28]</sup>

überraschte uns, aber nach langen Diskussionen, oft zu später Stunde, und nach Kontrollexperimenten wurde klar, dass die Übergangskonfigurationen und die Endprodukte getrennt voneinander in Echtzeit nachgewiesen werden konnten. Wir reichten unsere erste Kurzmitteilung beim *Journal of Chemical Physics* ein (Eingang am 3. Juni 1987), die am 15. Juni 1987 zur Veröffentlichung angenommen wurde. Der Gutachter für diese Arbeit reagierte nicht nur schnell, sondern, rückblickend, auch hellseherisch. Sein Gutachten war ultrakurz: „It (the manuscript) has the smell that the authors are onto some very exciting new stuff... This manuscript meets all requirements for a communication. It may turn out to be a classic. Publish with all dispatch.“

Unsere Interpretation des Verlaufs des Bindungsbruchs war intuitiv und stützte sich auf klassische Konzepte, wie im Vorwort diskutiert. Die wesentlichen Beobachtungen, die wir im ICN-Experiment gemacht hatten (Abbildung 14), konnten

mit der Femtosekunden-Kerndynamik in Beziehung gebracht werden: Das verzögerte Auftreten von CN (in Resonanz) und der Aufbau und Zerfall der Übergangskonfigurationen (außer Resonanz) konnten mit Hilfe einfacher klassischer Mechanik und sogar eines hilfreichen kinetischen Bildes vom Typ A → B → C, das die „elementaren“ Schritte der Reaktion beschrieb, verstanden werden. In zwei Veröffentlichungen (I und II einer Reihe) im *Journal of Chemical Physics* wurde die Methodik der „Femtosekundenspektroskopie des Übergangszustands“ (FTS) mit Anwendungen auf die Dissoziationsreaktion von ICN erläutert. Aufgrund dieser ersten Experimente drückten wir die Änderung des Kernabstandes in Abhängigkeit von der Zeit, d. h. die Reaktionstrajektorie, und die Zeit, die für den Bindungsbruch erforderlich ist, gemäß Gleichung (6a) bzw. (6b) aus. Für ein gegebenes Wechselwirkungspotential  $V$  ist dabei  $v$  die Geschwindigkeit und  $F = -dV/dR$  die Kraft.

$$\tau = \int_{R_0}^R \frac{dR'}{v(R')} \quad (6a)$$

$$\tau^\ddagger = \frac{\Delta V(R^\ddagger)}{v(R^\ddagger)|F(R^\ddagger)|} \quad (6b)$$

Wir erhielten die Zeit für die Bewegung in die Endprodukte ( $\tau$ ) und durch den Übergangszustand hindurch ( $\tau^\ddagger$ ) sowie den Kernabstand  $R(t)$ . Auf diese Weise drückten wir für eine gegebene Gesamtenergie  $E$  den Abstand der Fragmente I und CN sowie die für den Bindungsbruch erforderliche Zeit aus und verglichen sie mit den experimentellen Ergebnissen, die bis dahin noch nie direkt erhalten worden waren. Von Bedeutung ist, dass wir zum ersten Mal in der Lage waren, das Passieren des Übergangszustands mit einem Fenster  $\Delta V(R^\ddagger)$  für die potentielle Energie zu beobachten und seine „Lebensdauer“ oder die Zeit für den Durchgang ( $\tau^\ddagger$ ) mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu messen. Dieses Experiment zur Dynamik eines Bindungsbruchs und ein anderes zur Dynamik einer Bindungsbildung ( $H + CO_2 \rightarrow OH + CO$ ) wurden von Kollegen in aller Welt im Allgemeinen positiv aufgenommen. Sie fanden sogar ihren Weg in die nichtwissenschaftliche Presse, z. B. in die *New York Times*, die *Los Angeles Times* und *Discover*. Isaac Asimov, H. C. von Baeyer, Gary Taubes, Philip Ball und andere bekannte populärwissenschaftliche Autoren schrieben Erläuterungen zu diesen Arbeiten. Viele Bücher und Lehrbücher erwähnten und erwähnen diese Entdeckung von 1987.

Auch das quantenmechanische Bild war intuitiv. Auf der Grundlage der oben geschilderten Erfahrungen konnten wir verstehen, dass kohärente Präparation zu nichtstationären Zuständen führen kann, die sich zeitabhängig entwickeln (Bewegung!) (siehe Abschnitt 2). Die Erweiterung der Theorie auf die chemische Reaktionsdynamik liefert das nichtstationäre Wellenpaket von Gleichung (7), das sich ähnlich wie

$$\Psi(R,t) = \sum_i c_i \psi_i(R) e^{-iE_i t/\hbar} \quad (7)$$

beim Zweiniveauproblem [Gl. (4)] zeitlich entwickelt, jetzt aber wegen der Summe über viele Energiezustände räumlich lokalisiert ( $R$ ). Das Superpositionsprinzip gilt aufgrund der

Linearität der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Die Phasen in Gleichung (7) führen zu Interferenzen (Quantenkohärenz) und ihre Fluktuationen, die aus intrinsischen Anharmonizitäten oder der Wechselwirkung mit der Umgebung herrühren, zur Delokalisierung. Da sich ein Wellenpaket leicht synthetisieren lässt, wenn das Summenkriterium erfüllt ist, ist ein Femtosekundenpuls der ideale Anstoß für die Kernbewegung in einer Reaktion.

Das Konzept, Quantensysteme mit Wellenpaketen zu beschreiben, ist ein fundamentales und geht auf die zwanziger Jahre zurück (siehe Abbildung 4), als der Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und klassischen Erscheinungen Gegenstand der Diskussion und von Briefwechseln zwischen vielen berühmten Wissenschaftlern wie Schrödinger, Lorentz und anderen war.<sup>[\*]</sup> Die Abschnitte 3.4 und 3.6 behandeln die Weiterentwicklungen, die in der Theorie seit damals gemacht wurden. Bei ICN konnten erstmals Wellenpakte in molekularen Systemen experimentell beobachtet werden. Seitdem sind Wellenpakte in Atomen, komplexen Molekülen und biologischen Systemen synthetisiert worden, ebenso wie in den unterschiedlichen Phasen Gas, Flüssigkeit, Cluster und Festkörper. Das bei ICN beobachtete Verhalten wurde auch in anderen Untersuchungen gefunden, zu denen als neueste eine Reihe eleganter Experimente zu „Blasen in Festkörpern“ durch Majed Cherguis Arbeitsgruppe in Lausanne gehört.

Die Frage war nun: Würden quantenmechanische Rechnungen die an ICN erhaltenen Ergebnisse reproduzieren? Dan Imre, der zunächst skeptisch war, machte eine erste solche Rechnung, deren Ergebnisse insofern Bedeutung hatten, als sie den Einfluss der Bewegung und des Zerfließens des Wellenpaket auf die beobachteten FTS-Transienten zeigten. Horia Metiu beschäftigte sich mit der Rolle der Rotationen. Wir verglichen die quantenmechanischen Ergebnisse mit den aus dem klassischen Modell von Bersohn und Zewail erhaltenen (siehe Abbildung 14). Das Modell beschrieb ebenso wie das quantenmechanische Bild die experimentellen Tendenzen recht gut. Es folgten Berichte über Trajektorienrechnungen aus Kent Wilsons Arbeitsgruppe und eine Dichtematrixbeschreibung aus Shaul Mukamels Arbeitsgruppe. Letztere hob die unterschiedlichen Grenzen für den Kohärenzzerfall und die Zeitskala der Kernbewegung hervor. Alle Rechenergebnisse lieferten ebenfalls die allgemeinen experimentell beobachteten Tendenzen. In unseren ersten Veröffentlichungen über ICN hatten wir vorgeschlagen, dass der Grenzwert der  $\delta$ -Funktion für die Wellenpaketdynamik erhalten werden könnte, wenn man bei Kenntnis der zeitlichen Pulsantwortfunktion richtig dekonvolvierte. Kürzlich erst berichteten Volker Engel und Niels Henriksen darüber, dass quantenmechanische Überlegungen mit diesem einfachen Bild genau übereinstimmen, und diskutierten seine Allgemeingültigkeit.

<sup>[\*]</sup> Schrödinger schrieb eine theoretische Arbeit (*Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 664), in der er den Übergang von der Mikro- zur Makromechanik mit Hilfe der Superposition von Eigenzuständen behandelte. Zu diesem Problem und zu Schwierigkeiten bei der Erzeugung von Wellengruppen oder Wellenpaketen existiert ein Briefwechsel zwischen Schrödinger und Lorentz.

### 3.4.3. Die Entdeckung bei NaI: ein Paradigma für das Forschungsgebiet

Es gab zwei Gesichtspunkte, die auf ein festeres Fundament gestellt werden mussten, der Aspekt der Unschärfebeziehung und der Einfluss komplexerer Potentiale auf die Eignung der Technik (FTS), Reaktionen abzutasten. Die Reaktionen der Alkalimetallhalogenide schienen uns die perfekten Prototypreaktionen. Weil zwei Potentiale (ein kovalentes und ein ionisches) längs der Reaktionskoordinate relevant sind, dachte ich, wir würden Spaß an diesen Systemen haben. Ferner machte sie ihre einzigartige historische Stellung in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen („Alkalizeitalter“) zu guten Kandidaten für das „Femto-Zeitalter“. Die Reaktion von NaI enthält, anders als die von ICN, zwei Elektronenkoordinaten und eine Kernkoordinate, den Abstand zwischen Na und I. Die Resonanzbewegung zwischen kovalenter und ionischer Konfiguration ist der Schlüssel zur Dynamik des Bindungsbruchs. Wie konnten wir eine solche Bewegung in Echtzeit nachweisen? Wir führten FTS-Experimente an NaI und NaBr durch, deren 1988 veröffentlichten Ergebnisse aufregend waren (Abbildung 15) und uns großes Vertrauen in die Eignung der FTS gaben, Übergangszustände und Produktfragmente nachzuweisen. Die Ergebnisse veranschaulichten auch die Bedeutung von kohärenten Wellenpaketen für quasi-gebundene Systeme. Das NaI-Experiment war ein Wendepunkt, indem es zu einem völlig neuen Paradigma für das Gebiet der Femtochemie und aus mehreren Gründen zu einigen neuen Konzepten für die Dynamik der chemischen Bindung führte:

- 1) Wir konnten experimentell zeigen, dass das Wellenpaket räumlich hoch lokalisiert war (auf etwa 0.1 Å), was zum Konzept einer Dynamik mit Auflösung auf atomarer Skala führte.
- 2) Bis zu einigen Picosekunden war das Zerfließen des Wellenpaketes minimal, was das Konzept der Einzelmolekül-Trajektorie lieferte, d. h., die Ensemblekohärenz wird effektiv herbeigeführt, als ob die Moleküle zusammenge-

klebt seien, obwohl wir von einem zufälligen, nichtkohärenten Ensemble ausgehen – das ist die Welt der Dynamik, nicht die der Kinetik.

- 3) Während des gesamten Verlaufs der Reaktion (Detektion von Produkten oder von Übergangszuständen) ließ sich Schwingungs(Rotations)-Kohärenz beobachten, womit das Konzept der kohärenten Trajektorien auf dem Weg von den Reaktanten zu den Produkten etabliert war.
- 4) Auf der Femtosekunden-Zeitskala gehorcht die Beschreibung der Dynamik einem intuitiven klassischen Bild (Murmeln, die auf Potentialflächen entlangrollen), da das Wellenpaket minimal zerfließt. Damit verläuft das Zeitentwicklungsprofil der Reaktion parallel zu unserem Denken von Reaktanten über Übergangszustände zu Produkten. Das zum Vorschein gekommene Bild war physikalisch und chemisch attraktiv und demonstrierte zwingend, dass die Übersetzung vom Energieraum in die Zeitdomäne nicht benötigt wird.
- 5) NaI war das erste System, in dem sich Resonanzverhalten beim Umwandeln einer Bindung mit kovalentem Charakter in eine mit ionischem Charakter in Echtzeit demonstrieren ließ.

Aus unseren Befunden konnten wir die Schlüsselparameter der Dynamik wie die für den Bindungsbruch erforderliche Zeit, die Stärke der Kopplung zwischen kovalentem und ionischem Charakter und die Verzweigung von Trajektorien ableiten. Linus Paulings Beschreibung dieser Bindung in den dreißiger Jahren war eine statische für das System im Gleichgewicht; jetzt erst kann die Dynamik in Echtzeit durch Präparation von Strukturen fern vom Gleichgewicht beschrieben werden. Immer noch erinnere ich mich der Schönheit dieser NaI-Experimente und freue mich über die zahlreichen Konzepte, die sie für das Gebiet der Reaktionsdynamik lieferten. Einige der Konzepte waren damals, als wir unsere Beobachtungen machten, nicht so klar wie heute. Der Paradigmenwechsel in unserem Denken ist eng mit den Arbeiten über IVR verbunden und von ähnlichem Wert wie

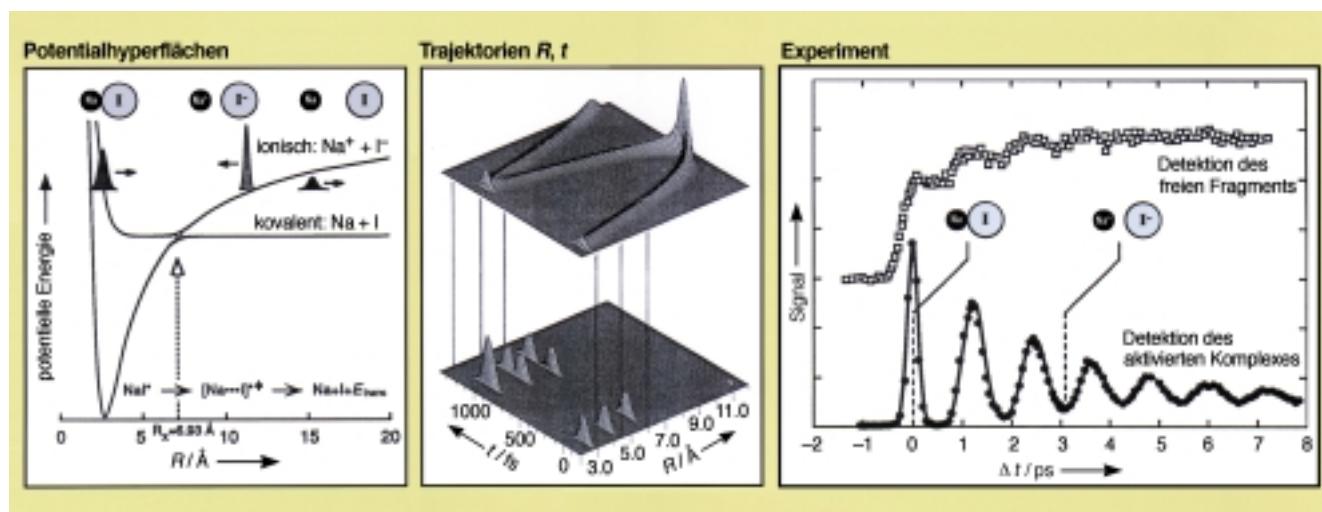


Abbildung 15. Femtochemie der NaI-Reaktion, des Musterbeispiels. Rechts sind die experimentell ermittelte Resonanzbewegung zwischen der kovalenten und der ionischen Konfiguration sowie die Zeitskalen für die Reaktion und das Zerfließen des Wellenpaketes wiedergegeben. Zwei Transienten für die aktivierte Komplexe in den Übergangszuständen und für die Endprodukte sind zu sehen. Man beachte das „gequandelte“ Verhalten des Signals, das nicht einfach einem exponentiellen Anstieg oder Abfall für das Ensemble entspricht. Die klassische Bewegung wird mit Hilfe von Trajektorien in Raum und Zeit simuliert (Mitte).<sup>[56, B1, B4, B12, B14, B17, B19, B28]</sup>

dort (Abschnitt 3.2), aber der Unterschied ist groß – bei der IVR untersuchten wir die Kohärenz von Zuständen, bei den Reaktionen beobachteten wir dagegen die Kohärenz der Kernbewegung mit atomarer Auflösung.

Nach den ersten Experimenten setzten wir unsere Untersuchungen an diesem System noch einige Zeit fort, wobei wir andere interessante Phänomene erforschten. Diese Untersuchungen umfassten 1) die direkte Beobachtung der reaktiven Trajektorie in Abhängigkeit von  $R$  und  $t$  und die Auflösung der Bewegung in den Übergangszustand hinein und aus ihm heraus (diese Arbeiten wurden zuerst in *Nature* veröffentlicht), 2) die direkte Beobachtung von (echoartigen) Signalwiederkehrprozessen, die das Wiederauftreten von Kohärenz nach langen Zeiten ( $t = 20\text{--}40\text{ ps}$ ) widerspiegeln, und ihre Beziehung zu Quanteninterferenzeffekten aufgrund des Resonanzverhaltens der Bewegung auf kovalenten und ionischen Potentialhyperflächen (diese Arbeiten wurden in *Chemical Physics Letters* publiziert), 3) Untersuchungen zum Einfluss der Kerngeschwindigkeit auf die Wahrscheinlichkeit des Kreuzens in den Produktkanal, was das Wechselwirkungsmatrixelement für die Kopplung von kovalentem und ionischem Potential lieferte, und die klassische und quantenmechanische Behandlung der Dynamik (diese Untersuchungen wurden im *Journal of Physical Chemistry* und im *Journal of Chemical Physics* veröffentlicht).

Kollegen haben zahlreiche theoretische und experimentelle Arbeiten über dieses System, das eine zentrale Rolle in der Femtodynamik spielt, veröffentlicht. Von Anfang an interpretierten wir die Hauptaspekte der Dynamik aus der Sichtweise der klassischen Mechanik. Die ersten „exakten“ quantenmechanischen Rechnungen wurden von Volker Engel und Horia Metiu durchgeführt. Sie waren sehr wichtig für die Bestimmung der Empfindlichkeit der Beobachtungen gegenüber Details der Bewegung und des Potentials. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen war bemerkenswert. Auch spätere theoretische Untersuchungen, die klassische, quantenmechanische und semiklassische Zugänge verwendeten, lieferten übereinstimmende Ergebnisse.

#### 3.4.4. Der Sattelpunkt-Übergangszustand

Unser nächstes Ziel war die Untersuchung von Reaktionen, die durch mehrdimensionale (Kern-)Potentiale gesteuert werden, ausgehend von „Reaktionen mit einer Barriere“, d.h. Reaktionen, die durch einen Sattelpunkt-Übergangszustand charakterisiert sind – der klassische Fall in den Lehrbüchern der Chemie. Wenn die Reaktionsdynamik mehr als eine Kernkoordinate enthält, ergibt sich eine interessante Frage: Kann man die Entwicklung einer Reaktion auf der globalen PES vom Übergangszustand am Sattelpunkt zu den Endprodukten in Echtzeit beobachten? Wir wandten uns dieser Frage zu, indem wir Femtochemie an ABA-Systemen durchführten. Das IHgI-System war das „Geschenkexperiment“, das ich einem Postdoktoranden vorschlug, als er 1988 von Ken Eisenthal's Arbeitsgruppe zu uns kam. Wir machten verblüffende Beobachtungen – das Produkt HgI wurde kohärent aus dem Übergangszustand gebildet (Abbildung 16). Außerdem fanden wir, dass der Übergangszustand, der einen Abtastpuls im Roten absorbiert (im Gegensatz zum

HgI-Produkt, das im UV absorbiert), nur ca. 200 fs lang lebt und dass dieser Zustand unterschiedliche kohärente Produktzustände (unterschiedliche Periodendauern der Schwingungsosillationen) liefert. Wir untersuchten in diesem System auch die Kohärenz der Rotationsbewegung (Ausrichtung in Echtzeit) und erfuhren Einiges über die Geometrie des (zu Beginn präparierten) Übergangszustands, des aktivierte Komplexes IHgI\*#.

Mit Hilfe einfacher theoretischer PES und Moleküldynamiksimulationen untersuchten wir die Details der Bewegung; die Hauptaspekte waren aber aus den experimentellen Beobachtungen offensichtlich. Zunächst analysierten wir den Übergangszustand und die Entwicklung zum HgI-Produkt unter Verwendung der laserinduzierten Fluoreszenz. Später nutzten wir die Massenspektrometrie, um auch die I-Atome zu detektieren und die Translationsenergie zu messen. Diese Untersuchungen lösten eine Reihe von theoretischen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe aus (Abbildung 16), die sich ausführlich mit der tatsächlichen Bedeutung der klassischen Übergangsstruktur befassten (siehe Abschnitt 4). Eigenschaften dieser Reaktion wurden ähnlich bei anderen Reaktionsklassen, auch in kondensierter Phase und in biologischen Systemen, nachgewiesen.

Die Untersuchungen an diesem ABA-System wurden unter Hervorhebung folgender Punkte publiziert: 1) Kohärente Kernbewegung lässt sich auf mehrdimensionalen Potentialhyperflächen beobachten, die das Brechen oder Bilden mehrerer Bindungen beschreiben. 2) Die Kohärenz überlebt den gesamten Reaktionsverlauf, selbst in mehrdimensionalen Systemen, und ergibt selektive Kohärenz in den Produkten. 3) Die zeitliche Entwicklung eines Sattelpunkt-Übergangszustands konnte zum ersten Mal in Echtzeit gesehen werden. 4) Der Übergangszustand konnte am Zeitnullpunkt ausgerichtet (orientiert) und seine Entwicklung in Rotationen des zweiatomigen Fragments (AB) und Translation der Fragmente A und AB beobachtet werden – die Schwingungs- (skalar) und Rotationsbewegungen (vektoriell) ließen sich leicht mit Hilfe von polarisierten Femtosekundenpulsen trennen.

#### 3.4.5. Das Paradoxon der Unschärfebeziehung

Wenn ich damals Vorträge über die genannten Beispiele für Elementarreaktionen hielt, stellten einige Zuhörer die Frage nach der „Energieauflösung“ der Femtosekundenexperimente: Wie kann ein energetisch breiter Puls eine scharfe Resonanz nachweisen? In der üblichen Vermittlung der Spektroskopie von „Eigenzuständen“ argumentiert man mit stationären Zuständen und ihren Besetzungen (Diagonalelemente der Dichtematrix [Gl. (4)]), jetzt aber müssen wir mit kohärenten Zuständen argumentieren. Alle Information, die zu den Eigenzuständen gehört, ist in der Wellenpaketstruktur enthalten. Dieser Punkt wurde durch unsere Experimente an einem gebundenen, nichtreaktiven System – dem Iodsystem – erhellt (Abbildung 17). Ein glücklicher Zufall war im Spiel. Wir waren dabei, Untersuchungen zur FTS von CdI<sub>2</sub> (aus der HgI<sub>2</sub>-Familie) zu beginnen, beobachteten aber stattdessen die Wellenpaketbewegung von I<sub>2</sub>, das, ohne dass wir es wussten, aus den CdI<sub>2</sub>-Proben erzeugt wurde. Es zeigte sich, dass wir bei der Erwärmung von CdI<sub>2</sub> I<sub>2</sub> herstellten, das uns beeindruckte.

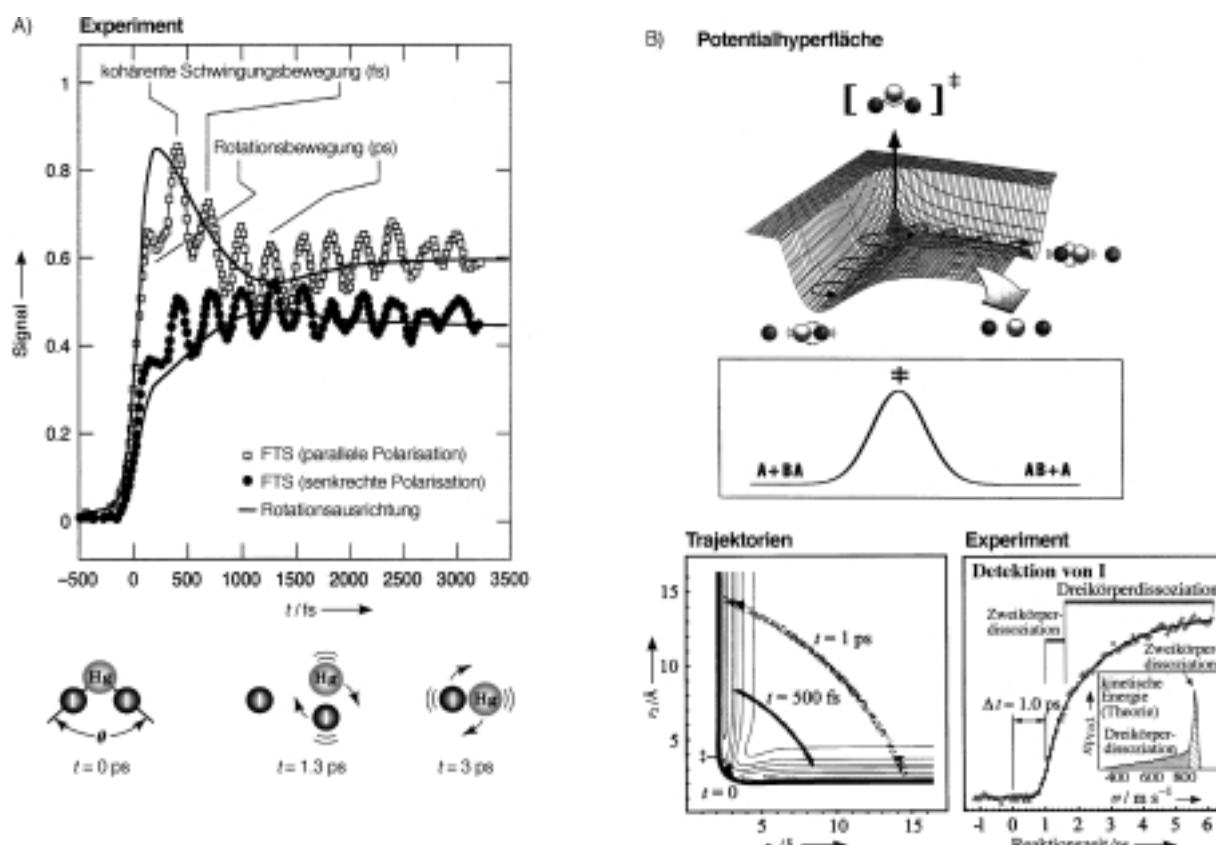


Abbildung 16. Femtochemie der  $\text{IHgI}$ -Reaktion mit Sattelpunkt-Übergangszustand (Reaktion mit Barriere). Die experimentellen Ergebnisse (A) zeigen sowohl die kohärente Schwingungs- als auch die kohärente Rotationsbewegung bei der Reaktion. Der Übergangszustand  $\text{IHgI}^{\ddagger}$  und das Endfragment  $\text{HgI}$  wurden untersucht. Wir wiesen auch das  $\text{I}$ -Fragment und die zeitliche Änderung der Translationsenergie nach. Klassische Trajektorienrechnungen sind zusammen mit experimentellen Ergebnissen bei der  $\text{I}$ -Detektion in (B) gezeigt ( $n_{\text{Prod}}$  im Einschub steht für die Zahl der Produktatome). Sowohl Theorie als auch Experiment liefern die Familie von Reaktionstrajektorien auf der globalen PES in Abhängigkeit von der Zeit und der Verteilung der kinetischen Energie. Auch quantenmechanische Rechnungen wurden durchgeführt (hier nicht gezeigt). Dieses  $\text{ABA}$ -System ist ein Prototyp für Sattelpunkt-Übergangszustände.<sup>[57, B1, B4, B6, B10]</sup>

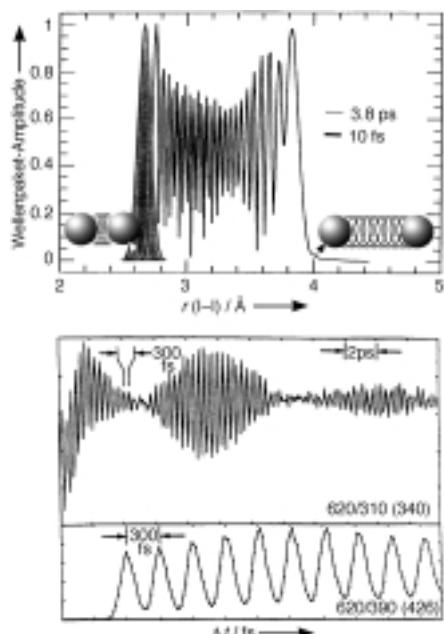


Abbildung 17. Echtzeitbeobachtung der Schwingungs- (und Rotations-) Bewegung von Iod auf der Femtosekunden-Zeitskala (unten). Man erkennt den anharmonischen Charakter der Bewegung. Die Quantenmechanik (oben) deutet die Grenzen für die Erzeugung eines lokalisierten Wellenpakets auf der Femtosekunden-Zeitskala an. Das lokalisierte Wellenpaket beschreibt die klassische Bewegung einer Feder.<sup>[58, B1, B6, B17, B18, B25]</sup>

ckende oszillatorische Transienten lieferte. Die Oszillationen lieferten direkt die Periodendauern der Kernbewegung (Schwingungen), und die Daten konnten mit der zeitlichen Änderung des  $\text{I-I}$ -Abstandes und der Rotation von  $\text{I}_2$  in Beziehung gesetzt werden. Die Zeitskalen waren voneinander getrennt (Femtosekunden gegenüber Picosekunden), und die Schwingungs- (skalar) und die Rotationsbewegungen (vektoriell) ließen sich eindeutig beobachten.

Wir verwendeten klassische mechanische Inversionsmethoden, RKR- und Quanteninversionsmethoden, um das Potential zu charakterisieren. Eine Untersuchung am  $\text{ICl}$ -System folgte. Es wurde deutlich, dass erstens die Energieunschärfe kurzer Pulse für uns arbeitet und mit Abnahme der Pulslänge die Lokalisierung des Wellenpakets zunimmt und dass zweitens die Schwingungen und Rotationen von Molekülen jetzt in Echtzeit beobachten werden konnten und nicht aus Energiespektren erhalten werden mussten. Diese Arbeiten wurden zuerst in *Nature* veröffentlicht und später ausführlich im *Journal of Chemical Physics*. Weil die Experimente zunächst an einem zweiatomigen Molekül durchgeführt worden waren, blieb die Bedeutung dieses Teils der Arbeiten unbemerkt, bis später viele komplexe Systeme ein ähnliches Verhalten zeigten. Die wirkliche Botschaft dieses  $\text{I}_2$ -Experiments bestand in seiner konzeptionellen Aufklärung der Rolle, die die Unschärfebeziehung

spielt, und in der Stabilität der Auflösungen von Zeit, Raum und Energie aufgrund der Kohärenz: Wegen der Beziehungen  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  und  $\Delta t \Delta E \sim \hbar$  können wir Lokalisierung mit einer sehr kleinen De-Broglie-Wellenlänge erreichen.

### 3.4.6. Bimolekulare Reaktionen, Bindungsbruch und Bindungsknüpfung: Bernsteins Leidenschaft

Bimolekulare Reaktionen waren bereit für Femtosekundenuntersuchungen, bei denen die „simultanen“ Vorgänge von Bindungsbruch und Bindungsbildung beobachtet werden sollten. Mit Dick Bernstein hatten wir 1987 das  $\text{HI}/\text{CO}_2$ -System studiert. Das Problem bei bimolekularen Reaktionen besteht darin, dass die Zeit zwischen Reaktantenstößen im Allgemeinen Nanosekunden bis Mikrosekunden beträgt. Wenn wir entsprechend einer Idee, die von Benoit Soep und Curt Wittig zur Untersuchung von Produktzustandsverteilungen eingeführt worden war, Van-der-Waals-Komplexe verwendeten, konnten wir  $\text{HI}$  und  $\text{CO}_2$  in einem einzigen Molekularstrahl expandieren. Nun aber, da die beiden reagierenden Moleküle sich innerhalb weniger Ångström voneinander befanden, konnten wir die Dynamik eines einzelnen Stoßes untersuchen. Wir verwendeten den ersten

Puls, um das H-Atom mit bekannter Translationsenergie abzuspalten, und einen zweiten, um das entstehende Produkt  $\text{OH}$  nachzuweisen – der Zeitnullpunkt war so wohldefiniert, und der Stoß erfolgte mit eingeschränktem Stoßparameter. Die Ergebnisse waren aufregend; in unserer gemeinsamen Veröffentlichung nannte Dick das Resultat „birth of  $\text{OH}$  from  $\text{H} + \text{CO}_2$ “. Wittigs Arbeitsgruppe verbesserte die Zeitauflösung und untersuchte die Energieabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten. In Abbildung 18 sind die Ergebnisse für dieses System zusammengefasst.

Die Grundzustandsreaktion  $\text{H} + \text{CO}_2$  erwies sich aus einer Reihe von Gründen als bedeutend: 1) Sie zeigte, wie reaktive Streuresonanzen in Echtzeit während des Stoßes und für ein System mit einer hohen Zahl an Freiheitsgraden nachgewiesen werden können. 2) Es ergab sich, dass das Zwischenprodukt  $\text{HOCO}^+$  eine Lebensdauer  $\tau$  von etwa 1 ps hat und dass bei dieser Reaktion die OH-Bindungsknüpfung und der CO-Bindungsbruch nicht konzertiert erfolgen. Die Kernbewegungen der Spezies  $\text{HOCO}$  bestimmen daher den Reaktionsmechanismus. Wäre  $\tau$  zu 10–100 fs bestimmt worden, wäre das Bild ein vollkommen anderes gewesen: Bindungsbildung und Bindungsbruch wären dann das Ergebnis der Elektronenumverteilung, wobei die Kerne im Wesentlichen in ihrer Konfiguration „eingefroren“ wären. Die direkte

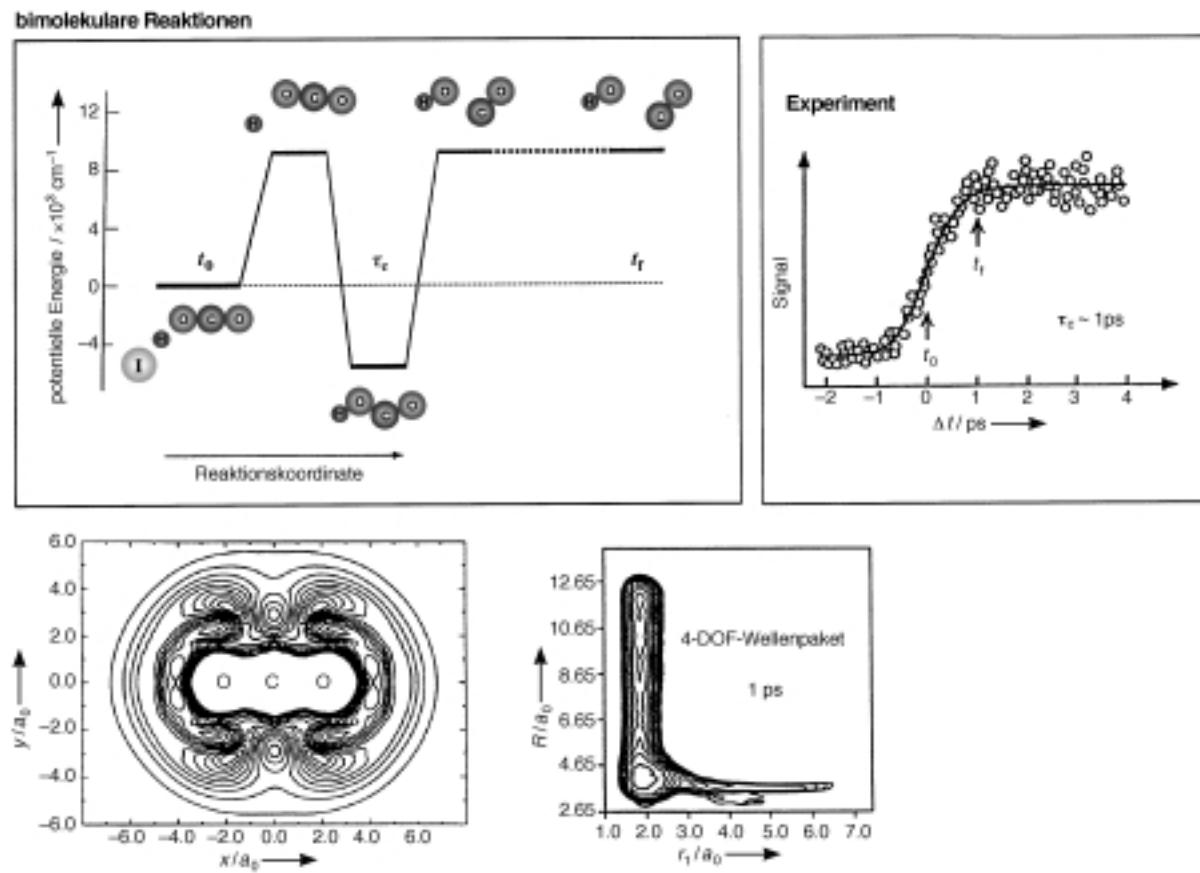


Abbildung 18. Femtochemie der bimolekularen Reaktion  $\text{H} + \text{CO}_2$ . Die Vorstufe bei diesem Molekularstrahlexperiment ist  $\text{HI}/\text{CO}_2$  in einem Van-der-Waals-Komplex. In den ersten Experimenten wurden Picosekundenpulse verwendet, später dann aber Sub-Picosekundenpulse (siehe Text). Über Ab-initio-Berechnungen der PES und der Dynamik (klassisch, semiklassisch und auf quantenmechanischer Wellenpaketbasis) ist berichtet worden. Die PES und die Wellenpaketrechnungen sind den Arbeiten von D. Clary, G. Schatz und J. Zhang entnommen (siehe Lit. [27]). Die Übergangsspezies  $\text{HOCO}^+$  hat eine Lebensdauer von ca. 1 ps. Ähnliche Untersuchungen wurden für das reaktive Paar  $\text{Br} + \text{I}_2$  und den inelastischen Stoß zwischen  $\text{I}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  durchgeführt.<sup>[59, B1, B5, B10, B16, B19]</sup>

Bestimmung von  $\tau$  ist entscheidend, um den Typ des Übergangszustands/Zwischenprodukts festzustellen. Dieses trifft besonders dann zu, wenn  $\tau$  viel länger als die Schwingungs- oder Rotationsperioden ist, denn dann werden alle anderen Methoden zur Bestimmung von  $\tau$  versagen. 3) Die Studie lieferte einen direkten Test für die Theorie auf Ab-initio-Niveau. Ab-initio-Rechnungen hoher Qualität für die PES und die Dynamik gab es von David Clary, George Schatz, John Zhang und vielen anderen. Die Theorie stimmt gut mit den Experimenten überein, was unterstreicht, dass Resonanzen berücksichtigt werden müssen – die Schwingungen von HOCO bilden einen Flaschenhals für die Trajektorien. Die Reaktion  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  ist eine der Schlüsselreaktionen sowohl in Verbrennungsprozessen als auch in der Chemie der Atmosphäre und die sowohl theoretisch als auch experimentell am besten untersuchte Reaktion eines vieratomigen Systems.

Wir bauten FEMTOLAND II auf. Ich war der Meinung, es wäre interessant, „bimolekulare Reaktionen von Halogenen“ zu untersuchen. Vorstufen, für die das  $\text{HBr}/\text{I}_2$ -System ein Prototyp ist, wurden für die Untersuchung bimolekularer Reaktionen vom Typ Halogenatom + Halogenmolekül ausgewählt. Unmittelbar nach dem Bruch der  $\text{HBr}$ -Bindung entfernt sich das Wasserstoffatom um viele Ångström vom Reaktionsbereich (innerhalb von Femtosekunden), und wir können uns dem Stoß  $\text{Br} + \text{I}_2$  widmen. Diese Halogenreaktion war Thema von Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen gewesen. Daher schien mir ein Vergleich mit Ergebnissen aus Echtzeitexperimenten interessant. Wir fanden heraus, dass diese Reaktion über einen haftenden (ca. 50 ps) Stoßkomplex verläuft. Es handelt sich um eine stabile Zwischenstufe von  $\text{BrII}$ , und es gibt keinen anderen uns bekannten Weg, deren Lebensdauer und Dynamik zu bestimmen. Wir untersuchten klassische Trajektorien der Bewegung und verglichen sie mit den experimentellen Befunden. In neueren Arbeiten gibt die Arbeitsgruppe von McDonald ähnliche Zeiten an und diskutiert die Möglichkeit der Beteiligung mehrerer Potentialhyperflächen (Grundzustand und angeregte Zustände des Halogenatoms). Bei dieser Untersuchung eines Stoßes zwischen Atom und zweiatomigem Molekül erhielten wir Informationen über den Einfluss des Stoßparameters und der Translationsenergie sowie über das Wechselspiel zwischen Bindungsbildung und Dynamik. Die Analogie zwischen der Dynamik eines vollständigen Stoßes ( $\text{Br} + \text{I}_2$ ) und der eines Halbstoßes ( $\text{hv} + \text{I}_2$ ) gründete auf der Änderung der Bindungsverhältnisse; wir verwendeten Grenzorbitale, um eine solche Analogie zu beschreiben. Untersuchungen zu bimolekularen Stößen in komplexen Systemen sind in unserem und in anderen Laboratorien fortgesetzt worden; die neueste zur Reaktion  $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$  mit  $\text{CH}_4 \cdot \text{O}_3$  als Vorstufe kam vom NIST (John Stephenson und Kollegen).

#### 3.4.7. Ultraschnelle Elektronenbeugung

FEMTOLAND III war Ort unserer nächsten Bestrebungen, die die ultraschnelle Elektronenbeugung (UED) zum Ziel hatten. Damit wollten wir die Detektionsschemata der Spektroskopie und der Massenspektrometrie vervollständi-

gen und strukturelle Änderungen, speziell bei großen Systemen, mit Hilfe von Beugungstechniken verfolgen. Ich schlug diese Idee 1991 in einem Beitrag für die *Faraday Discussions* vor;<sup>[B17]</sup> zu ersten Erfolgen kamen wir 1992. Wir konnten Strukturen mit einem Elektronenpuls, der eine Dauer von wenigen Picosekunden hatte, aufnehmen, allerdings ohne Verfolgung der zeitlichen Entwicklung. Weitere Untersuchungen folgten sowohl auf theoretischer als auch auf experimenteller Seite. In unserer Arbeitsgruppe ging das Gerücht um, UED sei ein „Nein-zur-zehnten-Potenz-Experiment!“. Inzwischen verfügen wir über eine UED-Apparatur der dritten Generation, an der eine Gruppe von Doktoranden und Postdoktoranden Experimente durchführt. In einer Veröffentlichung in *Nature* berichteten wir 1997 über unseren aktuellen Stand bei der experimentellen Entwicklung der Methodik. Wir entwickelten außerdem eine „Differenzmethode“, um die Strukturen von Radikalen, Carbenen und Zwischenstufen aufnehmen und die Empfindlichkeit verbessern zu können (siehe Abschnitt 3.6).

#### 3.4.8. Cluster, dichte Fluide und Flüssigkeiten sowie neue FEMTOLAND-Generationen

Mit den erwähnten spektroskopischen, massenspektrometrischen und Elektronenbeugungstechniken wurde es möglich, viele neue Systeme zu studieren. Zusätzlich zu FEMTOLAND I–III waren auch noch PICOLAND I und II im Einsatz, um die unterschiedlichen Zeitskalen der Reaktionsdynamik abdecken zu können. Wir sind jetzt bei FEMTOLAND VI angelangt. Zwei zusätzliche Molekularstrahlapparaturen, die mit Massenspektrometern und spektroskopischen Detektoren ausgestattet sind, wurden hinzugefügt. Diese neuen FEMTOLAND-Generationen wurden gebaut, um dem sich erweiternden Forschungsbereich von der Gasphase zu Clustern, Flüssigkeiten und dichten Fluiden, zur Welt komplexer organischer und anorganischer Chemie und zu den sehr komplexen biologischen Systemen Rechnung zu tragen. Mich faszinieren komplexe Reaktionen, und wir haben daher sowohl uni- als auch bimolekularen Reaktionen dieses Typs viel Energie gewidmet. Doch auch theoretische Arbeiten zur Molekülstruktur und zur Moleküldynamik spielen nach wie vor eine große Rolle bei uns, weil wir Theorie und Experiment auf den entsprechenden Zeitskalen vergleichen wollen.

#### 3.4.9. Theoretische Femtochemie

Unsere Beschäftigung mit der Theorie hatte ihre Wurzeln in der Untersuchung von Kohärenz und ihrem Verlust. Dieser Forschungsgegenstand wurde durch die Verwendung gepulster Laser zur Erzeugung eines kohärenten Zustands initiiert [Gl. (4)]. Die zeitliche Entwicklung wurde verfolgt, um die reine Kohärenzzerfallszeit  $T_2'$  zu erhalten, die das Ausmaß an Phasenstörungen wiedergibt, sowie die Zerfallszeit für die Besetzung oder Energie ( $T$ ). Wir verwendeten theoretische Methoden wie den Dichtematrixformalismus, die Relaxationstheorie von Kubo und die Bloch-Gleichungen, um die optischen Analoga von NMR-Experimenten zu beschreiben. Sehr wichtig war hier die 1957 erschienene Arbeit von

Feynman, Vernon und Hellwarth,<sup>[29]</sup> da sie die Verbindung zwischen „optischen“ und „Spinkohärenzexperimenten“ klar machte: Obwohl bei optischen Experimenten anders als bei NMR-Experimenten kein Magnetfeld vorhanden ist, kann man das Bild eines rotierenden Koordinatensystems verwenden. All das wusste man schon. Wir wollten die Theorie dazu verwenden,  $T_1$  und  $T_2$  mit molekularen Prozessen in Beziehung zu setzen und etwas über die formalen Grenzen ihrer Anwendbarkeit zu erfahren. Wir schrieben ein Buchkapitel über diese Thematik<sup>[B9]</sup> und publizierten mehrere Arbeiten über die Beziehungen dieser Relaxationszeiten zur Anharmonizität von Molekülschwingungen, zur Phononenstruktur von Festkörpern und zur Stoßdynamik in Gasen.

Für große Moleküle in stoßfreier Umgebung war der Aspekt der intramolekularen Kopplung elektronischer Zustände um die siebziger Jahre herum theoretisch gut entwickelt und hauptsächlich in die Theorien zu strahlungslosen Übergängen eingebettet, die zur Erklärung strahlungsloser Desaktivierung formuliert wurden. Wilse Robinson, Joshua Jortner, Stuart Rice und viele andere waren an der Frühphase dieser Entwicklung beteiligt. Das Bixon-Jortner-Modell lieferte eine Beschreibung dieser Kopplung elektronischer Zustände und zeigte die Bedeutung der Präparation des Eingangszustands auf, der in Abhängigkeit vom elektronischen Kopplungsmatrixelement, den Franck-Condon-Faktoren und der Zustandsdichte „Kohärenzzerfall erfährt“ und „relaxiert“.<sup>[30]</sup>

Für IVR-Prozesse (Abschnitt 3.2) entwickelten wir eine theoretische Beschreibung der kohärenten Präparation eines Satzes von Schwingungseigenzuständen auf einer einzigen Potentialhyperfläche, womit wir die Präparation eines nichtstationären Schwingungswellenpakets unter expliziter Berücksichtigung der Rotations- und Schwingungskopplungen definierten. Die Wahrscheinlichkeit, das System im Anfangszustand  $\Psi_0$  zu finden, ist durch Gleichung (8) gegeben, wobei

$$P(t) = |\langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle|^2 = \sum_{i,j} \alpha(i,j) e^{-(i\omega_g + \Gamma)t} \quad (8)$$

über ein Produkt von Koeffizienten  $\alpha$  summiert wird und die Interferenz der Zustände  $i$  und  $j$  zusammen mit ihrer Dämpfungskonstante  $\Gamma$  eingeht. Dieses Verfahren war aus folgenden Gründen nützlich: 1) Es liefert ein direktes Bild der IVR – als Funktion der Zeit und ausgehend vom nichtstationären Anfangszustand. 2) Es deutet die zentrale Bedeutung eines selektiven Nachweises an – würde man alle Zustände zusammen detektieren, bliebe die Kohärenz verborgen. Dagegen sorgt die Selektivität für reichhaltige Informationen über die Art und den Umfang der IVR, die Niveaustuktur und die Phasenänderungen. 3) Es zeigt, dass  $P(t)$  ein Maß für das chaotische Schwingen ist, indem es das definiert, was wir als eingeschränkte oder nichtchaotische IVR bezeichnen – Kohärenz zwischen Schwingungszuständen auf einer einzigen elektronischen Potentialhyperfläche. Ähnlich behandelten wir die Theorie für Rotationskohärenz bei Verwendung polarisationsselektierter Abtastpulse. Diese wurde in mehreren Veröffentlichungen mit dem Augenmerk auf dem Phänomen der reinen Rotationskohärenz und ihrer Eignung zur Molekülstrukturbestimmung sowie auf dem zeitlichen Verlauf ihres Zerfalls behandelt.

Zur Zeit des ersten Femtochemie-Experiments dachte ich über den kohärenten Zustand – das Wellenpaket – als eine Erweiterung des oben beschriebenen Bildes nach. Jetzt aber reicht die Spannweite der umfassten Zustände aus, um ein im  $R$ -Raum auf der atomaren Skala lokalisiertes Wellenpaket zu erzeugen [Gl. (7); siehe auch Abschnitt 3.6]. Wir benötigten ein klassisches Bild, um den Zusammenhang mit der Newtonschen Mechanik herzustellen, ein vereinfachtes Bild der Bewegung. Das erste solche Modell wurde veröffentlicht, nachdem wir uns mit der theoretischen Behandlung der Absorption von Fragmenten während einer Reaktion befasst hatten. Wir erhielten Ausdruck (9a) mit der Konstante  $C$ ,

$$A(t;R) = C[\delta^2 + W^2(t,t^\#)]^{-1} \quad (9a)$$

dem Potential  $W = V(t) - V(t^\#)$  (oder allgemeiner der Differenz der beiden Potentiale, die analysiert wurden) und der zeitlichen Halbwertsbreite des Pulses,  $\delta$  (sie liefert auch die Dämpfung). Für eine exponentielle Abstoßung gilt  $V = E \operatorname{sech}^2(vt/2L)$ , wobei  $L$  die Längenskala definiert und  $v$  die Geschwindigkeit bei der Gesamtenergie  $E$  ist.

Entsprechend kann die für den Bindungsbruch erforderliche Zeit  $\tau_{BB}$  mit FTS-Observablen in Beziehung gebracht werden [Gl. (9b)] (siehe Abschnitt 3.4.2). Dieser Ausdruck

$$\tau_{BB} = \frac{L}{v} \ln \frac{4E}{\delta} \quad (9b)$$

definiert die Zeit für den Bindungsbruch bei einem Abfall des Potentials auf den Wert  $\delta$ . Das Modell ist elementar und liefert die Trajektorie  $R(t)$  oder  $\tau(R)$  für die Reaktion. Es stellt eine einfache Verbindung zwischen den Beobachtungen und der Dissoziationszeit, der Lebensdauer des Übergangszustands und der aus dem Potential resultierenden Kräfte her [siehe Gl. (6) und Abbildung 14]. Während Dick Bernstein am Caltech weilte, verwendeten wir ein Inversionsverfahren zur Erweiterung des Modells, um das Potential zu erhalten. Dazu schrieben wir zwei Veröffentlichungen. Peter Sorokin und seine Kollegen bei IBM haben sich in Verbindung mit ihren ursprünglichen Untersuchungen zur transientes Absorption auf der Femtosekunden-Zeitskala bei Dissoziationen mit unterschiedlichen Grenzfällen des klassischen Regimes beschäftigt.<sup>[B50]</sup>

Als Nächstes befassten wir uns mit der theoretischen Behandlung des Einflusses, den Ausrichtung und Orientierung auf die Reaktionsdynamik in der Femtochemie haben. Ich betrachtete die zeitliche Entwicklung der Ausrichtung und der Kohärenz für einen einzelnen Drehimpuls und mittelte die unterschiedlichen Trajektorien, um die Kohärenzzeit  $\tau_c$  zu definieren;  $\tau_c$  (in Picosekunden) ist dann einfach  $2.2[B\langle E_R \rangle]^{-1/2}$ , wobei  $B$  die Rotationskonstante und  $\langle E_R \rangle$  die mittlere thermische Rotationsenergie (in  $\text{cm}^{-1}$ ) ist, die in dem(den) Reaktionsfragment(en) erzeugt wird. Wir wendeten dies auf Reaktionen an, und ich schrieb eine Veröffentlichung darüber, die 1989 erschien.<sup>[B18]</sup> In Zusammenarbeit mit Spencer Baskin folgte eine Beschreibung der Einzelheiten des Verfahrens und seiner Anwendungen.

Bei der quantenmechanischen Behandlung haben uns die Fortschritte, die beim theoretischen Formalismus und bei den Rechenmethoden gemacht wurden, sehr genutzt. Als Rick

Heller das zeitabhängige Bild für Anwendungen in der Spektroskopie neu formulierte,<sup>[31a]</sup> bedeutete dies einen wesentlichen Schritt nach vorn. Aus dem Umfeld von Jim Kinsey und Dan Imre kamen Beschreibungen ihrer neuartigen dynamischen Raman-spektroskopischen Experimente mit Hilfe der Wellenpaket-Theorie.<sup>[31b]</sup> Fortschritte, die Ronnie Kosloff<sup>[31c]</sup> und anschließend viele andere bei den Rechenalgorithmen und der Rechengeschwindigkeit gemacht hatten, halfen ebenfalls wesentlich weiter. In Abschnitt 3.6.2 werden die Beiträge beschrieben, die in den achtziger Jahren im Zusammenhang mit der Quantenkontrolle gemacht wurden.

Wie in Abschnitt 3.4.3 erwähnt, führten die Arbeitsgruppen von Imre und Metiu die ersten „exakten“ quantenmechanischen Berechnungen der Dynamik in der Femtochemie durch (ICN und NaI). Inzwischen gibt es zahlreiche theoretische Untersuchungen. Zwischen der Mannigfaltigkeit an experimentellen Anwendungen in den unterschiedlichsten Gebieten und den beeindruckenden theoretischen Anwendungen auf eine Vielzahl an Experimenten und Systemen gibt es eine Parallel. Eine Zusammenfassung hierzu findet sich in dem von Villy Sundström herausgegebenen Buch (zum Nobel-Symposium 1996) über Femtochemie und Femtobiologie.<sup>[28]</sup> Von Jörn Manz, der auf diesem Gebiet eine wichtige Rolle spielte, gab es darin einen Überblick mit 1500 Literaturverweisen über die Entwicklungen seit der Veröffentlichung von Schrödinger (1926). Jörn teilt das Gebiet in die Zeitabschnitte *Anfänge, Dornröschenphase, Renaissance* und *Revolution* ein. In diesem Nobel-Symposium-Buch (und in anderen<sup>[30]</sup>) finden sich Zusammenfassungen von Jortner über die Moleküldynamik in der Femtochemie und Femtobiologie, und Mukamel erläutert einen allgemeinen Zugang mit Hilfe des Dichtematrixformalismus. Im selben Band stellt Clary den Stand der Technik bei der Quantentheorie der chemischen Reaktionsdynamik vor, während Marcus und Casey Hines die Anwendung von Übergangszustandstheorien auf Reaktionsgeschwindigkeiten und -dynamik im Überblick vorstellen.

Theorie und Experiment arbeiten heute Hand in Hand, und in vielen Laboratorien beschäftigt man sich mit beiden. Für chemische Elementarreaktionen geben die oben beschriebenen klassischen und Quantenmodelle den wesentlichen Teil der Beobachtungen wieder, und in vielen Fällen wurde ein kritischer Vergleich zwischen Theorie und Experiment ange stellt. Bei komplexen Systemen haben wir für unsere theoretischen Arbeiten eine andere Vorgehensweise gewählt. Hier vergleichen wir Theorie und Experimente mit Hilfe von Moleküldynamik(MD)-Simulationen. Dabei verwenden wir die MD-Simulationen als Werkzeug und variieren die Parameter so lange, bis sich das Problem so weit reduzieren lässt, dass die für die Dynamik wichtigen Hauptkräfte identifiziert werden können. Zu diesem Zeitpunkt können wir uns ein mikroskopisches dynamisches Bild verschaffen, das sich auf die relativen Schwingungskoordinaten, die Zeitskalen oder die Systemparameter konzentriert. Zwei Beispiele sollen das illustrieren. Das erste ist unsere Untersuchung der Dynamik eines Gastmoleküls in dichten Fluiden, wobei der Schwerpunkt auf der Abhängigkeit der mikroskopischen Reibung von der Dichte ( $T_1$  und  $T_2$ ) und auf der Dynamik von

Bindungsbruch und -neubildung liegt, und das zweite die Untersuchung einer Vielzahl organischer Reaktionsmechanismen. Bei letzterem verwenden wir auch moderne Rechenverfahren wie die Dichtefunktionaltheorie (DFT), Ab-initio- und CASSCF-Rechnungen. Bei Grundzustandsreaktionen lässt sich die Theorie kritisch mit dem Experiment vergleichen, während die Situation bei angeregten Zuständen eine größere Herausforderung darstellt.<sup>[32]</sup>

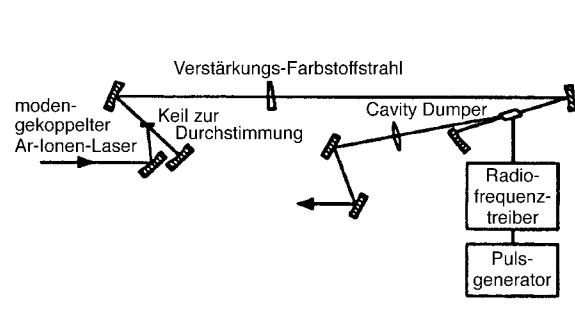
### 3.4.10. Experimentelle Femtochemie

Die Erzeugung, Verstärkung und Charakterisierung ultrakurzer Pulse sind bedeutende Bestandteile von Femtosekundenexperimenten. Ein weiterer ist das Reaktionsgefäß: Molekularstrahlapparatur, Gaszelle, Ultrahochvakuum(UHV)-Oberflächenapparatur oder Hochdruck-/Flüssigkeitszelle. Wir wollen hier nur die Systeme erwähnen, die für die in dieser Anthologie vorgestellten Untersuchungen entworfen wurden. Einzelheiten dazu lassen sich dem Buchkapitel, das ich für das von Manz und Wöste herausgegebene Werk<sup>[16]</sup> geschrieben habe, und den beiden Bänden mit unseren gesammelten Arbeiten<sup>[16]</sup> entnehmen.

Am Caltech haben wir im Verlauf der Jahre in Abhängigkeit vom Entwicklungsstand und von der benötigten Auflösung (von Pico- zu Femtosekunden) unterschiedliche Lasertypen aufgebaut (Abbildung 19 A); eine Apparatur ist in Abbildung 5 gezeigt. Seit 1976 waren dies in zeitlicher Reihenfolge:

- 1) Passiv modengekoppelter Farbstofflaser mit Cavity Dumping (gepumpt von einem CW-Argon-Ionen-Laser) mit Resonatorentwurf nach Ippen und Shank; Pulscharakteristika: 615–625 nm, 2.4 ps (und 0.7 ps), 2 nJ, Wiederholfrequenz 100 kHz
- 2) Synchron gepumptes, modengekoppeltes Farbstofflasersystem (gepumpt von einem aktiv modengekoppelten Argon-Ionen-Laser); Pulscharakteristika: 550–600 nm, 3.1 ps, 1.8 nJ, Wiederholfrequenz 82 MHz
- 3) Modengekoppelter Argon-Ionen-Laser; Pulscharakteristika: 514.5 nm, 150 ps, 12 nJ, Wiederholfrequenz 82 MHz
- 4) Synchron gepumpter Farbstofflaser mit Cavity Dumping (gepumpt von einem modengekoppelten Argon-Ionen-Laser); Pulscharakteristika: 550–750 nm, 15 ps, 20 nJ, Wiederholfrequenz 4 MHz
- 5) CW-modengekoppelter Nd:YAG-Laser, der zwei Farbstofflaser synchron pumpt, sowie zwei Verstärker (gepumpt von einem gütegeschalteten Nd:YAG-Laser mit 20 Hz); Pulscharakteristika: 550–750 nm, 3–5 ps, ca. 1 mJ, Wiederholfrequenz 20 Hz
- 6) Zwei Farbstofflaser (wie bei Punkt 5 beschrieben) mit Pulskompression außerhalb des Resonators (Verwendung eines Aufbaus mit Glasfaser- und Gitteroptiken), um Pulse von ca. 0.4 ps zu erhalten
- 7) CPM-Farbstoff-Ringlaser (gepumpt von einem CW-Argon-Ionen-Laser) mit vierstufigem Farbstoffverstärker (gepumpt von einem Nd:YAG-Laser) mit Kompressor am Verstärkerausgang; Pulscharakteristika: 615–625 nm, 70 fs, ca. 0.5 mJ, Wiederholfrequenz 20 Hz

## A) synchron gepumperter Farbstofflaser mit Cavity Dumping



## passiv modengekoppelter Farbstofflaser mit Cavity Dumping

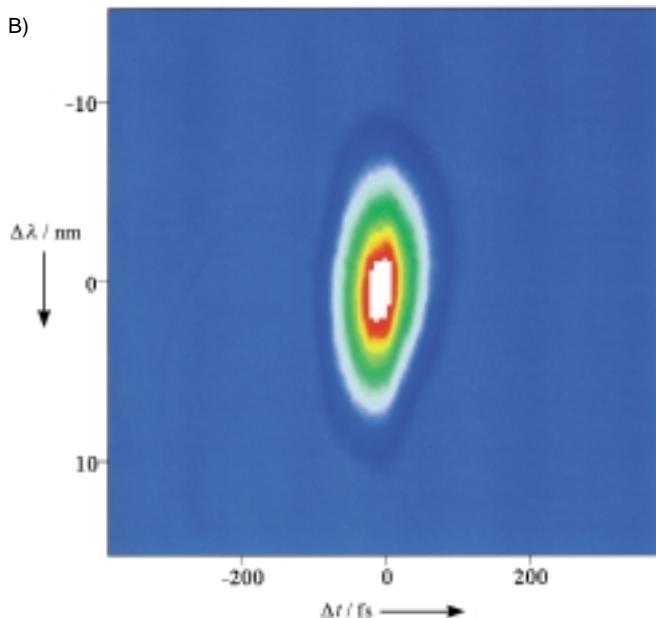
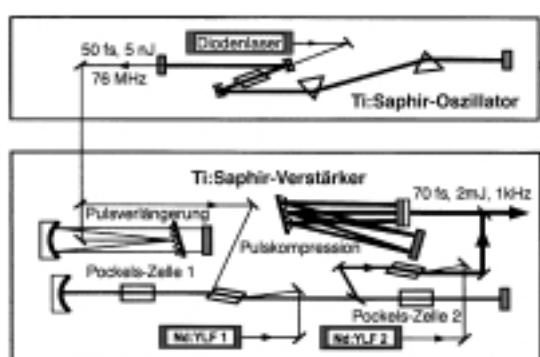
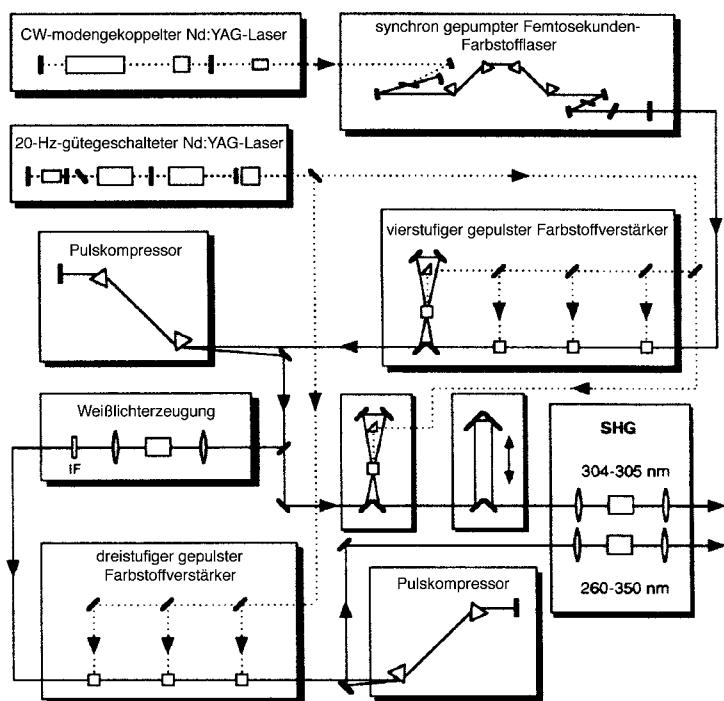
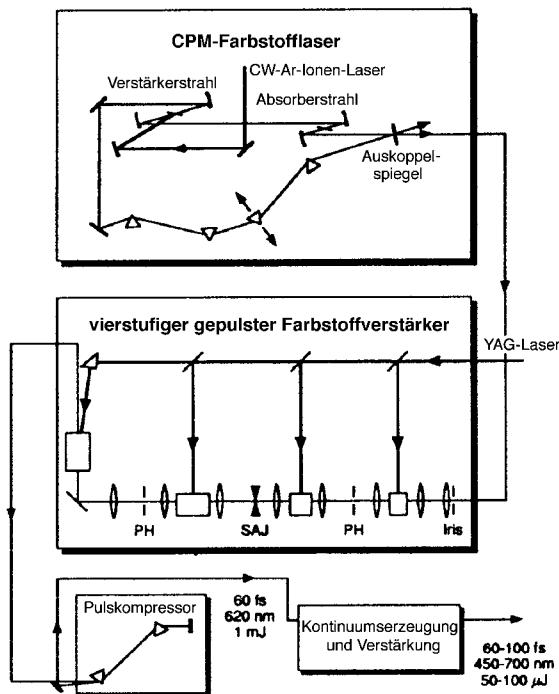
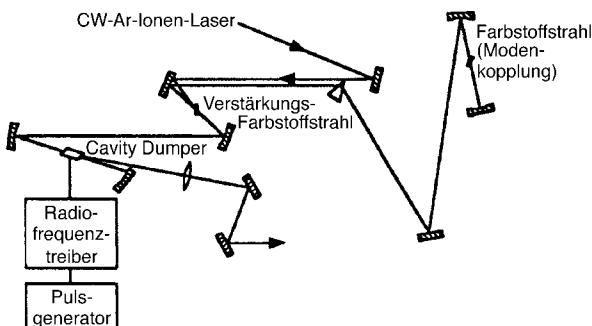


Abbildung 19. A) In verschiedenen Labors eingesetzte Lasersysteme (siehe Text und Lit. [B6] für Einzelheiten). PH = Lochblende, SAJ = sättigbarer Absorberstrahl, SHG = Frequenzverdopplung. B) Das zweidimensionale Korrelationsdiagramm (Zeit und Wellenlänge) eines Femtosekundenpulses (M. Chachisvilis, Arbeiten aus unserem Labor).

- 8) Zwei synchron gepumpte Farbstofflaser mit Cavity Dumping (gepumpt von einem gütegeschalteten, modegekoppelten Nd:YAG-Laser); Pulscharakteristika: 550–750 nm, 50 ps, 10 µJ, Wiederholfrequenz  $\leq$  1000 Hz
- 9) Passiv modengekoppelter, dispersionskompensierter durchstimmbarer Farbstofflaser (synchron gepumpt von einem frequenzverdoppelten, CW-modengekoppelten Nd:YAG-Laser) mit vierstufigem Farbstoffverstärker und Kompressor nach dem Verstärker; Pulscharakteristika: 500–700 nm, 150 fs, 1 mJ, Wiederholfrequenz 20 Hz
- 10) CPM-Laser/Verstärker-System ähnlich dem in Punkt 7 beschriebenen zur Erzeugung ultrakurzer Elektronenpulse; Pulscharakteristika: 615–625 nm, 60 fs, 1 mJ, Wiederholfrequenz 30 Hz
- 11) Ti:Saphir-Lasersystem nach Sibbett (gepumpt von einem Argon-Ionen-Laser) mit Ti:Saphir-Verstärker (gepumpt von einem Nd:YAG-Laser); Pulscharakteristika: 750–850 nm, 50 fs, 0.7 mJ, Wiederholfrequenz 1 kHz; ein System mit optisch parametrischem Verstärker (OPA)
- 12) Ti:Saphir-Lasersystem (diiodengepumpter Oszillatormit Ti:Saphir-Verstärker (gepumpt von zwei Nd:YLF-Lasern) als reines Festkörperlasersystem (ohne Gaslaser); Pulscharakteristika: 750–850 nm, 50–100 fs, 2 mJ, Wiederholfrequenz 1 kHz; zwei OPAs mit 1.1–2.6 µm Durchstimbereich (bei Einschluss nichtlinearer Konversionsmöglichkeiten: 200 nm–2.6 µm)
- 13) Ti:Saphir-Lasersystem wie in Punkt 12, aber mit Pulsbreiten von 120 fs und Pulsenergien von 3 mJ, Wiederholfrequenz 1 kHz

Bei jeder Untersuchung müssen für ein erfolgreiches Aufzeichnen und Zeitnehmen die Auflösung und der Zeitnullpunkt ( $t=0$ ) genau bestimmt werden. Die Pulse wurden mit Autokorrelations- und Kreuzkorrelationstechniken charakterisiert, wobei typischerweise die Zeitverzögerung zwischen den zwei Pulsen (von gleicher oder unterschiedlicher Farbe) in einem interferometrischen Aufbau durchgefahren und die in einem nichtlinearen Kristall erzeugte Summen- oder Differenzfrequenz detektiert wurde. Auf diese Weise können wir die Pulsdauer erhalten. Die Zentralfrequenz des Pulses lässt sich bestimmen, indem man ihn durch ein kalibriertes Spektrometer schickt, während sich die Pulsform über frequenzaufgelöste Optische-Tor(frequency-resolved optical gating, FROG)-Messungen ermitteln lässt, bei denen die zeitlichen und die Frequenzanteile des Pulses korreliert und zweidimensional dargestellt werden (Abbildung 19B). In Experimenten mit zeitlicher Verfolgung wurde der Zeitnullpunkt durch eine In-situ-Messung präzise bestimmt, wobei bei Molekularstrahlexperimenten Ionisierungstechniken, bei Beugungsexperimenten Linsentechniken und bei Experimenten in kondensierter Phase die Antwortfunktion des Lösungsmittels genutzt werden.

Es gibt eine Vielzahl an Detektionsmethoden. Anfangs verwendeten wir laserinduzierte Fluoreszenz für selektive und empfindliche Nachweise, was uns eine Frequenz-Zeit-Korrelation lieferte. Später nutzten wir die Massenspektrometrie (Mehrphotonen-Ionisierung) für zweidimensionale Masse-Zeit-Korrelationen. Es folgten Geschwindigkeits-Zeit- und Winkel-Zeit-Korrelationen. Alle diese Korrelationen erwiesen

sich als für die Untersuchungen komplexer Systeme wichtig; ein Paradebeispiel war die Anwendung der letzten beiden Korrelationen bei der Untersuchung des Elektronentransfers in bimolekularen Reaktionen isolierter Systeme und in Clustern. Für Messungen absorptionsähnlicher Signale führten wir nichtlineare Techniken wie die entartete Vierwellenmischung (degenerate four-wave mixing, DFWM) ein. In einer Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Wolfgang Kiefer und Arnulf Materny verwendeten wir kürzlich außerdem die Coherent-anti-Stokes-Raman-Scattering(CARS)-Methode mit Frequenz-Zeit-Korrelationen zur Untersuchung der Dynamik von Grundzustandssystemen, in diesem Fall bei Polymeren. Andere Detektionsmethoden sind die energieauflösende und die Zero-Electron-kinetic-Energy(ZEKE)-Photoelektronenspektroskopie, die Coulomb-Explosion, Ionen-Elektronen-Koinzidenztechniken bei der Ionisierung, Absorptions- und Photoablösungsspektroskopie. Der verfügbare Wellenlängenbereich geht von der IR- bis zur harten UV-Strahlung. Absorption, Emission, Reflexion, Ionisierung und Beugung gehören alle dazu (siehe Abbildung 6).

### 3.5. Das Füllhorn der Femtochemie – Beispiele vom Caltech

Der in Laboratorien auf der ganzen Welt abgedeckte Bereich an Anwendungen auf die unterschiedlichsten Systeme und Phasen ist außerordentlich weit und würde den Rahmen dieser Übersicht sprengen. Ich will mich daher im Folgenden auf die Untersuchungen beschränken, die meine Arbeitsgruppe am Caltech durchgeführt hat. Die Einzelheiten können den Originalveröffentlichungen entnommen werden und sind in den hier erwähnten Übersichtsartikeln und Büchern zusammengefasst. Abbildung 20 zeigt eine

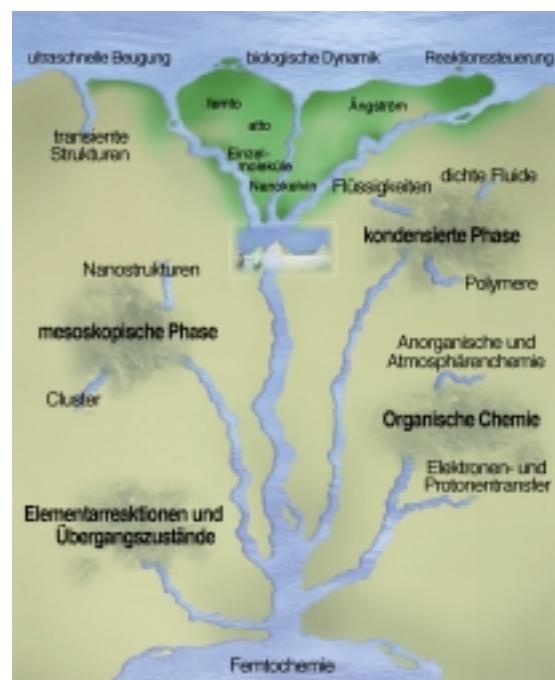


Abbildung 20. Verzweigungen der Femtochemie von der Anfangszeit der Untersuchung von Elementarreaktionen und Übergangszuständen („südlicher Teil“) bis zu den derzeitigen Aktivitäten („nördlicher Teil“). Der Fluss der Arbeiten hat die am Caltech bearbeiteten Zweige hervorgebracht.

Zusammenstellung der am Caltech untersuchten Bereiche in chronologischer Reihenfolge von Süd nach Nord!

### 3.5.1. Elementarreaktionen und Übergangszustände

Hier lag das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von Elementarreaktionen. Auf einige davon wurde bereits eingegangen. Im Allgemeinen treten drei Klassen von Dynamiken auf:

- 1) Dynamik des Bindungsbruchs
- 2) Dynamik des (Sattelpunkt)Übergangszustands
- 3) Dynamik des Vorgangs (bimolekularer) Bindungsbruch und -bildung

### 3.5.2. Organische Chemie

Mit der Integration der Massenspektrometrie in Femtochemie-Experimente öffnete sich das Feld der organischen Reaktionsmechanismen für die Erforschung von mehrfachen Übergangszuständen und Reaktionszwischenstufen (Abbildung 21). Die Flugzeittechnik zur Bestimmung der kineti-

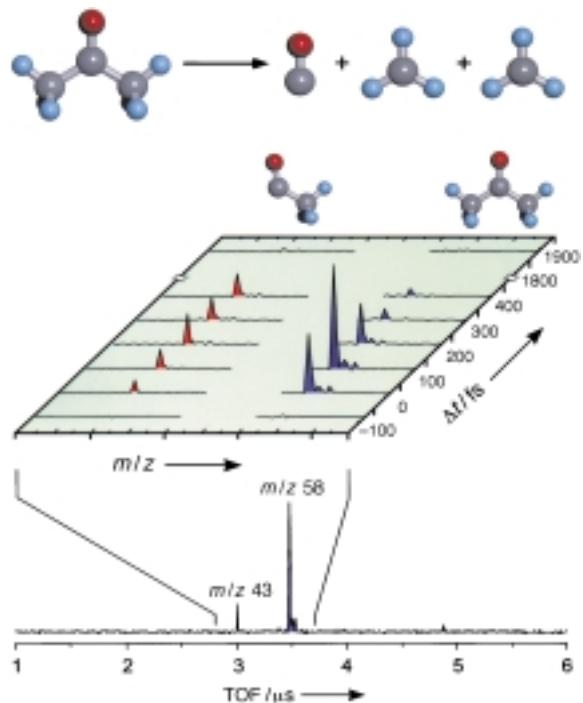


Abbildung 21. Femtosekunden-Massenspektrometrie, eine bei der Untersuchung reaktiver Zwischenstufe wichtige zweidimensionale Korrelation. Das gezeigte Beispiel ist die Reaktion von Aceton (Norrish I) und deren nichtkonzertierter Verlauf.<sup>[60, B10]</sup> TOF = Flugzeit.

schen Energie (kinetic-energy-time-of-flight, KETO) mit Femtosekundenauflösung gab dem Experiment eine neue Dimension – Korrelationen von Zeit, Geschwindigkeit und Orientierung, die die skalare und die vektorielle Dynamik liefern. Zu den untersuchten Reaktionen gehören (Abbildung 21–26)

- 1) Isomerisierungsreaktionen
- 2) Pericyclische Additions- und Spaltungsreaktionen
- 3) Diels-Alder- und sigmatrope Reaktionen

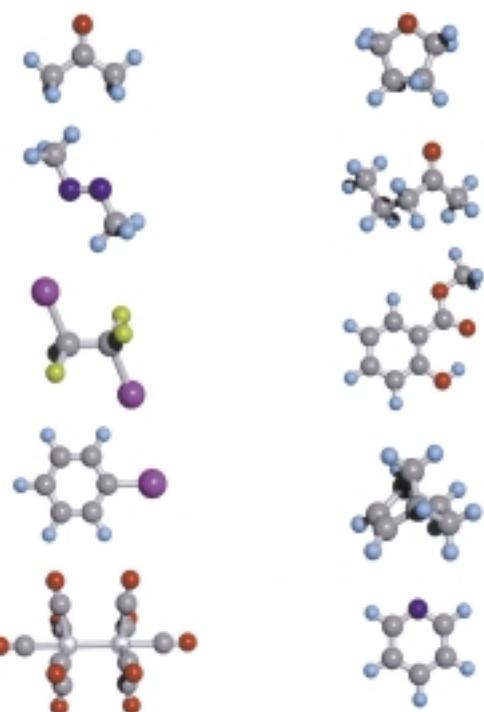


Abbildung 22. Strukturen von Molekülen, deren Bindungsbruch- bzw. Bindungsbruch/Bindungsbildungsreaktionen untersucht wurden und die typisch für die im Text angesprochene organische und metallorganische Femtochemie sind. Links (Bindungsbruch): Aceton,<sup>[60]</sup> Azomethan,<sup>[61]</sup> Diiodethan,<sup>[62]</sup> Iodbenzol,<sup>[63]</sup>  $[Mn_2(CO)_{10}]$ ,<sup>[64]</sup> rechts (Bindungsbruch/Bindungsbildung): ein cyclischer Ether,<sup>[65]</sup> ein aliphatisches Keton für Norrish-II-Reaktionen,<sup>[66]</sup> Methylsalicylat,<sup>[67]</sup> eines der Moleküle, dessen Additions- und Eliminierungsreaktionen untersucht wurden,<sup>[68]</sup> Pyridin (Valenzisomerisierung).<sup>[69]</sup>

- 4) Norrish-Reaktionen (Typ I und Typ II)
- 5) Nucleophile Substitutionsreaktionen ( $S_N$ )
- 6) Verdrängungsreaktionen
- 7)  $\beta$ -Spaltungsreaktionen
- 8) Eliminierungsreaktionen
- 9) Valenzstrukturisomerisierungen
- 10) reaktive Zwischenstufen

### 3.5.3. Elektronen- und Protonentransfer

Wir untersuchten sowohl bimolekulare als auch intramolekulare Elektronentransferreaktionen. Dabei handelte es sich um die ersten Studien an lösungsmittelfreien Systemen. Ferner befassten wir uns mit dem Transfer in Clustern und in Lösungen (siehe Abbildungen 11, 22 und 23). Beim Protonentransfer waren drei Reaktionsklassen von Interesse, die der bimolekularen und der intramolekularen Reaktionen sowie die mit doppeltem Protonentransfer (Basenpaarmodelle):

- 1) Bimolekulare Elektronentransferreaktionen
- 2) Intramolekulare Elektronentransfer- und Faltungsreaktionen
- 3) Bimolekulare Reaktionen vom Säure-Base-Typ
- 4) Intramolekularer Wasserstoffatomtransfer
- 5) Tautomerisierungsreaktionen (DNA-Mimetika)

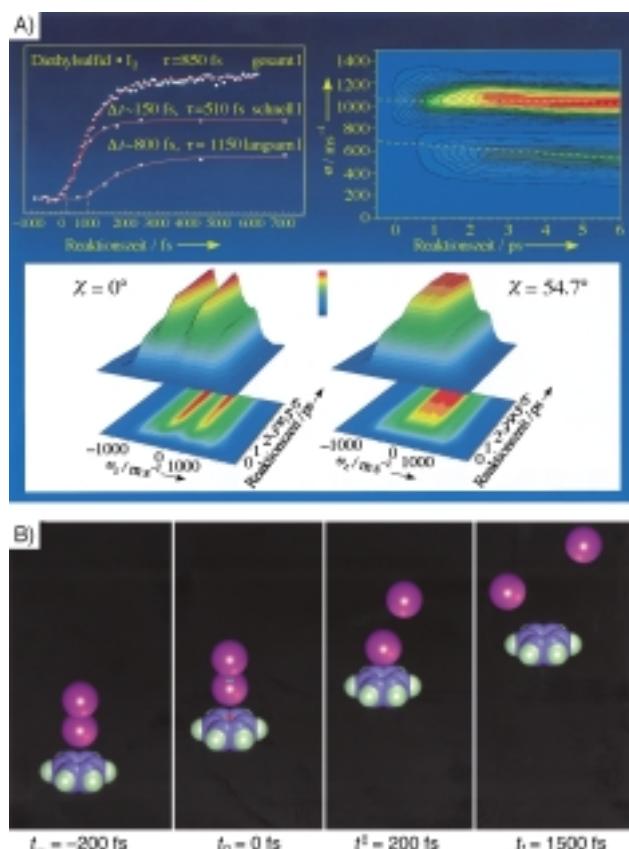


Abbildung 23. Femtochemie bimolekularer Elektronentransferreaktionen, der klassische Donor/Acceptor-Fall (z. B. Benzol oder Diethylsulfid als Donor und Iod oder Iodchlorid als Acceptor). A) Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich die unterschiedlichen Korrelationen von Geschwindigkeit und Zeit und daraus folgend die Zwei-Geschwindigkeiten-Verteilungen und -Zeitskalen der Reaktion auf der globalen PES. B) Momentaufnahmen der Atombewegungen entsprechend den experimentellen Befunden.<sup>[70]</sup>

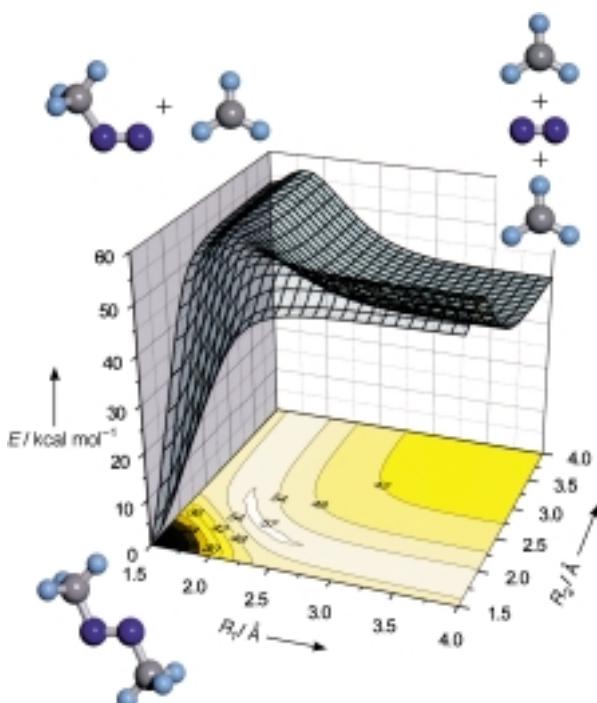


Abbildung 25. Reaktionsdynamik von Azomethan, abgeleitet aus den experimentellen Femtosekundenuntersuchungen (siehe Abbildung 22 und dort genannte Literatur). Die Ab-initio-PES mit den beiden für die Reaktion relevanten Reaktionskoordinaten (C-N-Abstände  $R_1$  und  $R_2$ ) stammt aus Rechnungen, die dem Stand der Technik entsprechen.<sup>[72]</sup> Eine dritte Koordinate, die der Verdrillung, wurde ebenfalls untersucht. Man beachte die konzentrierten und nichtkonzentrierten Wege.

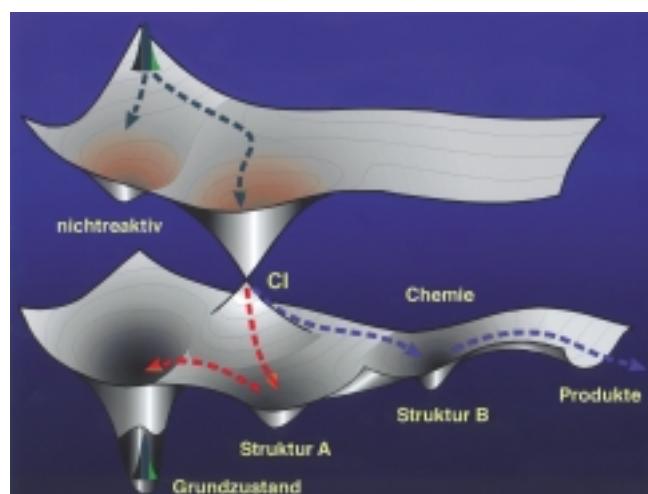


Abbildung 26. Verallgemeinertes Schema für reaktive und nichtreaktive Wege (Bifurkation) von Wellenpaketen. Sowohl die photophysikalischen als auch die photochemischen Prozesse und die konische Durchschneidung (conical intersection, CI), die eine entscheidende Rolle spielt, sind gezeigt. Beispiele finden sich in Lit. [73].

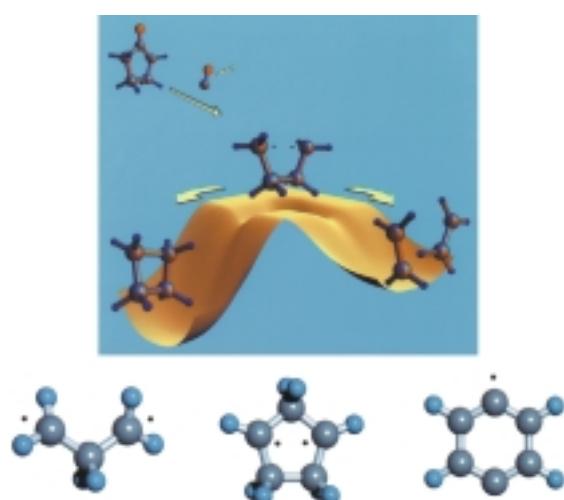


Abbildung 24. Reaktive Zwischenstufen auf der Femtosekunden-Zeitskala. Einige der auf dieser Zeitskala isolierten Spezies sind Tetramethylen, Trimethylen, überbrücktes Tetramethylen und Benz-in (siehe Abbildung 22 für weitere Moleküle).<sup>[71]</sup>

### 3.5.4. Anorganische und Atmosphärenchemie

Wir erweiterten die Anwendungen der Femtochemie auf komplexe anorganische Reaktionen von Organometallverbindungen (siehe Abbildung 22). Organometallverbindungen haben einzigartige Funktionen und Eigenschaften, die durch die Dynamik der Metall-Metall(M-M)- und der Metall-

Ligand(M-L)-Bindungen bestimmt sind. Die Zeitskalen für die Spaltung solcher Bindungen entscheiden über die Produktausbeute und die Selektivität für die einzelnen Produktkanäle. Sie legen auch die Art der Reaktionspotentialhyperfläche fest: Grundzustandschemie oder Chemie in einem angeregten Zustand. In ähnlicher Weise untersuchten wir die Dynamik der Chloratomproduktion aus OCIO, einer Reaktion, die für den Ozonabbau bedeutsam ist.

### 3.5.5. Die mesoskopische Phase: Cluster und Nanostrukturen

Hier haben wir eine Reihe von Reaktionstypen unter mikroskopischer Solvatisierung in Clustern studiert. Dazu gehören (Abbildung 27):

- 1) Reaktionen von Van-der-Waals-Komplexen
- 2) Unimolekulare Reaktionen
- 3) Bimolekulare Reaktionen
- 4) Rekombinationsreaktionen, Käfigeffekte
- 5) Elektronen- und Protonentransferreaktionen
- 6) Isomerisierungsreaktionen

### 3.5.6. Die kondensierte Phase: dichte Fluide, Flüssigkeiten und Polymere

Auf diesem Forschungsgebiet haben wir unsere Bemühungen auf die Untersuchung von Reaktionen in dichten Fluiden und den Vergleich mit der Dynamik in Flüssigkeiten konzentriert. Durch Ändern der Lösungsmitteldichte konnten wir die Femtosekundendynamik von Gasphasenbedingungen bis zur kondensierten Phase bei einer Dichte, die der der flüssigen Phase des Lösungsmittels entspricht, studieren. Damit konnten wir auch den Einfluss von Stößen zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekülen auf die Reaktionsdynamik in Echtzeit analysieren. Außerdem untersuchten wir einige der schon in der Gasphase erforschten Reaktionstypen auch in Lösung: Bindungsbruch und Käfigeffekt, Valenzisomerisierung, doppelter Protonentransfer. In ähnlicher Weise studierten wir Systeme mit Nanoporen und Polymere. Zu den Höhepunkten dieser Untersuchungen gehören (Abbildung 28):

- 1) Dynamik im Übergangsbereich vom Gas zur Flüssigkeit ( $T_1$  und  $T_2$ )
- 2) Dynamik des bimolekularen (Einatom-)Käfigeffekts
- 3) Dynamik der mikroskopischen Reibung
- 4) Dynamik im flüssigen Zustand
- 5) Dynamik des Energieflusses in Polymeren
- 6) Dynamik von kleinen und großen Molekülen in Cyclo-dextrinen

## 3.6. Künftige Möglichkeiten

Hier werden drei Bereiche vorgestellt, deren Bearbeitung sich als interessant erweisen sollte.

### 3.6.1. Transiente Strukturen aus ultraschneller Elektronenbeugung

Schon seit fünfzig Jahren ist die Beugung an Molekülen in ihren Grundzuständen ein leistungsfähiges analytisches

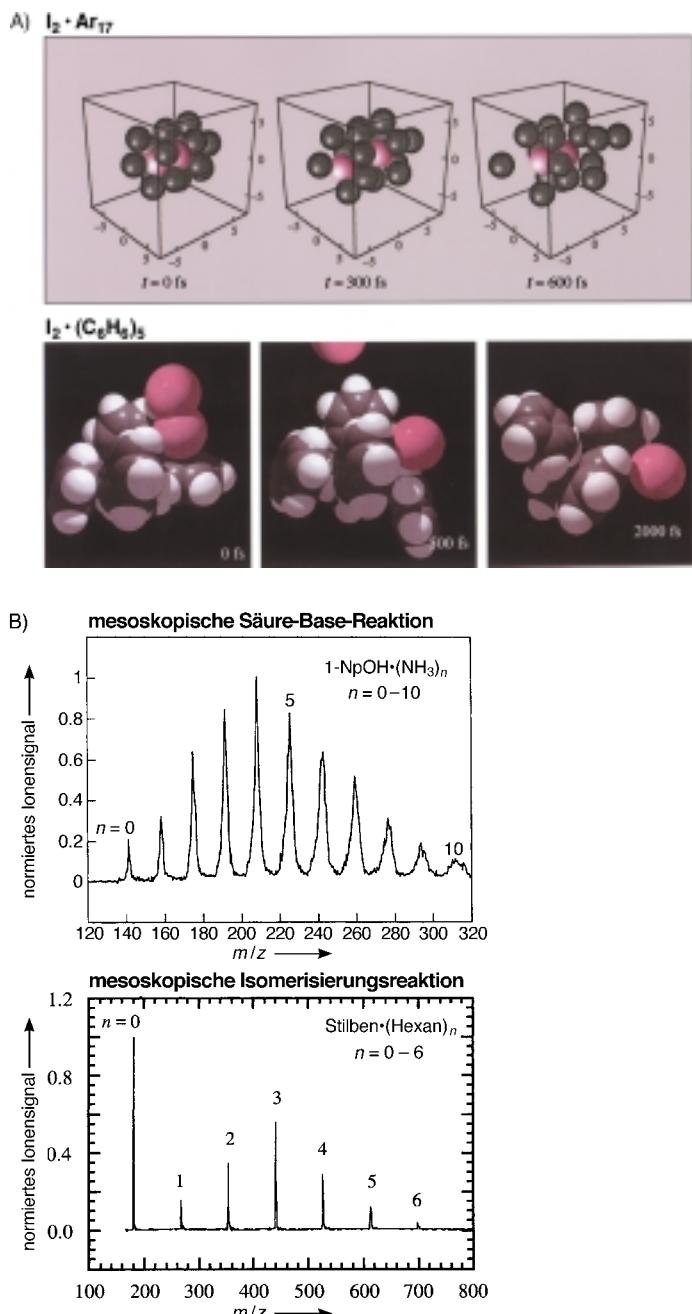


Abbildung 27. Einige Beispiele für Femtosekundendynamik in mesoskopischer Phase, Reaktionen in Lösungsmittelclustern. A) Kohärente Kern-dynamik des Bindungsbruchs und der Rekombination von Iod in Argon (Käfigeffekt, oben) und Dynamik von Iod in polyatomigen Lösungsmitteln (Benzol, unten). Im  $I_2/Ar$ -System wurde zum ersten Mal ein kohärender Bindungsbruch im Käfig beobachtet und vom Effekt der Schwingungsrelaxation getrennt. Im zweiten Fall unterscheiden sich die Kraftfelder, die auf die beiden Atome wirken, und die Zeitskalen werden durch den Grad der Solvatisierung bestimmt. (Auch Van-der-Waals-Komplexe wurden von uns untersucht.) B) Die Säure-Base-Reaktion zwischen Naphthol und Ammoniak (oben), wobei die Zahl der Lösungsmittelmoleküle von 0–10 variiert wurde. Die Isomerisierung von Stilben wurde auf ähnliche Weise untersucht (unten), die Zahl der Hexan-Lösungsmittelmoleküle wurde dabei von 0–6 variiert.<sup>[74]</sup>

Werkzeug. Sowohl Elektronen- als auch Röntgenbeugungsmethoden werden heute in einer Reihe von Laboratorien für die Untersuchung von Strukturänderungen weiterentwickelt.

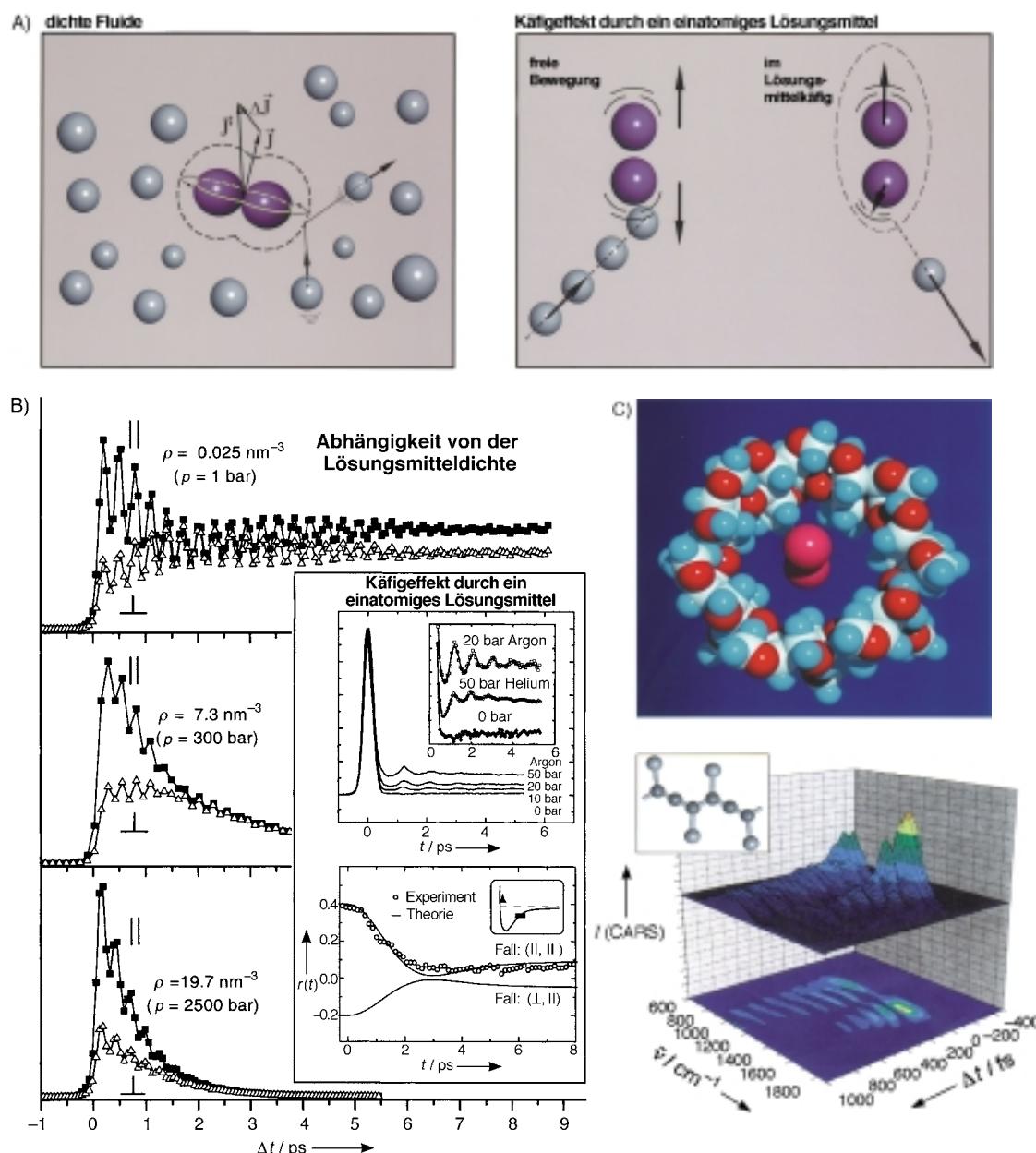


Abbildung 28. Femtosekundendynamik in kondensierter Phase: A) dichte Fluide; B) kohärente Schwingungs- und Rotationsbewegungen, die in dichten Fluiden als Funktion der Dichte bis herab zum Einatomstoß mit Iod beobachtet wurden; C) Nanoporen in Cyclodextrinen (oben) und Polydiacetylen-Polymeren (unten); Beispiele zu Flüssigkeiten sind nicht gezeigt, aber in der Literatur zu finden.<sup>[75]</sup> Untersucht wurden unter anderem der kohärente Einatom-Käfigeffekt, das J-Kohärenz-Reibungsmodell, kohärente IVR in Polymerketten und anomales  $T_2$ -Verhalten in dichten Fluiden.<sup>[75]</sup>

In *Nature* haben wir über die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiet der UED berichtet (Abbildung 29), bei denen bedeutende Schwierigkeiten überwunden wurden: die sehr geringe Teilchenzahldichte in gasförmigen Proben, das Fehlen einer Ordnung über große Entfernung, die in Kristallen vorhanden ist und kohärente Interferenz verstärkt, und die nahezu entmutigende Aufgabe, den Zeitnullpunkt *in situ* zu bestimmen, wenn sich die Beugungssignale auf der Pico- oder Sub-Picosekunden-Zeitskala ändern.

Mit UED ist es uns möglich geworden, Molekülstrukturen und das Verhältnis, in dem sich eine Reaktion in die Endprodukte verzweigt, auf der Picosekunden-Zeitskala zu unter-

suchen. Die Änderung der Beugungsmuster vom Zeitpunkt vor zum Zeitpunkt nach einer chemischen Reaktion konnte beobachtet werden. Allerdings wurde die direkte Beobachtung transienter Strukturänderungen im Verlaufe einer Reaktion erst vor kurzem publiziert (in den *Proceedings of the National Academy of Sciences*). Es handelte sich um die transiente Zwischenstufe der Eliminierungsreaktion von 1,2-Diiodtetrafluorethan ( $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}_2$ ), die das entsprechende Ethylenlderivat nach Bruch der beiden Kohlenstoff-Iod-Bindungen liefert (siehe Abbildung 29B und C). Die zeitliche Entwicklung der Zwischenstufe (des  $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ -Radikals) im Grundzustand wurde direkt an der Populationsänderung einer einzel-

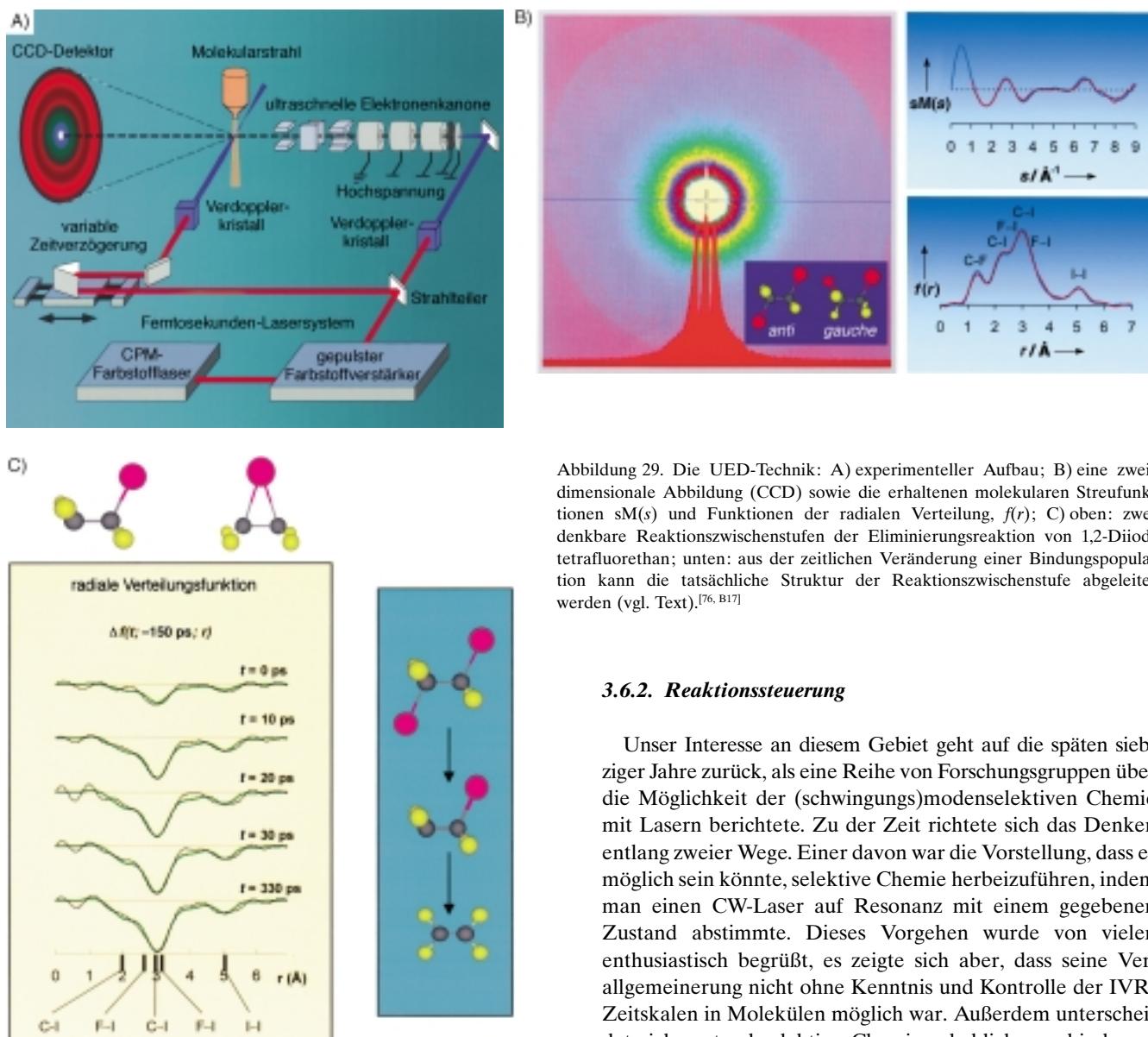


Abbildung 29. Die UED-Technik: A) experimenteller Aufbau; B) eine zweidimensionale Abbildung (CCD) sowie die erhaltenen molekularen Streufunktionen  $sM(s)$  und Funktionen der radialen Verteilung,  $f(r)$ ; C) oben: zwei denkbare Reaktionszwischenstufen der Eliminierungsreaktion von 1,2-Diodotetrafluorethan; unten: aus der zeitlichen Veränderung einer Bindungspopulation kann die tatsächliche Struktur der Reaktionszwischenstufe abgeleitet werden (vgl. Text).<sup>[76, B17]</sup>

### 3.6.2. Reaktionssteuerung

Unser Interesse an diesem Gebiet geht auf die späten siebziger Jahre zurück, als eine Reihe von Forschungsgruppen über die Möglichkeit der (schwingungs)modenselektiven Chemie mit Lasern berichtete. Zu der Zeit richtete sich das Denken entlang zweier Wege. Einer davon war die Vorstellung, dass es möglich sein könnte, selektive Chemie herbeizuführen, indem man einen CW-Laser auf Resonanz mit einem gegebenen Zustand abstimmte. Dieses Vorgehen wurde von vielen enthusiastisch begrüßt, es zeigte sich aber, dass seine Verallgemeinerung nicht ohne Kenntnis und Kontrolle der IVR-Zeitskalen in Molekülen möglich war. Außerdem unterscheidet sich zustandsselektive Chemie erheblich von bindungsselektiver Chemie. Der zweite Weg war der der Mehrphotonen-IR-Chemie. In diesem Fall ergab sich, dass die Selektivität in der quasikontinuierlichen Schwingungsmannigfaltigkeit von Molekülen verloren geht, dass aber der kohärente IR-Pumpprozess zu Beginn zur selektiven Isotopentrennung verwendet werden kann. Dieser Ansatz hat sich sogar in praktischem Maßstab als erfolgreich erwiesen, und Letokhov hat den Prozess „inkohärente Kontrolle“ genannt.<sup>[33]</sup>

Die in Abschnitt 3.2 beschriebene Entdeckung kohärenter und selektiver Schwingungssosillationen (in Phase und außer Phase) in großen Molekülen wie Anthracen ließ mich an die Möglichkeit denken, den Systemzustand befristet zu kontrollieren. Die Schlüsselidee war Kohärenz der Schwingungsfreiheitsgrade und ihre Beobachtung (1981 veröffentlicht), die erhebliches Interesse an der Thematik chaotischer gegenüber kohärenter Wellenpaket „bewegung“ in isolierten Molekülen auslöste. Einige von uns glaubten, dass Kohärenz trotz der Komplexität der Schwingungsmodenstruktur überleben sollte, vorausgesetzt, sie ließe sich durch geeignete Präparation und geeigneten Nachweis freilegen. Bei einer Diskussion über

nen chemischen Bindung, der zweiten C-I-Bindung, deutlich. Die Eliminierung der beiden Iodatome erfolgt nicht konzentriert, die Reaktionszeit für den Bruch der zweiten C-I-Bindung liegt bei ca. 17 ps. Nach den UED-Ergebnissen entspricht die Struktur des kurzlebigen  $\text{C}_2\text{F}_4\text{I}$ -Radikals eher der eines klassischen als der eines überbrückten Radikals. Mit Hilfe von Ab-initio-Rechnungen wurden Theorie und Experiment verglichen.

Dieser Sprung in unseren Möglichkeiten, Strukturänderungen auf der Pico- und Sub-Picosekunden-Zeitskala aufzunehmen, erlaubt es leicht, viele künftige Anwendungen auf komplexe molekulare Systeme einschließlich biologischer Systeme vorherzusagen. Wir haben gerade eine neue Apparatur fertiggestellt, die mit Möglichkeiten zur Beugungsdetektion und auch zur Massenspektrometrie ausgestattet ist. Dieses universell einsetzbare System eignet sich dazu, komplexe Systeme in der Gasphase und in anderen Phasen zu untersuchen.

die Anthracen-Ergebnisse (am Caltech) erfuhr ich von Richard Feynman von einem verwandten Problem, das Fermi erkannt hatte, als sie beide in Los Alamos waren: Eine lineare Kette aus Federn (Schwingungen) zeigte wiederkehrende Schwingungsmuster, wenn die Energie (auf dem Computer) anfangs auf einer einzigen Feder lokalisiert war. Sie hatten Dissipation und nicht wiederkehrende Strukturen erwartet. Nico Bloembergen und ich schrieben 1984 einen „Feature Article“,<sup>[B21]</sup> in dem dieser Punkt der kohärenten Bewegung und seine Bedeutung für modenselektive Chemie hervorgehoben wurden. Stuart Rice glaubte ernsthaft an das Konzept der Kohärenz, und, wie ich bereits bemerkte, konzipierten wir sogar einen Artikel, der aber nicht für eine Veröffentlichung fertiggestellt wurde.

Schon 1980 hatte ich in einem Beitrag für eine Sonderausgabe über Laserchemie von *Physics Today* die Verwendung ultrakurzer Pulse (nicht CW- oder Laser mit langen Pulsen) zur Kontrolle des Ausgangs einer chemischen Reaktion vorgeschlagen.<sup>[B24]</sup> Der Titel war: Laser Selective Chemistry—Is it Possible? Der Untertitel enthielt die Botschaft „With sufficiently brief and intense radiation, properly tuned to specific resonances, we may be able to fulfill a chemist's dream, to break particular selected bonds in large molecules.“ In diesem Artikel befasste ich mich mit dem Problem der IVR und des sogenannten chaotischen Verhaltens. Durch unsere Arbeiten über IVR und Kohärenz (Abschnitt 3) angeregt, dachte ich, man sollte ultrakurze Pulse zur Steuerung des Systems hin zur gewünschten Konfiguration verwenden, indem man Zeitdauer und Zeitverzögerung sowie die Präparation des Wellenpakets, die durch die Kohärenzbreite kontrolliert wird, geeignet wählte. Experimentell hatten wir bereits Methoden zur Steuerung der Feldphase eines optischen Pulses entwickelt, weil wir anstreben, die Phase (Pulsformung) zur Steuerung molekularer Prozesse – Stöße, inhomogene Verbreiterungen und sogar Photonenkopplung, die eine Relaxation verhindern könnte – zu verwenden (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Zeitskala lag im Nanosekundenbereich; für eine Kontrolle der IVR wurden Femtosekundenpulse benötigt.

Vor diesen Arbeiten wurde das Feld optischer Pulse einfach durch die Einhüllende  $A(t)$  und die Frequenz  $\omega$  definiert, die Phase  $\phi(t)$  war unbekannt [Gl. (10)]. Über die Kontrolle von

$$E(t) = E_0 A(t) \cos[\omega t + \phi(t)] \quad (10)$$

$\phi(t)$  waren wir in der Lage, Sequenzen von phasenkohärenten Mehrfachpulsen zu erzeugen und einen zusammengesetzten „Einzel“puls mit festgelegter Phase  $\phi(t)$  maßzuschneidern. Wir veröffentlichten, wie in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, eine Reihe von Arbeiten, die die Leistungsfähigkeit der Vorgehensweise demonstrierten (siehe Abbildung 9). In der Tat zeigten wir experimentell, dass mit Hilfe zusammengesetzter geformter Pulse – eine Sequenz von Phasensegmenten und Neigungswinkeln (im rotierenden Koordinatensystem) von z.B.  $60_x$ - $300_x$ - $60_x$  – die Emissionsintensität eines Moleküls gegenüber der bei Verwendung eines normalen Einzelpulses verdoppelt werden kann (Abbildung 30). In ähnlicher Weise fixierten wir das System durch Pulssequenzen wie  $x$ - $y$ - $x(\bar{x})$  experimentell und verlängerten so seine Relaxationszeit beträchtlich. In theoretischen Arbeiten untersuchten wir die

Eignung der Vorgehensweise zum Erreichen von Selektivität und zur Kontrolle molekularer Relaxationen. In Übersichtsartikeln aus den achtziger und neunziger Jahren<sup>[34]</sup> haben Warren et al. eine Diskussion über Pulsformung und ihre Bedeutung für die Quantenkontrolle veröffentlicht.

Auf der Femtosekunden-Zeitskala regten die theoretischen Arbeiten von Heller (Abschnitt 3.4.9) die Verwendung des Bildes zeitabhängiger Wellenpakete für Absorption und Emission an. 1985 gaben David Tannor und Stuart Rice unter Verwendung des Wellenpaketbildes ein Zweiphotonenchema zur Kontrolle der Selektivität an, in dem die Kohärenz der Pulssequenzen einen bedeutenden Anteil an der zeitlichen Entwicklung hat.<sup>[35a]</sup> Später erweiterten sie dieses Schema,<sup>[35b]</sup> und in ihrem Übersichtsartikel von 1988<sup>[35c]</sup> beschrieben sie phasenempfindliche Experimente wie die, über die wir vorher berichtet hatten. Eine wichtige praktische Anwendung ergab sich aus dem Wunsch, die Ausbeute eines bestimmten Kanals zu optimieren. Wir begannen mit Femtosekundenauflösung, die Idee der Kontrolle durch zeitlich genau gesetzte Pulse an kleinen Molekülsystemen zu überprüfen (siehe Abbildung 30A). Zunächst untersuchten wir in einem einzelnen Experiment die Kontrolle der Population in gebundenen Zuständen ( $I_2$ ). Danach berichteten wir über Ergebnisse zur Kontrolle der Ausbeute bei der Reaktion  $Xe + I_2 \rightarrow XeI + I$  als Funktion des zeitlichen Abstands zwischen Pump- und Kontrollpuls. Obwohl der Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, lässt sich als wichtiger Punkt festhalten, dass die Ausbeute an  $XeI$  der zeitlichen Bewegung des Iod-Wellenpakets folgte. In einem dritten Experiment verwendeten wir Pump/Kontroll/Abtast-Femtosekundenpulse, um das Verzweigungsverhältnis der NaI-Reaktion zu beeinflussen. Diese Experimente und das von Gustav Gerbers Arbeitsgruppe zu  $Na_2$  ( $Na_2^+ + e^-$  gegenüber  $Na + Na^+ + e^-$ ) sind Prototypen für das Tannor-Rice-Kosloff-Schema. Die Verwendung phasengekoppelter Pulse wurde von Norbert Scherer und Graham Fleming bei ihren neuen Untersuchungen an Iod auf den Femtosekundenbereich erweitert.

Vor kurzem wandten wir unsere Aufmerksamkeit komplexen molekularen Systemen zu, wobei wir dieses Mal Femtosekundenpulse verwendeten, um die Idee von 1980 umzusetzen. Für eine Reihe von Molekülen wachsender Komplexität, aber mit unveränderter Reaktionskoordinate belegten wir Selektivität, indem wir IVR-Effekte überwandern (und nahe dem Übergangszustand in die Reaktion eintraten). Die Reaktionsgeschwindigkeit war zwei bis drei Größenordnungen höher, als im statistischen Grenzfall zu erwarten gewesen wäre. Diese in *Science* veröffentlichten Arbeiten (siehe Abbildung 30B) versprechen, für das Erreichen nichtstatistischer Chemie bei hohen Energien bedeutsam zu sein. Durch das Konzept wird nahegelegt, dass Kontrolle bei hohen Energien (chemischen Energien) im Gegensatz zur allgemein üblichen Meinung, die auf der Notwendigkeit geringer Energien besteht, realistischer ist – Zeit ist der Kernpunkt! Ein weiteres Beispiel für nichtstatistische Femtochemie kommt aus Arbeiten an Oberflächen.<sup>[36]</sup> Kürzlich demonstrierte die Berliner Gruppe (Ertl und Wolf<sup>[36b]</sup>) in einem eleganten Experiment die entscheidende Rolle, die die Femtosekundenauflösung beim Auslösen der Oxidation (statt der Desorption) von CO auf Ru-Oberflächen spielt – die auf

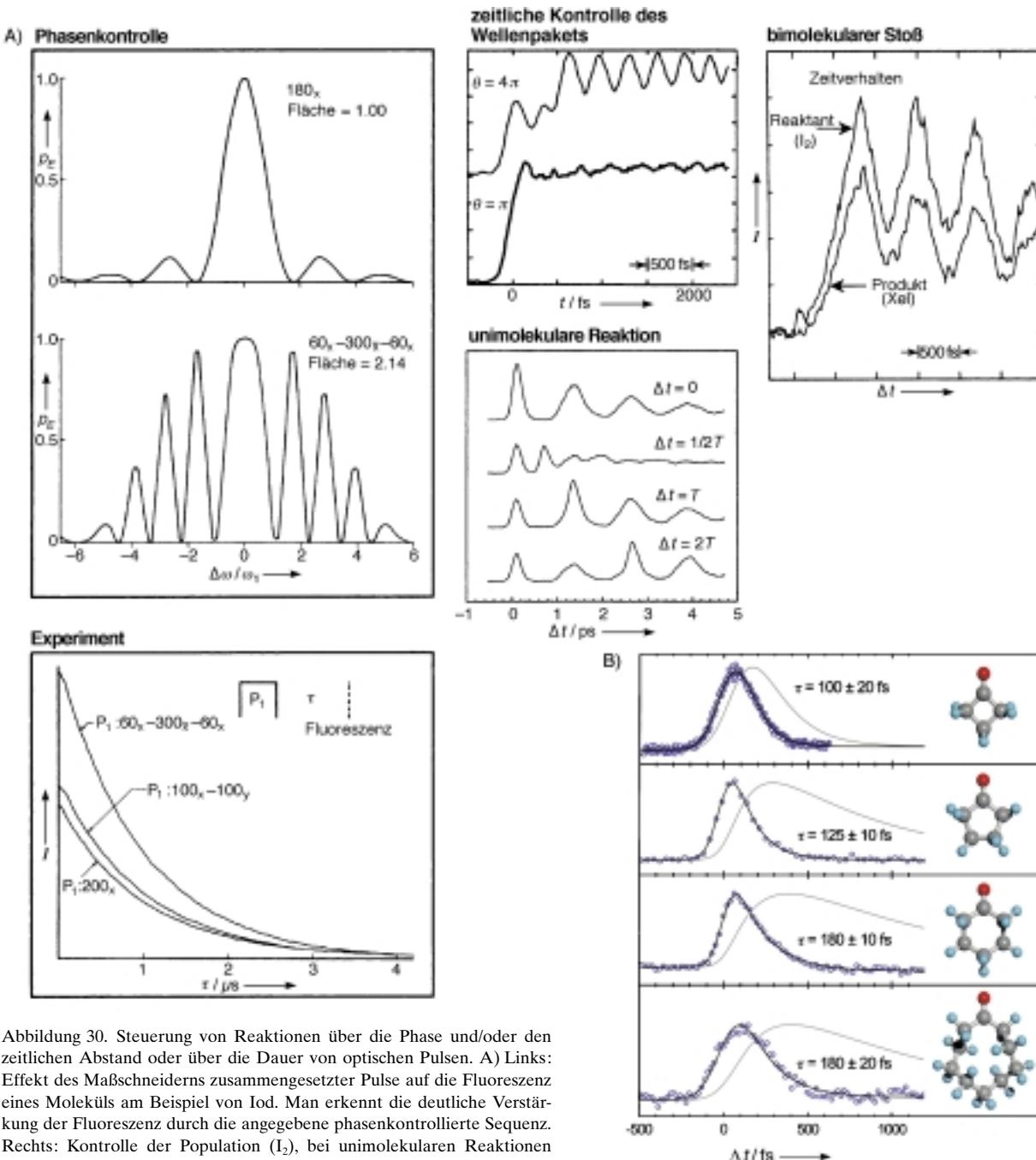


Abbildung 30. Steuerung von Reaktionen über die Phase und/oder den zeitlichen Abstand oder über die Dauer von optischen Pulsen. A) Links: Effekt des Maßschneiders zusammengesetzter Pulse auf die Fluoreszenz eines Moleküls am Beispiel von Iod. Man erkennt die deutliche Verstärkung der Fluoreszenz durch die angegebene phasenkontrollierte Sequenz. Rechts: Kontrolle der Population ( $I_2$ ), bei unimolekularen Reaktionen ( $NaI$ ) und bei bimolekularen Reaktionen ( $Xe + I_2$ ) (siehe Text). B) Lokalisierte Steuerung der Präparation energiereicher Wellenpakete auf der Femtosekunden-Zeitskala, die kürzer ist als die der IVR. Für alle Moleküle ist die Reaktionskoordinate identisch (C-C-Bindung), aber die Strukturen sind zunehmend komplexer. Das gezeigte Verhalten ist alles andere als statistisch.<sup>[77, B20, B24]</sup>

der Femtosekunden-Zeitskala noch nicht im Gleichgewicht befindliche Oberflächen-Elektronenverteilung führt zu einer selektiven Chemie, die sich von der bei äquilibrierter Phononenverteilung oder thermischem Aufheizen unterscheidet.

Die Zukunft wird Erweiterungen und neue Richtungen für die Licht/Materie-Kontrolle im Femtosekundenbereich bringen, die auf der zeitlichen Kohärenz des Lichtes und seiner Interferenz mit Materiewellen beruhen. Vielversprechend ist die Verwendung von Femtosekundenpulsen zum Erreichen

von Selektivität, indem man sich die drei Pulsparameter Zentrfrequenz, Pulsbreite und „Chirp“ über einen iterativen Algorithmus zunutze macht. Der Chirp entspricht dabei in gewisser Weise einem zusammengesetzten Puls der zuvor beschriebenen Art. Die Technik der Flüssigkristallanzüge, die von Andy Weiner für die Femtosekundenpulsformung entwickelt wurde, macht es in Kombination mit der Idee der evolutionären Rückkopplung von Herschel Rabitz möglich, das zur Erreichung kombinatorischer Kontrolle notwendige komplexe Feld  $E(t)$  zu erzeugen. Diese optimale Kontrolle ist, wie von Gerbers Gruppe in Würzburg berichtet wurde,<sup>[37a]</sup> an der Frequenzverdopplungseffizienz und an der Ausbeute einer chemischen Reaktion als Kontrollziele schön demonstriert worden. Vorher schon hatten Kent Wilson et al. die

Bedeutung von Chirp-Pulsen bei der Fokussierung und der Reflexion von Wellenpaketen aufgezeigt.<sup>[37b]</sup> Bei einer neuen Untersuchung nutzten er und Warren Warren den Zugang der evolutionären Rückkopplung zur Optimierung der Fluoreszenz eines Moleküls in Lösung, was an das von uns oben beschriebene Experiment mit zusammengesetzten Pulsen erinnert. Bei der Pulsformung optimiert man das Feld, wobei ein komplexes Muster resultiert, durch viele Generationen hindurch, um die überlebensfähige, gewünschte Population zu erreichen.

Es sei angemerkt, dass alle vorgestellten Schemata die kohärente Zusammensetzung des anfänglichen Wellenpakets und damit die zeitliche Entwicklung in unterschiedliche Kanäle hinein verändern – was sich dabei aber nicht ändert, ist die zeitliche Entwicklung, die durch die natürlichen Kräfte der Atome diktiert werden. Mit intensiven Feldern könnte dies gelingen. Paul Corkum, Thomas Baumert und andere Kollegen haben neuartige Beobachtungen mit intensiven Feldern gemacht.<sup>[38]</sup> Es liegt auf der Hand, dass diese Bereiche der Kontrolle über die Zeit ( $t$ ), die Phase ( $\varphi$ ) (Form), die räumliche Lokalisierung ( $R$ ) und die Intensität ultrakurzer Pulse, um das Potential ( $V$ ) zu verändern, neue Chancen für die Zukunft bieten. Viele Anstrengungen auf theoretischer Seite sind den gegenwärtigen Experimenten bereits vorausgesehen. So ist die Arbeitsgruppe Manz dabei, uns neue Möglichkeiten zu verschaffen, darunter die Enantiomerenanreicherung – durch zeitliche Steuerung der Pulse und Kontrolle ihrer Form (siehe seinen Übersichtsartikel in Lit. [28] mit den 1500 Zitaten). Ich bin hier nicht auf das CW-Kontrollschemata eingegangen, das von Paul Brumer und Moshe Shapiro vorangebracht wurde, und kann auch nicht alle Arbeiten zitieren, die in diesem Bereich erschienen sind.

### 3.6.3. Dynamik in biologischen Systemen

Es hat viele bedeutende Beiträge zur Femtobiologie gegeben (siehe Lit. [28, 39]), zu denen folgende gehören: Untersuchungen zu den Elementarschritten des Sehvorgangs, zur Photosynthese, zur Proteindynamik und zum Elektronen- und Protonentransport in DNA. In Proteinen wie denen der photosynthetischen Reaktionszentren und der Antennenkomplexe – Hämoglobine, Cytochrome und Rhodopsin – finden Femtosekundenereignisse wie Bindungsbruch, Verdrillung oder Elektronentransfer statt. Es lassen sich globale und kohärente Kernbewegungen in diesen komplexen Systemen nachweisen, und möglicherweise ist die Komplexität gar nicht so groß, wie wir meinen: Die Chemie und die Effizienz werden dadurch einzigartig, dass das System seine organisierte Struktur um das „aktive Zentrum“ herum mit der damit verbundenen Einschränkung bezüglich der Übergangszustände und des Energieflusses nutzt. Meiner Ansicht nach sind daher die frühen Femtosekundenvorgänge kritisch für ein Verständnis der Funktion komplexer Systeme, da sie die für die biologische Dynamik wichtigen lokalen Prozesse wiedergeben.

Unsere Bemühungen in dieser Richtung haben sich bislang auf die Dynamik der DNA-Verdrillung, den Elektronentransfer in DNA-Aggregaten, DNA-Basenpaar-Modelle und die

Protein-Ligand-Dynamik konzentriert. Die Arbeiten zur Torsionssteifigkeit von DNA wurden 1980–1982 publiziert und die zum Protonentransfer in Basenpaarmodellen erschienen in den letzten Jahren. Indem Donoren (D) und Aczeptoren (A) kovalent an DNA gebunden wurden, wurden Untersuchungen zum Elektronentransfer in recht gut definierten Aggregaten möglich, und der Einfluss des Abstands konnte analysiert werden. Mit Femtosekundenauflösung erhielten wir die wirklichen Zeitskalen für den Elektronentransfer und konnten die Geschwindigkeiten zum Abstand zwischen D und A in Beziehung setzen. Als Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Jackie Barton veröffentlichten wir die Ergebnisse in den *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Es wurden auch die Zeitskalen der Orientierungskohärenz und der Solvatisierung untersucht, was es uns ermöglichte, die Rolle der Molekülbewegungen einschließlich des Effekts der DNA-Steifigkeit aufzuklären. Die Untersuchungen enthüllten die Natur des ultraschnellen Elektronentransfers und seines Mechanismus: In DNA kann der Elektronentransfer nicht wie bei Proteinen einfach mit einem phänomenologischen Parameter  $\beta$  beschrieben werden. Stattdessen bestimmt die lokale Beteiligung der Basenpaare die Zeitskala und das Ausmaß an kohärentem Transport. Die Moleküldynamik ist für die Beschreibung des Transports entscheidend. Die gemessenen Geschwindigkeiten (Abbildung 31) und der Abstandsbereich für den Transfer lassen vermuten, dass DNA kein effizienter molekularer Draht ist.

Bei Proteinen interessieren uns derzeit die hydrophoben Kräfte und der Elektronentransfer sowie die Sauerstoffreduktion in Metalloenzymmodellen (Abbildung 32). Das erste Thema untersuchen wir in Zusammenarbeit mit Abderrazzak Douhal an menschlichem Serumalbumin (HSA) mit Hilfe des kleinen (Ligand)moleküls Hydroxyphenylmethyloxazol (HPMO) mit Femtosekundenauflösung (siehe Abbildung 31 A). Des Weiteren haben wir uns mit hyperthermophilen Proteinen befasst. Bei Modellenzymen haben wir neuartige Lattenzaun-Strukturen getestet, die bei Raumtemperatur Sauerstoff mit ca. 85-proz. Effizienz an das Zentralmetall binden. Dabei beobachteten wir (Abbildung 32) eine Freisetzung von  $O_2$  innerhalb von 1.9 ps und eine viel längere Zeitskala für die Rekombination. Dies sind ergiebige Gebiete für künftige Forschungsarbeiten, besonders da es sich (ähnlich wie bei den kleineren Benzol/Halogen-Systemen (siehe Abbildung 23)) um bei Raumtemperatur existenzfähige Prototypen für den Übergangszustand von  $O_2$ -Reduktionen durch komplexe Metalloporphyrine handelt. Unser erster Bericht zu diesem Thema, eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Fred Anson am Caltech, erschien kürzlich in der *Angewandten Chemie*.

Für die Zukunft lassen sich neue Erweiterungen voraussehen. Typ und Kontrolle von Enzymreaktionen, die katalytische Funktion des Übergangszustands und der Entwurf künstlicher biologischer Funktionen scheinen vielversprechende Gebiete für Dynamikuntersuchungen zu sein. Auch kann man sich vorstellen, dass sich die Aufnahme der zeitlichen Änderung einer großen biologischen Struktur mit atomarer Auflösung verwirklichen lassen wird. Über einige Erfolge bei UED-Studien an kleinen chemischen Systemen ist

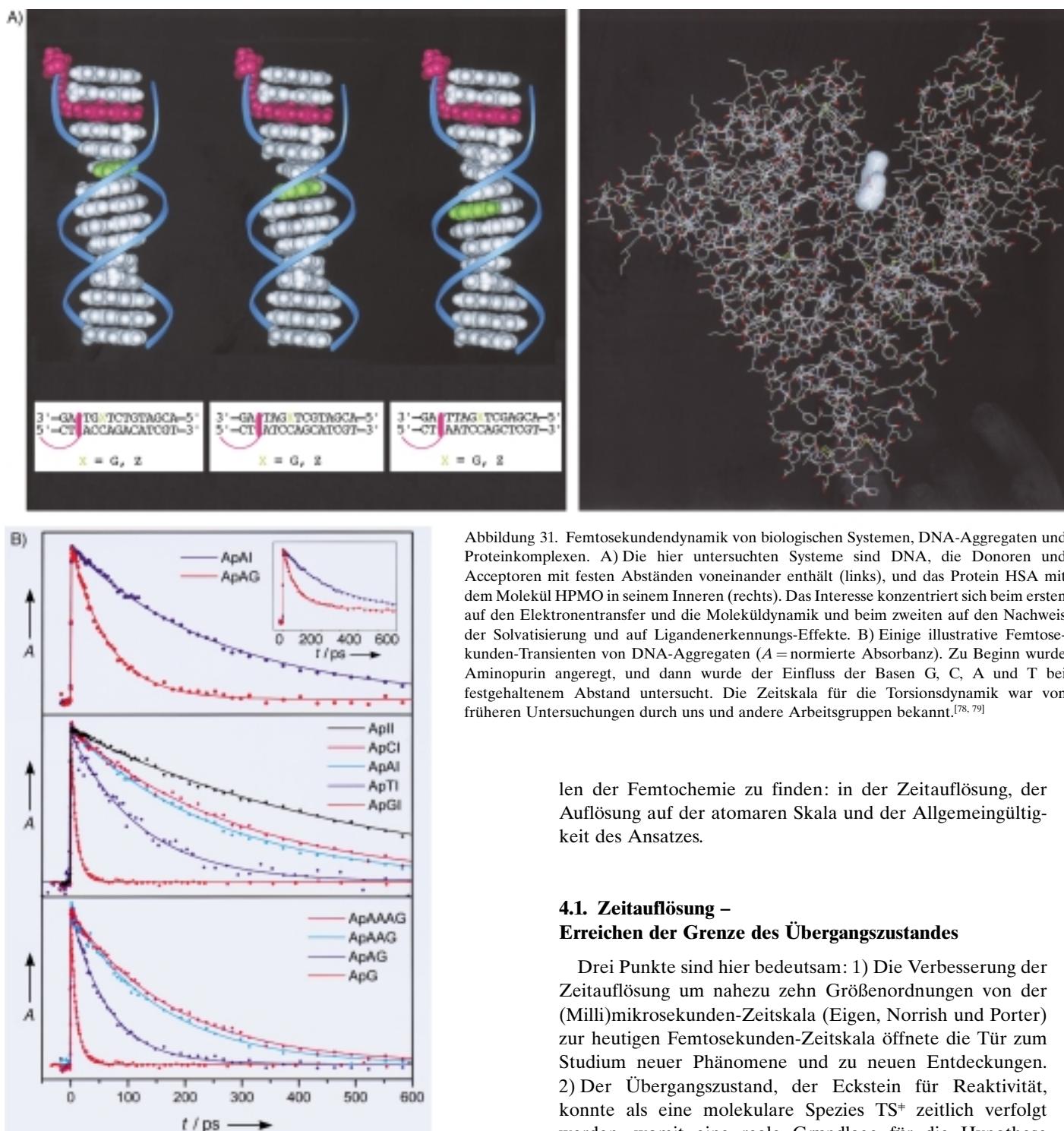


Abbildung 31. Femtosekundendynamik von biologischen Systemen, DNA-Aggregaten und Proteinkomplexen. A) Die hier untersuchten Systeme sind DNA, die Donoren und Aczeptoren mit festen Abständen voneinander enthält (links), und das Protein HSA mit dem Molekül HPMO in seinem Inneren (rechts). Das Interesse konzentriert sich beim ersten auf den Elektronentransfer und die Moleküldynamik und beim zweiten auf den Nachweis der Solvatisierung und auf Ligandenerkennungs-Effekte. B) Einige illustrative Femtosekunden-Transienten von DNA-Aggregaten ( $A$  = normierte Absorbanz). Zu Beginn wurde Aminopurin angeregt, und dann wurde der Einfluss der Basen G, C, A und T bei festgehaltenem Abstand untersucht. Die Zeitskala für die Torsionsdynamik war von früheren Untersuchungen durch uns und andere Arbeitsgruppen bekannt.<sup>[78, 79]</sup>

len der Femtochemie zu finden: in der Zeitauflösung, der Auflösung auf der atomaren Skala und der Allgemeingültigkeit des Ansatzes.

#### 4.1. Zeitauflösung – Erreichen der Grenze des Übergangszustandes

Drei Punkte sind hier bedeutsam: 1) Die Verbesserung der Zeitauflösung um nahezu zehn Größenordnungen von der (Milli)mikrosekunden-Zeitskala (Eigen, Norrish und Porter) zur heutigen Femtosekunden-Zeitskala öffnete die Tür zum Studium neuer Phänomene und zu neuen Entdeckungen. 2) Der Übergangszustand, der Eckstein für Reaktivität, konnte als eine molekulare Spezies  $\text{TS}^+$  zeitlich verfolgt werden, womit eine reale Grundlage für die Hypothese flüchtiger Spezies  $[\text{TS}]^+$  von Arrhenius, Eyring und Polanyi geliefert und der Weg zu zahlreichen neuen Untersuchungen eröffnet wurde. Weiterentwicklungen werden die Untersuchung der Dynamik des Übergangszustands in komplexen Systemen ermöglichen; doch schon jetzt hat der vormals virtuelle Status des Übergangszustands experimenteller Wirklichkeit Platz gemacht.<sup>[5a]</sup> 3) Indirekte Schlüsse, die aus „Rotationsperioden“ als Uhren für uni- und bimolekulare Reaktionen gezogen wurden, können jetzt durch die wirkliche zeitliche Verfolgung der Schwingungsbewegungen ersetzt werden. Dies ist besonders wichtig, wenn es um chemische

bereits berichtet worden. Röntgenbeugung ist eine weitere Richtung. Das endgültige Ziel ist die Aufnahme aller Koordinaten in Raum und Zeit. Die Bedeutung für Themen wie die Proteinfaltung und die molekulare Erkennung ist offenkundig.

#### 4. Anstöße und Konzepte – ein Rückblick

Rückblickend ist der Schlüssel für die Explosion der Forschungsaktivitäten (siehe Lit. [5a]) vielleicht in drei Säu-

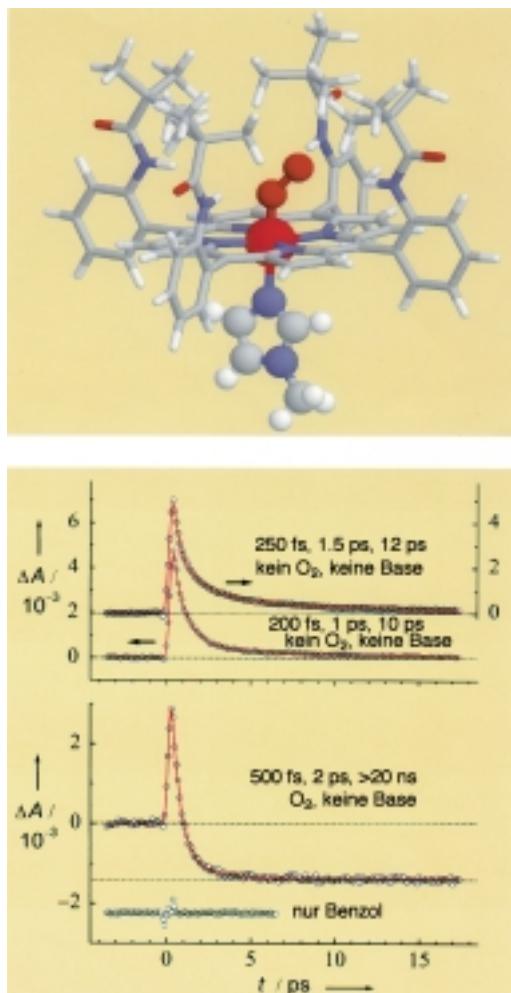


Abbildung 32. Ein Beispiel für die Femtosekundenuntersuchung von Modellen für biologische Systeme wie Hämoglobin und Myoglobin, DNA-Basenpaare und Photosyntheszentren. Oben: Struktur von Dilsauerstoff-Lattenzaun-Cobaltporphyrinen; unten: die Femtosekunden-Transienten, aus denen deutlich die beteiligten Zeitskalen und das Freiwerden von O<sub>2</sub> in 1.9 ps bei Raumtemperatur hervorgehen. Die Untersuchungen an diesem und anderen Modellsystemen sind Teil der fortgesetzten Beschäftigung mit diesem Gebiet.<sup>[40]</sup>

Phänomene wie die Konzertiertheit geht oder wenn die Lebensdauer von Komplexen oder Zwischenstufen viele Schwingungsperioden erreicht.

In den sechziger Jahren waren einige der Meinung, dass die für die Chemie relevante Zeitskala der Mikrosekundenbereich sei.<sup>[40a]</sup> Darüber hinaus dachte man, dass die Unschärfebeziehung die Nützlichkeit einer höheren Zeitauflösung erheblich einschränkt; Kohärenz war nicht Teil des Denkens bei der Entschlüsselung der Kernbewegung auf der Femtosekunden-Zeitskala, wie in Abschnitt 3 (Entwicklung der Femtochemie) und im Folgenden diskutiert wird. Die neue Sichtweise lässt sich mit folgender Feststellung zusammenfassen:<sup>[40b]</sup> „The study of chemical events that occur in the femtosecond time scale is the ultimate achievement in half a century of development and, although many future events will be run over the same course, chemists are near the end of the race against time.“ Manfred Eigen, der seinen Nobelpreis 1967 unter dem Titel „Die ‚unmessbar‘ schnellen Reaktionen“ hielt, meinte zu mir, als ich ihn einmal wegen dieses Titels

aufzog, dass in den fünfziger Jahren niemand die Realisierung von Lasern und die kurzen Pulse, die sie zu liefern imstande sind, habe voraussehen können.

#### 4.2. Auflösung auf atomarer Skala

Zwei Punkte sind hier von Bedeutung: 1) Der Übergang von der Kinetik zur Dynamik: Auf der Femtosekunden-Zeitskala kann man die kohärente Kernbewegung der Atome sehen – oszillatorische oder gequantele Stufen anstelle exponentieller Zerfälle oder Anstiege. Es wurde bewiesen, dass dies bei gebundenen, quasi-gebundenen und nicht gebundenen Systemen ebenso wie bei einfachen (zweiatomige Moleküle) und komplexen Systemen (Proteine) zutrifft. Wegen der Kohärenz können wir die Bewegung klassisch betrachten und sichtbar machen, während die Änderungen tatsächlich erfolgen. 2) Das Problem Unschärfebeziehung: Viele dachten, dass die Pulse von zu geringer Dauer seien und daher wegen der Unschärfebeziehung  $\Delta t \Delta E \sim \hbar$  energetisch breit. Aber wie bereits diskutiert (siehe Abbildung 4), ist Lokalisierung in Einklang mit den beiden Unschärfebeziehungen (siehe Abbildung 4) und Kohärenz der Schlüssel. Die Energie-Uncertainty  $\Delta E$  sollte mit Bindungsenergien verglichen werden: Für einen Puls von 60 fs Dauer gilt  $\Delta E = 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Einzelheiten sind in Lit. [B17] zu finden). In kondensierter Phase mag die Lokalisierung eine kürzere Lebensdauer haben, aber das grundsätzliche Bild bleibt gültig.<sup>[41]</sup>

Nicht nur von einigen Chemikern, sondern auch von sehr bekannten Physikern wurde das Konzept der Kohärenz nicht vollständig akzeptiert. Bei einer 1972 abgehaltenen Welch Conference beschäftigte man sich mit der Picosekunden-Zeitauflösung, weil man fundamentale Beschränkungen für Zeit und Energie als Folge der Heisenbergschen Unschärfebeziehung sah. Nach seinem Vortrag über Laser in der Chemie hatte der Physiker Edward Teller einen regen Gedankenaustausch mit seinem Freund Eugene Wigner, ebenfalls ein Physiker. Schon bei der Picosekunden-Zeitauflösung stellte man die Frage: Gibt es eine natürliche, echte Grenze für die Zeit...? In meiner Dankesrede bei der Verleihung des Welch-Preises (1997) erinnerte ich an diese Diskussionen.<sup>[42]</sup> Obwohl auch er Bedenken wegen der Unschärfebeziehung hatte, fragte Jakob Bigeleisen schon 1977, warum man sich nicht in den „Millijiffy“(Femtosekunden)-Bereich wagen sollte.<sup>[24]</sup>

#### 4.3. Allgemeingültigkeit der Vorgehensweise

Drei Punkte sind hier von Bedeutung: 1.) Im Rückblick war die Femtosekunden-Zeitskala zur Beobachtung der „frühesten“ Dynamik auf der tatsächlichen Zeitskala der chemischen Bindung genau richtig und definierte die frühest mögliche Zeit. 2) Die Methodik ist vielseitig und allgemein, wie durch die Bandbreite an Anwendungen in unterschiedlichen Phasen und auf unterschiedliche Systeme bewiesen wurde. Darüber hinaus hat sie zu neuen Forschungsrichtungen sowohl auf der experimentellen als auch auf der theoretischen Seite auf Gebieten wie Quantenkontrolle und ultraschnelle Beugung

angeregt. 3) Die Zeitauflösung bietet im Vergleich zu anderen Methoden einzigartige Möglichkeiten. Dies sei im Folgenden näher erläutert.

Erstens erscheinen Vorgänge oft nur deshalb komplex, weil wir sie auf einer Zeitskala betrachten, auf der über viele bei den Vorgängen ablaufende Schritte integriert wird. Auf der Femtosekunden-Zeitskala werden diese Schritte aufgelöst, der Vorgang zerfällt in eine Reihe einfacherer Ereignisse. Zweitens kann nur diese Zeitauflösung die Dynamik von Übergangszuständen/Zwischenstufen in Echtzeit liefern, da bei Reaktionen weder die Spektren der Reaktanten noch die der Produkte eine direkte Bedeutung haben. Dies wurde bei komplexen Reaktionen wie denen von transienten reaktiven Zwischenstufen in der Organischen Chemie vielfach demonstriert. Selbst für einfache reaktive Systeme trifft das zu. Zum Beispiel enthält die spektrale Bandbreite des leicht dissoziierenden ICN keine Information über die tatsächliche Dynamik der Kernabstände zwischen den Fragmenten I und CN oder über transiente Konfigurationen, da sie lediglich die Steilheit des Potentials bei der anfänglichen Kernkonfiguration wiedergibt. Bei nichtreaktiven Molekülen tritt eine andere Erschwernis auf: Die Spektren sind, besonders bei komplexen Systemen, in der Regel inhomogen verbreitert. Drittens können wir wegen der Zeitauflösung die Bewegung beobachten, ohne von einem mathematischen Gebilde aus Eigenzuständen oder anderen indirekten Methoden Gebrauch machen zu müssen.

Es ist erwähnenswert, dass Reaktionen sowohl im angeregten Zustand als auch im Grundzustand untersucht werden können. Seit geraumer Zeit ist bekannt, dass sich durch Verwendung von Mehrfachpulsen der Grundzustand eines Systems populieren lässt und sich daher Population und Kohärenz des Systems verfolgen lassen.<sup>[23]</sup> Dafür geeignet sind unter anderem CARS (kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie), DFWM (degenerate four-wave mixing), SRS (stimulierte Raman-Spektroskopie),  $\pi$ -Pulse oder die direkte IR-Anregung. Zwei jüngere Beispiele sind hier die Verwendung von Femtosekunden-IR-Pulsen, um Reaktionen in flüssigem Wasser zu studieren, bei denen die Beweglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle spielt (diese Arbeiten wurden in Frankreich und in Deutschland durchgeführt<sup>[43]</sup>), und der Einsatz von CARS zur Untersuchung von Polymeren in ihrem Grundzustand, worüber wir gemeinsam mit den Arbeitsgruppen von Kiefer und Materny veröffentlicht haben (siehe Abbildung 28). Grundzustandsdynamiken wurden auch mittels der neuartigen Femtosekunden-Photobösung bei negativ geladenen Ionen untersucht. Das Teilgebiet der Femtosekundendynamik von Ionen wird heute in mehreren Laboratorien intensiv bearbeitet.<sup>[44]</sup>

#### 4.4. Einige Konzepte

Neue Konzepte und Phänomene sind zum Vorschein gekommen, zu denen die folgenden gehören: Lokalisierung von Wellenpaketen, Reaktionsweg-Kohärenz, Einzelmolekül-Trajektorie, Energienlandschaften gegenüber dem Reaktionsweg, Bifurkation, chemische gegenüber spektroskopischer Dynamik (Zeitskalen), Konzertiertheit, dynamischer

aktiver Raum, nichtstatistisches (nichtergodisches) Verhalten, dynamischer Käfigeffekt (durch Energieverlust im Gegensatz zur Einschränkung durch eine Barriere), mikroskopische Reibung (Energiebetrachtung gegenüber mechanischer) und inhomogene Dynamik von (z.B. biologischen) Systemen „weicher Materie“ (soft matter) mit einem ganzen Bereich von Zeitskalen. Diese Konzepte sind in den Originalveröffentlichungen diskutiert, und nur einige wenige sollen im Folgenden herausgehoben werden:

##### 4.4.1. Resonanz (Nichtgleichgewichtsdynamik)

Das Konzept der Resonanz bei chemischen Bindungen geht auf die Ära von Linus Pauling und die Idee der Umwandlung von Elektronenstrukturen ineinander zurück. Diese Umwandlung war eine Hypothese, keine beobachtbare Tatsache. In der Quantenmechanik sprechen Chemiker meist über Eigenzustände des Systems, die stationär sind und sich zeitlich nicht entwickeln. Die Resonanz in der Dynamik dagegen ist ein Konzept, das keine stationären Zustände enthält. Durch kohärente Präparation von Molekülen ist es möglich, einen nichtstationären Zustand (Nichtgleichgewichtszustand) bei einer gegebenen Kernkonfiguration herzustellen und das System sich zeitlich entwickeln zu lassen. Bei unseren Untersuchungen wurde dies für die Schwingungsenergiumenteilung, die Rotationsorientierung und die Wellenpaketbewegung der Kerne gezeigt. Eine derartige nichtstationäre zeitliche Entwicklung verletzt die Unschärfebeziehung nicht und ist grundlegend für die chemische Dynamik.

##### 4.4.2. Kohärenz (Dynamik vom Typ eines Einzelmoleküls)

Vielelleicht eines der mächtigsten Konzepte in der Femtochemie ist die Kohärenz des Moleküls, des Ensembles und der Trajektorie. Erstens spiegelt sich die durch einen Femtosekundenpuls erzeugte Kohärenz in der Bewegung des Wellenpaketes wider; bei einer kräftefreien Bewegung ist die Gruppengeschwindigkeit die Geschwindigkeit eines freien Teilchens ( $p/m$ ), die Bewegung ist klassisch.<sup>[45]</sup> Zweitens ermöglicht sie, das inkohärente Verhalten eines Ensembles in eine kohärente Molekül-Trajektorie zu „transformieren“, und zwar weil sich das System auf der Femtosekunden-Zeitskala räumlich bewegen und lokalisieren lässt, und das mit einer Lokalisierungslänge  $\Delta R$ , die nur von der Unschärfe des Anfangssystems abhängt (typischerweise ca. 0.05 Å). Alle Moleküle, die nicht miteinander wechselwirken, liegen in diesem Bereich. Die chemisch interessante Längenskala ( $R$ ) beträgt einige Ångström, deshalb verhält sich das System so, als ob es sich auf einer Einzelmolekül-Trajektorie bewegte (Abbildung 33). Weil der Anfangszustand auf der Femtosekunden-Zeitskala nahezu unversehrt bewegt wird, ist die einzige Form der Dispersion diejenige, die dazu führt, dass die verschiedenen Trajektorien unter dem Einfluss der neuen Kräfte der Energienlandschaft oder aufgrund äußerer Störungen, wie die Solvatisierung eine darstellt, auseinander laufen. Verwendet man längere Pulse zur Präparation, dann liegt  $\Delta R$  auf der Längenskala von  $R$ , man landet wieder bei der Kinetik der Zustände. In der Sprechweise der Zeitdomäne heißt das,

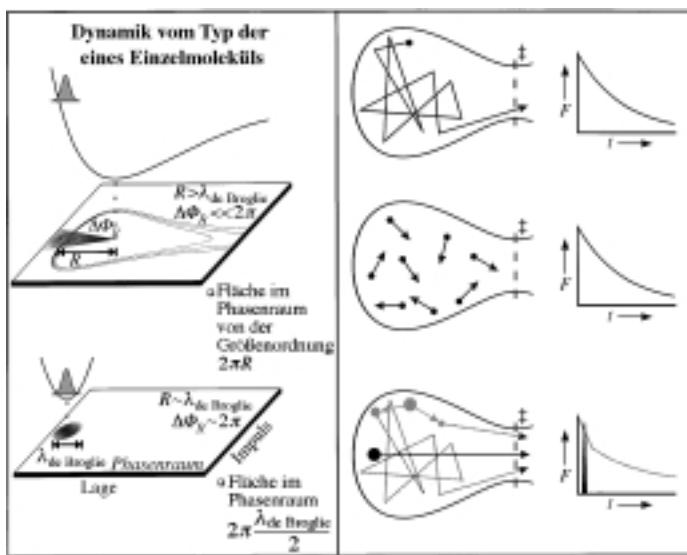


Abbildung 33. Das Konzept der Kohärenz bei der Dynamik auf atomarer Skala und bei der Kontrolle nichtstatistischen Verhaltens. Das Phasenraumbild links zeigt die Stabilität der Kohärenz; man beachte die Größe des Phasenraums des Anfangszustands relativ zu der des Phasenraums der Reaktion. Rechts ist vereinfacht ein Konfigurationsraum wiedergegeben, der aus der Reaktionskoordinate und allen nichtreaktiven Koordinaten senkrecht dazu besteht (ein äquivalentes Phasenraumbild lässt sich ebenfalls konstruieren). Es sind drei interessante Fälle beschrieben: oben: die ergodische Dynamik; Mitte: die inkohärente Präparation; unten: die kohärente Präparation eines Wellenpaketes, wobei die anfängliche Lokalisierung (räumlich und zeitlich) sowie die Bifurkation in direkte und indirekte Reaktionstrajektorien zu sehen ist. Kürzlich in meiner Gruppe durchgeführte theoretische Studien zum zugehörigen zeitlichen Verhalten (K. Møller) haben die getrennten Bereiche für den Einfluss der Präparation offengelegt – vom Wellenpaket zu einem mikrokanonischen Grenzfall.  $F = \text{Fluss}$ .

dass die inhomogene Kohärenzzerfallszeit des Ensembles relativ lang gegenüber der Femtosekunden-Präparationszeit ist und die homogene Dynamik und tatsächliche Kohärenz des Wellenpakets dominant werden, wie in dieser Übersicht und an anderer Stelle viele Male demonstriert wurde. Drittens ist das Konzept der Kohärenz entscheidend, um zu einer kohärenten Trajektorie für Reaktionen zu gelangen. Eine solche Steuerung führt über die Präparation eines lokalisierten Wellenpakets zum Herausprojizieren des nichtstatistischen Verhaltens (Abbildung 33); das Ergebnis unterscheidet sich damit von dem einer inkohärent präparierten (z. B. durch chemische Aktivierung) oder einer räumlich diffusen Konfiguration (mit Langzeitmethoden erhalten). Das Konzept der Kohärenz ist grundlegend und mit vielen Phänomenen direkt verknüpft: Bewegung auf atomarer Skala, Kohärenz des Reaktionsweges (vom Übergangszustand zu den Produkten), Trajektorien auf einer Energielandschaft im Gegensatz zu einem einzigen Reaktionsweg, energetische gegenüber entropischen Strukturen in der Nähe des Übergangszustands und konischer Durchschneidungen, kohärenter Käfigeffekt aufgrund des Lösungsmittels, Bifurkationen und andere.

#### 4.4.3. Übergangsstrukturen (Dynamik auf Energielandschaften)

Dieses Konzept wurde uns nach Untersuchungen der Elementardynamik bei einfachen Reaktionen zwischen drei

Atomen und bei komplexen Reaktionen in organischen Systemen klar. Traditionell arbeitet man mit einem Reaktionsweg und unterscheidet zwischen einem Übergangszustand und einer reaktiven Zwischenstufe aufgrund der Ab- oder Anwesenheit einer Potentialmulde – gibt es keine Mulde, werden keine Bindungen geknüpft, und wir können daher nicht von einer „realen“ Struktur sprechen. Auf der Femtosekunden-Zeitskala können wir eine kontinuierliche Trajektorie von Übergangsstrukturen isolieren, von denen keine in einer Potentialmulde liegt. Solche Strukturen sind durch Änderungen der Bindungsordnung definiert und führen zu einer Familie von Trajektorien der Reaktionsprodukte. Daher sind die beiden klassischen Wege – „konzertierte“ oder „sequenzieller“ Prozess – selbst bei einem Dreiatom-System nur eine grobe Näherung für die tatsächliche Dynamik auf der Energielandschaft. Es existiert eine ganze Verteilung von Reaktionszeiten und freigesetzter kinetischer Energie. Das Problem wird noch schwieriger, wenn die Potentiallandschaft komplex ist und nahezu flache Energiebereiche oder Entropieänderungen aufweist, wie im Fall komplexer organischer Reaktionen und der Proteininfaltung in Abschnitt 2 diskutiert wurde. Das Konzept der Übergangsstrukturen und der Dynamik auf Energielandschaften ist für die Aspekte, die sich auf Stereochemie, Produktverzweigung und Selektivität beziehen, sowie für die echte Unterscheidung zwischen Übergangszustand und Zwischenstufe in vielen Reaktionen von Bedeutung. Schließlich verwischt die Existenz einer solchen Familie von Trajektorien auf der Energielandschaft die enge Definition des Übergangszustands als ausschließlich der Sattelpunkt. Konzertierte, d. h. strikt synchrone Reaktionen existieren eigentlich gar nicht (siehe Abschnitte 2 und 3).

#### 4.4.4. Reduzierter Raum (gerichtete Dynamik)

Ein weiteres wesentliches Konzept in der Dynamik ist die Reduktion des Raumes der Kernkoordinaten auf den Unterraum, der für die Reaktivität und das strahlungslose Verhalten in komplexen Systemen entscheidend ist. Die Femtosekunden-Zeitskala erlaubt es einem hier, die frühesten Ereignisse aus allen möglichen Vorgängen herauszuprojizieren. In komplexen Systemen mit vielen Freiheitsgraden konzentriert man sich auf den reduzierten Raum; der verbleibende Raumbereich wird ein „Kontinuum“. Auf diese Art wechselt man von einer vieldimensionalen PES ( $3N - 6$  Koordinaten) zu wenigen Koordinaten mit einem zusätzlichen, schwach gekoppelten Kontinuum. Diese Idee stand im Mittelpunkt unserer Beschreibung des dynamischen Isotopeneffekts in Elementarreaktionen, der Bifurkation in chemische und photophysikalische Kanäle durch konische Durchschneidungen, der Konzertiertheit und der Stereochemie in organischen Reaktionen, des nichtstatistischen Verhaltens und der Reaktionskontrolle in großen Systemen bei hohen Energien. Die Folgen für die Photochemie sind bemerkenswert: Reaktionen, die von energiereichen Zuständen ( $\pi$ ,  $\pi^*$ , Rydberg etc.) ausgehen, ergeben in der Regel Grundzustandschemie, und die Bifurkation in konische Durchschneidungen ist der Schlüssel dazu; bei Übergängen, an denen  $\sigma^*$ -Orbitale beteiligt sind, wird die Zeitskala für den Bindungsbruch ähnlich der für das Durchtreten durch die

konische Durchschneidung, was zu kokurrierenden chemischen Reaktionskanälen führt. Möglicherweise ist dieses Konzept des reduzierten Raumes auch für biologische Dynamiken wichtig. Durch die Reduktion des Raumes für die Dynamik laufen Ereignisse effizient und ohne „Ver schwendung“ von Energie an alle möglichen Freiheitsgrade ab. Außerdem macht eine so definierte lokale Aktivität das System robust und immun gegen die Übertragung von „Schäden“ über große Entfernung. Die ultrakurze Zeitskala ist entscheidend, weil das System auf ihr wichtige von unwichtigen Ereignissen trennt – DNA-Basen zeigen sehr schnelle (strahlungslose) Energiedissipation, der Elektronen transfer in DNA ist lokal ultraschnell, und das sehr effiziente erste Ereignis beim Sehprozess benötigt nur 200 fs.

## 5. Nachwort

Auf unserem Weg zu immer kürzeren Zeitskalen – von der Millisekunden-Zeitauflösung bis zum heutigen Stand der intensiv genutzten Femtosekunden-Möglichkeiten – hat jeder Schritt zu überraschenden Entdeckungen, neuem Verständnis und neuen Rätseln geführt. In ihrem Herausgebervorwort zum zehnjährigen Bestehen der Femtochemie stellten Will Castleman und Villy Sundström diesen Fortschritt in einen historischen Zusammenhang.<sup>[46a]</sup> Lit. <sup>[5a]</sup> befasst sich ausführlich mit dem Gebiet und seiner Stellung über mehr als ein Jahrhundert an Entwicklungen. Die Entwicklungen werden weitergehen, und man wird neue Forschungsrichtungen einschlagen. Sicherlich werden Untersuchungen zu Übergangszuständen und ihren Strukturen in Chemie und Biologie aktuell bleiben; dabei wird sich die Ausrichtung von einfachen Systemen zu komplexen Enzymen und Proteinen<sup>[47]</sup> und von der Detektion zur Kontrolle von Materie ändern.

Da die heutigen Femtosekundenlaser (4.5 fs) die Grenze der Zeitauflösung für Phänomene, die mit der Kernbewegung gekoppelt sind, erreichen, kann man fragen: Gibt es noch einen Bereich, in dem der Wettlauf gegen die Zeit fortgesetzt werden kann? Sub-Femtosekunden- oder Attosekunden( $10^{-18}$ s)-Auflösung könnte eines Tages die direkte Beobachtung der Elektronenbewegung ermöglichen. Ich erwähnte diesen Punkt 1991 in einem Übersichtsartikel für die *Faraday Discussions*,<sup>[B17]</sup> seitdem ist nicht viel über diese Frage berichtet worden, wenn man von einem gewissen Fortschritt bei der Erzeugung von Sub-Femtosekundenpulsen absieht.<sup>[46b]</sup> Das könnte sich in den kommenden Jahrzehnten ändern, und vielleicht werden wir dann Elektronenumordnungen – beispielsweise im Benzolmolekül – in Echtzeit betrachten. Außerdem wird es Untersuchungen geben, die sich mit der Kombination der „drei Skalen“ befassen, die im Vorwort erwähnt wurden – Zeit,

Länge und Zahl. Wir werden wahrscheinlich eine Erweiterung der Untersuchungen auf die Femtosekundendynamik von einzelnen Molekülen und von Molekülen auf Oberflächen (z.B. unter Verwendung des Rastertunnelmikroskops) beobachten. Aus der Kombination von Zeit- und Längenauflösung werden einzigartige Möglichkeiten für den wichtigen Übergang von Molekülstrukturen zu -dynamiken und -funktionen erwachsen (siehe Abschnitt 3.6). Auch sollte es denkbar sein, Femtochemie bei Temperaturen von Mikro- bis Nanokelvin zu betreiben, indem man Laserkühlung und andere Kühlungstechniken verwendet.

Es scheint, dass wir auf der Femtosekunden- bis Attosekunden-Zeitskala die „Inverse“ zum Zeitpunkt des Urknalls erreichen (Abbildung 34), wobei der menschliche Herzschlag sich gerade des geometrischen Mittels der beiden Grenzwerte „erfreut“. Die Sprache der Moleküldynamik ähnelt sogar der der kosmologischen Dynamik. Kosmologen sprechen von Energielandschaften und Übergangszuständen beim Urknall und bei der Ausdehnung des Universums!<sup>[48]</sup> Vielleicht nähern wir uns einer universellen Grenze für die Zeit!

Ich selbst hatte den reichen Ertrag all der Richtungen, die in dieser Anthologie umrissen sind – aus Platzgründen ist die Liste keineswegs vollständig –, ursprünglich nicht erwartet. Eines ist mir klar: Meine Arbeitsgruppe und ich haben die Odyssee der Entdeckungen, zu sehen, was man vorher nicht sehen konnte, neue Kenntnisse zu erlangen und neue Konzepte zu entwickeln, genossen. Vielleicht lässt sich dieses Gefühl am besten mit den Worten des englischen Archäologen Howard Carter vom 25. November 1922 beschreiben, als er den ersten Blick auf den unschätzbar kostbaren Inhalt des Grabs von Tut-Anch-Amun warf – „At first, I could see nothing, ... then shapes gradually began to emerge ...“. Lord

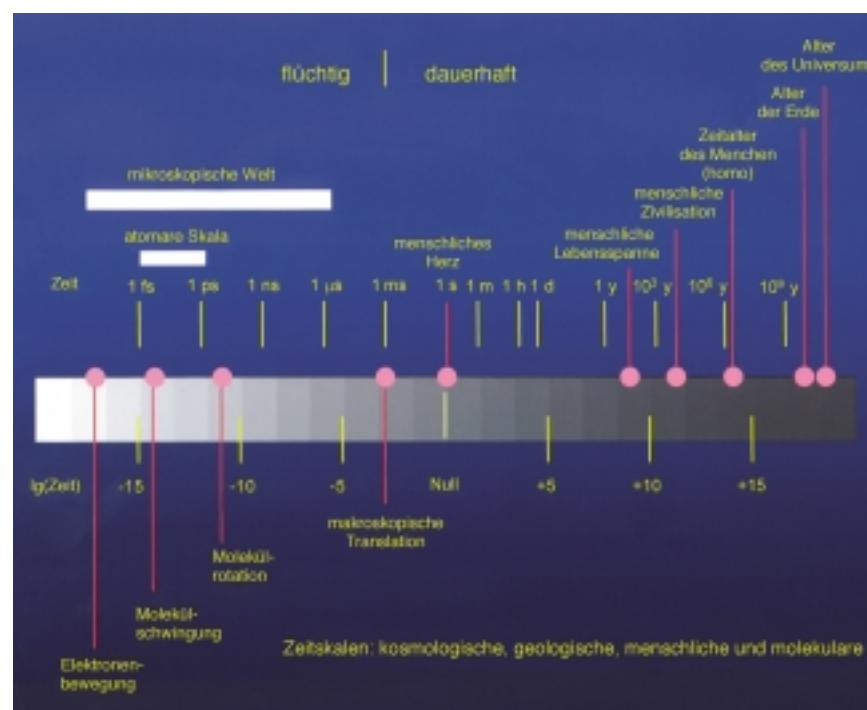


Abbildung 34. Zeitskalen für kosmologische, geologische, menschliche und molekulare Ereignisse. Die gezeigte Zeitskala umfasst mehr als dreißig Größenordnungen vom Urknall bis zum Femtosekunden-Zeitalter.<sup>[B25]</sup>

Carnarvon, der diese Ausgrabung finanzierte, fragte, als er mit Carter hineinblickte: „What do you see?“ Carter erwiderte: „Beautiful Things“, „Beautiful Things“. Das ist auch der Reiz von Entdeckungen in den Naturwissenschaften. Ihr Ziel ist es, die versteckte Einfachheit und Schönheit der Wahrheit in der Natur zu entschleiern. Als ich kürzlich mit meiner Frau das Los Angeles County Museum of Art besuchte, stand ich vor van Goghs Meisterwerk – Mandelblüte (Abbildung 35) – und bestaunte die Schönheit des großen Bildes und die Unvorhersagbarkeit seiner Details. Das findet sich auch im Wesen wissenschaftlicher Entdeckungen.



Abbildung 35. Die Mandelblüte (St. Rémy, 1890) von Vincent van Gogh (1853–1890). Bei einem guten Anfang kommt es, auch wenn die Ausbildung von Verzweigungen nicht vorhersagbar ist, zu prächtiger Blüte, und das Gesamtbild ist schön (Los Angeles County Museum of Art).

Die Femtowissenschaften werden sicherlich viele ideenreiche und unvorhersagbare Beiträge hervorbringen. Ich hoffe, dass ich mich an dieser Zukunft ebenso sehr erfreuen werde, wie ich die Vergangenheit genossen habe. Benjamin Franklin schrieb einmal: „The progress of human knowledge will be rapid and discoveries made of which we at present have no conception. I begin to be almost sorry I was born so soon since I cannot have the happiness of knowing what will be known in years hence.“

## 6. Anhang

### 6.1. Einführung in die Femtoskopie, Kohärenz und Atome in Bewegung

#### 6.1.1. Pump/Abtast-Femtoskopie

In der Hochgeschwindigkeitsphotographie wird eine kontinuierliche Bewegung durch Verwenden einer kurzen Belichtungszeit in Einzelbilder zerlegt („Einfrieren“). Zum Beispiel betrug im Experiment von Muybridge (siehe Abschnitt 1) die Verschlusszeit (Belichtungszeit) zwei Millisekunden, und die Geschwindigkeit der Bewegung lag bei  $10 \text{ m s}^{-1}$ . Daraus resultierte eine wohldefinierte Auflösung (Geschwindigkeit  $\times$  Belichtungszeit) von 2 cm; die Zahl der Einzelbilder pro Sekunde war etwa zwanzig, da die Kameras 0.5 m voneinander entfernt aufgestellt waren. Der gewaltige

Unterschied zu Experimenten mit Molekülen besteht in den erheblichen Unterschieden in der Geschwindigkeit ( $1 \text{ km s}^{-1}$ ), der Auflösung ( $10^{-8} \text{ cm}$ ) und der Zahl der beteiligten Moleküle (Millionen). Für diese Geschwindigkeit und Auflösung müssen die ultrakurzen Blitze Belichtungszeiten in der Größenordnung von 100 fs liefern, und in einer Sekunde könnten  $10^{13}$  Einzelbilder aufgenommen werden! Lasertechniken mit ultrakurzen Pulsen haben die direkte Erforschung dieses Zeitbereiches Realität werden lassen (Abschnitte 2 und 3). Spektroskopie, Massenspektrometrie und Beugung spielen bei der Untersuchung molekularer Prozesse die Rolle der Ultra-Hochgeschwindigkeitsphotographie.

Ein Femtosekunden-Laserpuls liefert die Verschlusszeit für das Einfrieren der Kernbewegung mit der erforderlichen räumlichen Auflösung. Der Puls tastet die Bewegung in der Art eines Stroboskops ab, d.h. durch pulsierende Beleuchtung des Moleküls in Bewegung und durch Aufzeichnen oder Photographieren des jeweiligen Schnappschusses. Eine volle Sequenz der Bewegung wird durch Verwenden einer zeitlich genauen Abfolge dieser Abtastpulse erreicht, die die Zahl der Einzelbilder pro Sekunde definiert. Obwohl sich diese Art des Abtastens von der von Muybridge unterscheidet, ist sie im Prinzip äquivalent zu seiner Verwendung von Kameras (mit Verschlüssen) als Abtastmethode. Bei Molekülen gibt es für die Untersuchung der Bewegung drei weitere Voraussetzungen. Erstens muss zur zeitlichen Aufnahme der Bewegung der Zeitnullpunkt, ebenfalls mit einer Genauigkeit von einigen zehn Femtosekunden, definiert sein. Zweitens muss die Bewegung synchronisiert sein, da typischerweise Millionen von Molekülen zur Aufnahme der Molekülbewegung verwendet werden. Drittens muss molekulare Kohärenz (siehe Abschnitt 6.1.2) erzeugt werden, um die Kerne lokalisieren zu können. Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn man einen Femtosekunden-Pump-Laserpuls (Auslöser) verwendet. Dadurch ergibt sich das, was man als Pump/Abtast-Konfiguration bezeichnet.

Mit dieser Methodik wird der zu studierende Prozess von dem Augenblick an, in dem die zu untersuchende Substanz Strahlung aus dem Pumppuls absorbiert, zeitlich verfolgt. Der Durchgang eines Abtastpulses durch die Probe zu einem späteren Zeitpunkt liefert einen Schnappschuss vom Zustand des Systems in diesem Moment. Bei Femtosekunden-Untersuchungen, bei denen der relative Zeitabstand auf Femtosekunden genau benötigt wird, werden die Pump- und Abtastpulse synchron erzeugt; dann wird der Abtastpuls über eine einstellbare optische Wegstrecke umgeleitet (siehe Abbildung 5). Wegen der endlichen Lichtgeschwindigkeit wird der Weglängenunterschied in einen Unterschied zwischen den Ankunftszeiten der beiden Pulse in der Probe übersetzt ( $1 \mu\text{m}$  entspricht 3.3 fs). Die einzelnen Schnappschüsse werden zusammengesetzt und ergeben eine vollständiges Bild der kontinuierlichen zeitlichen Entwicklung – einen Film; dieses Verfahren kann man als Femtoskopie bezeichnen.

#### 6.1.2. Kohärenz und Atombewegung

In einer klassischen Beschreibung sind die Bewegungen der Kerne teilchenartig, d.h., sie verhalten sich wie Murmeln auf

einer Potentialfläche. Auf der Skala der Atommassen und -energien kommt der quantenmechanische Welle-Teilchen-Dualismus ins Spiel, Bezeichnungen wie Lage und Geschwindigkeit, die in klassischen Systemen üblich sind, müssen hier vorsichtig und in Übereinstimmung mit der Unschärfebeziehung angewendet werden, die Grenzen für die Genauigkeit simultaner Messungen definiert. Bekanntlich wird der Zustand eines jeden Materiesystems in der Quantenmechanik durch eine räumlich veränderliche „Wellenfunktion“ definiert, die viel Ähnlichkeit mit Lichtwellen hat. Da die Wellennatur des Lichts ein viel vertrauteres Konzept ist als die der Materie, werden wir Licht verwenden, um die Idee der Superposition und Interferenz von Wellen einzuführen, die eine bedeutende Rolle für die Atombewegung spielt.

Wenn Licht von zwei oder mehr Quellen räumlich überlagert wird, müssen zur Bestimmung des Lichtfeldes die momentanen Feldamplituden (nicht die Intensitäten) jeder Quelle addiert werden. Ein bekanntes Beispiel ist das Youngsche Doppelspalt-Experiment, bei dem Licht aus einer einzigen Quelle durch zwei parallel auf einem Schirm angebrachte Spalte hindurchgelangt und im Raumbereich dahinter zwei phasenohärente Felder gleicher Wellenlänge und gleicher Amplitude erzeugt. An Stellen, an denen sich der Abstand zu den beiden Spalten um  $n + \frac{1}{2}$  Wellenlängen unterscheidet (ganzzahliges  $n$ ), addieren sich die Wellen zu jedem Zeitpunkt zu null, und kein Licht wird detektiert. An allen anderen Orten heben sich die Feldamplituden nicht auf. Daher entsteht ein stationäres Muster (Abbildung 36, Ein-

schub) aus hellen und dunklen Interferenzstreifen („Licht + Licht → Dunkelheit + mehr Licht“). Aus der Lichtwellenlänge und dem auf einen Schirm projizierten Streifenabstand erhält man ein Maß für den Spaltabstand. Bei der Röntgenbeugung ermöglichen es derartige Interferenzen, die Molekülstruktur mit atomarer Auflösung zu erhalten – die Atome ersetzen dabei die Spalte.

Bei den Untersuchungen zur Bewegung haben wir das Konzept der Kohärenz zwischen Molekülwellenfunktionen genutzt, um die Dynamik mit einer Auflösung auf atomarer Skala zu erhalten – die zeitliche Änderung von Molekülstrukturen. Molekülwellenfunktionen sind räumlich diffus und bewegen sich nicht. Die Superposition mehrerer Wellenfunktionen mit geeignet gewählten Phasen kann einen räumlich lokalisierten und sich bewegenden kohärenten Überlagerungszustand erzeugen, der als Wellenpaket bezeichnet wird (Abbildung 36). Die Ursache für eine solche räumliche Lokalisierung ist konstruktive und destruktive Interferenz (wie bei der Interferenz von Lichtwellen). Das Wellenpaket hat eine wohldefinierte (Gruppen-)Geschwindigkeit und räumliche Lage, wodurch es mit einer sich bewegenden klassischen Murmel vergleichbar wird, nun aber mit atomarer Auflösung. Das Femtosekunden-Licht erzeugt die Kohärenz und macht es möglich, räumliche und zeitliche Auflösung auf atomarer Skala zu erreichen, ohne die Unschärfebeziehung zu verletzen.

In Abbildung 4B ist ein Schnappschuss der räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit (in Rot) eines Wellenpakets

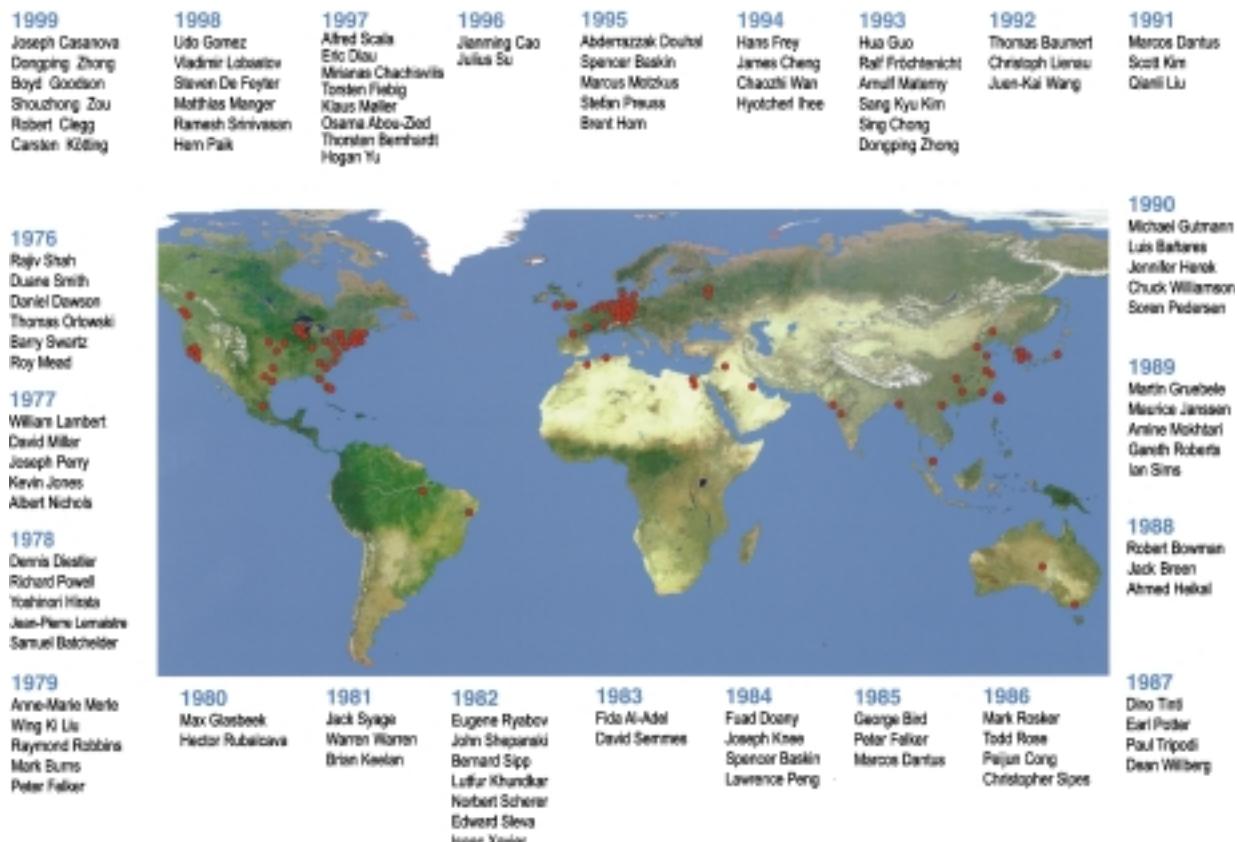


Abbildung 36. Die internationale Zusammensetzung der Caltech-Gruppe von 1976–1999. Die roten Kreise sind meist aus vielen Punkten zusammengesetzt und geben über einhundert Doktoranden, Postdoktoranden und Gastwissenschaftler wieder, aus denen die Forschungsmannschaft im Laufe dieser Jahre bestand.

gezeigt, das aus Wellenfunktionen mit  $n = 16 - 20$ , gewichtet gemäß der Verteilungsfunktion (links neben den Wellenfunktionen gezeigt), gebildet wird. Die Berechnung erfolgte mit harmonischen Wellenfunktionen, die die Schwingungszustände eines zweiatomigen Moleküls (hier: Iod) darstellen;  $n$  ist die Quantenzahl. Über die Zeit bewegt sich das Wellenpaket in der Potentialmulde hin und her. Solange das Wellenpaket (Breite: 0.04 Å) auf der Skala des zur Verfügung stehenden Raumbereiches (0.6 Å zwischen den Potentialwänden) hinreichend lokalisiert bleibt (der in der Abbildung gezeigte Zustand), ist eine Beschreibung mit Hilfe klassischer Konzepte wie Ort und Impuls eines Teilchens vollkommen angemessen. Auf diese Weise lässt sich für reaktive wie für nichtreaktive Systeme Lokalisierung in Zeit und Raum gleichzeitig erreichen (siehe Abschnitt 3.4). Man beachte, dass die Breite des mit 20-fs-Pulsen präparierten Wellenpakets dicht bei der Unschärfe der Bindungslänge für den Anfangs-Grundzustand ( $n = 0$ ) liegt. Um das Wellenpaket mit der gegebenen Phasenzusammensetzung am inneren Umkehrpunkt zu erzeugen, muss es bei einem Kernabstand von 2.4 Å vertikal nach oben befördert werden. Erfolgte dies beim gezeigten Abstand für  $n = 0$ , würde das Wellenpaket eine andere Phasenzusammensetzung haben und zu Beginn in der Mitte der Potentialmulde lokalisiert sein.

Die Beobachtung von Bewegung in realen Systemen erfordert nicht nur die Bildung lokalisierter Wellenpakete in jedem Molekül, sondern auch eine geringe räumliche Verteilung der typischerweise in Millionen von Molekülen, an denen die Messung erfolgt, gebildeten Wellenpakete. Der Schlüssel zur Erfüllung dieser Bedingung liegt im Allgemeinen a) in der wohldefinierten Gleichgewichtskonfiguration der untersuchten Moleküle vor der Anregung und b) in der „augenblicklichen“ Femtosekunden-Anregung des Wellenpaketes. Die räumliche Einengung (in diesem Fall 0.04 Å) des Anfangs-Grundzustands des Systems sorgt dafür, dass alle Moleküle, ein jedes mit seiner eigenen Kohärenz innerhalb der Zustände, die sein Wellenpaket bilden, ihre Bewegung auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustands in einem Bereich der Bindungslänge beginnen, der viel kleiner ist als der durch die Bewegung abgedeckte Raumbereich. Die Femtosekunden-Anregung sorgt dafür, dass dieser enge Bindungslängenbereich während des gesamten Prozesses der Präparation erhalten bleibt (siehe Abbildung 33). Außer wenn die Molekül- und Ensemblekohärenzen durch intra- und/oder intermolekulare Störungen verloren gehen, ist die Bewegung die einer klassischen Einzelmolekül-Trajektorie.

An der hier erzählten Geschichte haben viele engagierte Studenten, Postdoktoranden und wissenschaftliche Mitarbeiter mitgewirkt. Ihre Beiträge sind in den zitierten Veröffentlichungen gewürdigt. Ich hoffe, dass sie, indem ich ihre Arbeiten erwähne, erkennen, welche entscheidende Rolle sie für das Unternehmen Femtochemie am Caltech gespielt haben. Für mich ist die aufregende Zeit mit meiner Forschungsgruppe der Höhepunkt der Geschichte. Zwanzig Jahre lang habe ich mich täglich darauf gefreut, mit ihnen zusammen an die Arbeit zu gehen, und die Wissenschaft in einer wahrhaft internationalen Familie genossen (Abbildung 36). Alle derzeitigen Mitglieder meiner Forschungsgruppe haben bei der Gestaltung der

Abbildungen für diese Übersicht geholfen. Besonders danken möchte ich Dongping Zhong für die besondere Mühe und Sorgfalt während der gesamten Vorbereitung und Ramesh Srinivasan für seine hingebungsvolle Hilfe bei der Gestaltung einiger Abbildungen. Die künstlerische Qualität vieler Abbildungen ist Ausdruck der außerordentlichen Bemühungen von Wayne Waller und seinen Mitarbeitern.

*Es hat eine Vielzahl an Freunden und Kollegen gegeben, die meine Forschungen unterstützt haben und die Erfahrungen dabei freudvoll und menschlich lohnend gemacht haben – ihnen wünsche ich von ganzem Herzen alles Gute. Alle sind heute noch unter uns, außer einem: Dick Bernstein. Das Caltech erwies sich als die ideale wissenschaftliche Institution für mich, nicht nur wegen der hervorragenden wissenschaftlichen Arbeit, die an ihm geleistet wird, sondern auch wegen seiner Kultur als „Wissenschaftsdorf“. Ich werde niemals den Einfluss des „runden Tisches“ im Athenaeum vergessen. Vince McCoy, Freund, Kollege und Nachbar am Caltech, ist seit mehr als zwanzig Jahren ein Quell der Freude und der Anregung gewesen. Er hat sich beinahe täglich für unsere Fortschritte interessiert! Die Jahre hindurch habe ich mich an Diskussionen mit Spencer Baskin erfreut, dessen kritisches und weises Urteil als Resonanzboden für das Durchdringen physikalischer Konzepte diente.*

*Wichtige Fördermittel für die Forschungsarbeiten kamen von der National Science Foundation, dem US Air Force Office of Scientific Research, dem Office of Naval Research, und es ist mir ein Vergnügen, allen diesen Organisationen dafür zu danken, dass sie meine Arbeiten möglich gemacht haben. Ich möchte die Gelegenheit auch nutzen, um Carl und Shirley Larson für ihre Unterstützung und ihre Freundschaft zu danken. Zum Schluss, aber nicht weniger wichtig, gilt mein Dank den Angestellten der Abteilung und des Instituts für ihre Aufmerksamkeit und ihre Anstrengungen; sie haben dafür gesorgt, dass unser Schiff mit geringst möglichem Widerstand vorankommen konnte.*

Eingegangen am 23. März 2000 [A 404]  
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Michael Gutmann, Köln

- [1] a) J. H. Breasted, *A History of Egypt*, Scribner's Sons, New York, **1909** (Neuauflage **1937**); b) A. Gardiner, *Egyptian Grammar*, 3. Aufl., Griffith Institute Ashmolean Museum, Oxford, **1957** (erstmals **1927** veröffentlicht, letzte Auflage **1994**); c) „The Origin of the Ancient Egyptian Calendar“, H. E. Winlock, *Proc. Am. Phys. Soc.* **1940**, 83, 447; d) O. Neugebauer, *The Exact Sciences in Antiquity*, Brown University Press, Providence, RI, **1957**; e) R. K. Marshall, *Sundials*, MacMillan, New York, **1963**; f) P. Tompkins, *The Magic of Obelisks*, Harper & Row, New York, **1981**; g) G. J. Whitrow, *Time in History*, Oxford University Press, Oxford, **1989**; i) *Encyclopedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures* (Hrsg.: H. Selin), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1997**; j) *A Walk Through Time*, <http://physics.nist.gov/GenInt/Time/time.html>, **1998**; k) M. M. Soliman, *History of Science and Technology in Ancient and Middle Ages*, Alhiaa Almasria Lelkitab, Kairo, **1995** (in Arabisch); l) D. Steel, *Marking Time – The Epic Quest to Invent the Perfect Calendar*, Wiley, New York, **2000**.
- [2] *Sci. Am.* **1878**, 39 (19. Okt.), 241; T. K. Derry, T. I. Williams, *A Short History of Technology*, Dover, New York, **1993**; E. Jussim, G. Kayafas, *Stopping Time*, H. N. Abrams, New York, **1987**.
- [3] C. A. Ronan, *Science – Its History and Development Among the World's Cultures*, Facts on File, New York, **1982**; J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*, Dover, New York, **1989**; J. W. Servos,

- Physical Chemistry from Ostwald to Pauling*, Princeton, **1990**; C. van Doren, *A History of Knowledge*, Ballantine, New York, **1991**; W. H. Brock, *Chemistry*, Norton, New York, **1992**; C. H. Langford, R. A. Beebe, *The Development of Chemical Principles*, Dover, New York, **1995**; R. Breslow, *Chemistry Today and Tomorrow*, American Chemical Society, Washington, **1997**; J. Read, *From Alchemy to Chemistry*, Dover, New York, **1995**; *Scientists—Random House Webster's Dictionary*, New York, **1997**.
- [4] a) A. H. Zewail, *Cambridge Rev.* **1997**, 118(2330), 65; b) J. Baggott, *Chemistry in a New Light*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**, im Druck.
- [5] a) B. Nordén, www.nobel.se/announcement-99/chemistry99.html; b) A. Donoso, C. C. Martens, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4291 (Einleitung zu diesem Artikel); c) D. E. Folmer, W. S. Wisniewski, S. M. Hurley, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 12980, zit. Lit.
- [6] H. C. von Baeyer, *Taming the Atom*, Random House, New York, **1992**; P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, Princeton, **1994**; P. W. Atkins, *Atoms, Electrons, and Change*, Freeman, New York, **1991**.
- [7] a) S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1889**, 4, 226; b) J. H. van't Hoff in *Etudes de Dynamiques Chimiques*, F. Muller, Amsterdam, **1884**, S. 114 (übersetzt von T. Ewan, London, **1896**); c) M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1894**, 13, 56; M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1897**, 22, 1; M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1899**, 29, 295; d) F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598; e) C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Calendron, Oxford, **1926** (erster Nachdruck **1929**; zweiter Nachdruck **1933**); C. N. Hinshelwood, *Proc. R. Soc. London A* **1926**, 113, 230; f) R. C. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 2506; R. C. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 2652; g) J. G. Kirkwood, O. R. Wulf, P. S. Epstein, *Biographical memoirs*, Vol. 27, National Academy of Sciences (USA), S. 139.
- [8] Siehe z.B. a) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3. Aufl., Harper Collins, New York, **1987**; b) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall, New Jersey, **1989**; c) T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1996**; d) S. Shaik, H. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical and Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; e) A. Pross, *Theoretical & Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley, New York, **1995**.
- [9] R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford, **1987** zit. Lit.
- [10] a) W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, 44, 455; b) F. London, *Probleme der Modernen Physik*, **1928**, S. 104 (Sommerfeld-Festschrift); c) H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B* **1931**, 12, 279; M. Polanyi, *Atomic Reactions*, Williams, Norgate, London, **1932**.
- [11] a) M. Polanyi, E. Wigner, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1928**, 139, 439; b) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107; siehe auch H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 492; c) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875; M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 448; d) H. A. Kramers, *Physica (Utrecht)* **1940**, 7, 284; e) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966; R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 974; f) R. F. Grote, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2715; Lit. [28].
- [12] J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 119, zit. Lit.
- [13] a) I. H. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 277; A. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 93; W. von E. Doering, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10112; J. E. Baldwin, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 222; b) P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, 269, 1835; c) A. R. Fersht, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1994**, 5, 79.
- [14] J. C. Polanyi, *Science* **1987**, 236, 680, zit. Lit.; J. C. Polanyi, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1979**, 67, 129.
- [15] B. R. Johnson, J. L. Kinsey in *Femtosecond Chemistry* (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH, Weinheim, **1994**.
- [16] A. H. Zewail, *Femtochemistry—Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond, Vol. I and II*, World Scientific, Singapur, **1994**. Die meisten Veröffentlichungen aus meiner Arbeitsgruppe am Caltech, die hier behandelt werden (**1976–1994**), sind in diesen beiden Bänden gesammelt. Hinweise auf die spezifischen Themengebiete werden im Text und in der Bibliographie gegeben und sind dort aktualisiert.
- [17] M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, 17, 194; M. Eigen in *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VIII, Part II, Interscience, London, **1963**; „Immeasurable Fast Reactions“: M. Eigen in *Nobel Lectures (Chemistry)*, Elsevier, Amsterdam, **1972**, S. 170, zit. Lit.; R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, 164, 658; G. Porter in *The Chemical Bond: Structure and Dynamics* (Hrsg.: A. H. Zewail), Academic Press, Boston, **1992**, S. 113, zit. Lit.
- [18] a) H. Abraham, T. Lemoine, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1899**, 129, 206; Übersichten: b) N. Bloembergen, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, S283, zit. Lit.; c) E. N. Gleizer, *Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids*, Plenum Press, New York, **1997**, S. 375; d) *Ultrashort Light Pulses* (Hrsg.: S. L. Shapiro), Springer, Berlin, **1977**; e) *Ultrashort Laser Pulses & Applications* (Hrsg.: W. Kaiser), Springer, Berlin, **1988**; *Ultrafast Phenomena, Vol. IX* (Hrsg.: P. F. Barbara, W. H. Knox, G. A. Mourou, A. H. Zewail), Springer, New York, **1994**; *Ultrafast Phenomena, Vol. XI* (Hrsg.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth), Springer, New York, **1998**, zit. Lit.; siehe auch Lit. [2].
- [19] a) C. V. Shank, E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 373; b) R. L. Fork, B. I. Greene, C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* **1981**, 38, 671; c) J. A. Valdmanis, R. L. Fork, J. P. Gordon, *Opt. Lett.* **1985**, 10, 131; d) R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank, *Opt. Lett.* **1987**, 12, 483; siehe auch die Übersichten in Lit. [18]; e) D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **1991**, 16, 42; f) J. P. Zhou, G. Taft, C. P. Huang, M. M. Murnane, H. C. Kaptyn, *Opt. Lett.* **1994**, 19, 1149; g) A. Baltuska, Z. Wei, M. S. Pshenichnikov, D. Wiersma, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 102; h) R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 24, 584.
- [20] P. M. Rentzepis, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, 2, 117; T. L. Netzel, P. M. Rentzepis, J. S. Leigh, *Science* **1973**, 182, 238; K. J. Kaufmann, P. M. Rentzepis, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 407.
- [21] T. J. Chuang, G. W. Hoffmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 201; K. B. Eisenthal, K. H. Drechsler, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 5720; K. B. Eisenthal, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 118.
- [22] R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 24, 162; R. Anderson, R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 28, 153; R. M. Hochstrasser, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1978**, 3, 98.
- [23] D. von der Linde, A. Laubereau, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 26, 954; A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, 28, 1162; A. Laubereau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **1978**, 50, 607.
- [24] „Chemistry in a Jiffy“: J. Bigeleisen, *Chem. Eng. News* **1977**(55), 26. In einem Briefwechsel mit mir betonte Jacob, dass er abweichend von der Sichtweise der sechziger Jahre (Lit. [40]) erkannte, was man von Zeitskalen kürzer als Nanosekunden lernen könnte, dass er aber nicht vollständig verstand, wie die beiden Unschärpen zur Lokalisierung der Längenskala beitragen sollten.
- [25] a) D. R. Herschbach, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1221 zit. Lit.; Y. T. Lee, *Science* **1987**, 236, 793 zit. Lit.; b) R. N. Zare, R. B. Bernstein, *Phys. Today* **1980**, 33, 11.
- [26] A. H. Zewail, R. B. Bernstein, *Chem. Eng. News* **1988**, 66(49), 24; aktualisiert auch zu finden in *The Chemical Bond: Structure and Dynamics* (Hrsg.: A. H. Zewail), Academic Press, Boston, **1992**, S. 223.
- [27] D. C. Clary, *Science* **1998**, 279, 1879; D. C. Clary in Lit. [28], zit. Lit.
- [28] *Nobel Symposium Book: Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution* (Hrsg.: V. Sundström), World Scientific, Imperial College Press, London, **1997** zit. Lit.
- [29] R. P. Feynman, F. L. Vernon, R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* **1957**, 28, 49.
- [30] Neuere Übersichten: J. Jortner, M. Bixon in Lit. [28]; J. Jortner, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1998**, 356, 477 zit. Lit.
- [31] a) E. J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 368; b) D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, J. Krenos, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3956; B. R. Johnson, C. Kittrell, P. B. Kelly, J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7743; c) R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2087, zit. Lit.
- [32] B. Roos, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 137, zit. Lit.
- [33] V. Letokhov in Lit. [28]; V. Letokhov, Vortrag bei der Tagung *Femtochemistry IV*, Leuven, Belgien, 1999; siehe auch V. Letokhov in Lit. [B30, B31].
- [34] W. S. Warren, *Science* **1988**, 242, 878; W. S. Warren, *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, Wiley, New York, **1996**.
- [35] a) D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 5013; b) D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5805; c) D. J. Tannor, S. A. Rice, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, 70, 44.

- [36] a) H.-L. Dai, W. Ho, *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces, Part I & II*, World Scientific, Singapur, **1995**; b) M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfli, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **1999**, 285, 1042; c) R. J. Finlay, T.-H. Her, C. Wu, E. Mazur, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 499.
- [37] a) A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **1998**, 282, 919; b) B. Kohler, J. L. Krause, F. Raksi, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, R. M. Whitnell, Y. J. Yan, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 133.
- [38] P. B. Corkum, M. Y. Ivanov, J. S. Wright, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 387; T. Frohnmeier, M. Hofmann, M. Strehle, T. Baumert, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 447; *Molecules in Laser Fields* (Hrsg.: A. D. Bandrauk), Marcel Dekker, New York, **1994**, zit. Lit.
- [39] R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 559, zit. Lit.; V. Sundström, T. Pullerits, R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2327, zit. Lit.; S. Hahn, G. Stock, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1146, zit. Lit.; J.-L. Martin, M. H. Vos, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1992**, 21, 199, zit. Lit.; L. Zhu, J. T. Sage, P. M. Champion, *Science* **1994**, 266, 629, zit. Lit.; G. R. Fleming, R. van Grondelle, *Phys. Today* **1994** (Februarausgabe), 48, zit. Lit.; R. A. Mathies, S. W. Lin, J. B. Ames, W. T. Pollard, *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1991**, 20, 491, zit. Lit.; R. J. D. Miller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 42, 581, zit. Lit.; M. H. Vos, J.-L. Martin, *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, 1411, 1, zit. Lit.; U. Liebl, G. Lipowski, M. Négrerie, J.-C. Lambry, L.-L. Martin, M. H. Vos, *Nature* **1999**, 401, 181, zit. Lit.; *Electron Transfer—From Isolated Molecules to Biomolecules* (Hrsg.: J. Jortner, M. Bixon), Wiley, New York, **1999**, zit. Lit.; siehe auch Lit. [28, 79, 80].
- [40] a) *Nobel Symposium 5, Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics* (Hrsg.: S. Claesson), Almqvist & Wiksell, Stockholm, **1967**, S. 474; b) G. Porter in *Femtosecond Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH, Weinheim, **1995**, S. 3.
- [41] Z. Li, J.-Y. Fang, C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6919.
- [42] „The 1997 Welch Prize Address, Femtochemistry“: A. H. Zewail in *Proceedings of the Robert A. Welch Foundation*, 41st Conference on Chemical Research, Houston, Texas, **1997**, S. 323.
- [43] G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J. C. Leicknam, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1068; C. Chudoba, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5625; zur Methodenentwicklung siehe: J. N. Moore, P. A. Hansen, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 138, 110; P. O. Stoutland, R. B. Dyer, W. H. Woodruff, *Science* **1992**, 257, 1913; W. Kaiser, A. Laubereau in Lit. [23], zit. Lit.
- [44] A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen, Jr., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12911; S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste, R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 4177; P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H. H. Ritze, I. V. Hertel, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 633; W. C. Lineberger in Lit. [28]; M. T. Zanni, B. J. Greenblatt, A. V. Davis, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2991, zit. Lit.
- [45] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics, Vol. I & II*, Wiley, New York, **1977**; J. L. Eisberg, *Fundamentals of Modern Physics*, Wiley, New York, **1964**; D. D. Fitts, *Principles of Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, **1999**; L. Mühlbacher, A. Lucke, R. Egger, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5851; J. Manz in Lit. [28], S. 80; M. A. Morrison, *Quantum Physics*, Prentice Hall, New Jersey, **1990**.
- [46] a) A. W. Castleman, Jr., V. Sundström, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4021 (Sonderheft „Ten Years of Femtochemistry“); b) P. Corkum, *Nature* **2000**, 403, 845; S. E. Harris, A. V. Sokolov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2894.
- [47] A. R. Fersht, *Structure and Mechanism in Protein Science*, Freeman, New York, **1999**; W. A. Eaton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 5897; C. L. Brooks III, M. Gruebele, J. N. Onuchic, P. G. Wolynes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 11037; D. T. Leeson, F. Gai, H. M. Rodriguez, L. M. Gregoret, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 2527.
- [48] „Which way to the Big Bang?“: J. Glanz, *Science* **1999**, 284, 1448; S. Clark, *Towards the Edge of the Universe*, 2. Aufl., Springer, New York, **1999**.
- [49] S. Pedersen, J. L. Herek, A. H. Zewail, *Science* **1994**, 266, 1359.
- [50] A. H. Zewail, T. E. Orlowski, K. E. Jones, D. E. Godar, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 48, 256; W. S. Warren, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5956; W. S. Warren, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 2279; E. T. Sleva, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 110, 582; E. T. Sleva, I. M. Xavier, Jr., A. H. Zewail, *J. Opt. Soc. Am.* **1986**, 3, 483.
- [51] W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5958; W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2209; W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2217; P. M. Felker, A. H. Zewail, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 501; P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2975; P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2994; P. M. Felker, A. H. Zewail, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, 70, 265; P. M. Felker, A. H. Zewail in *Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics* (Hrsg.: M. Hollas, D. Phillips), Chapman and Hall, Blackie Academic, **1995**, S. 222.
- [52] A. H. Zewail, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1983**, 75, 315; J. A. Syage, W. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 266; J. A. Syage, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4706; P. M. Felker, J. A. Syage, W. R. Lambert, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 92, 1; J. A. Syage, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2233; P. M. Felker, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 94, 454; P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5266.
- [53] J. S. Baskin, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4708; P. M. Felker, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 724; P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 2460; J. S. Baskin, P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 2483; N. F. Scherer, L. R. Khundkar, T. S. Rose, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6478; J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5701.
- [54] L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 15; N. F. Scherer, F. E. Doany, A. H. Zewail, J. W. Perry, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 1932; N. F. Scherer, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 97; L. R. Khundkar, J. L. Knee, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 77; S. J. Klippenstein, L. R. Khundkar, A. H. Zewail, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4761.
- [55] N. F. Scherer, J. L. Knee, D. D. Smith, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5141; M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 2395; M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *Science* **1988**, 241, 1200; M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6113; M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6128; D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4031; R. Bersohn, A. H. Zewail, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, 92, 373; G. Roberts, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7973; G. Roberts, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2520 (die quantenmechanischen Rechnungen wurden in Anlehung an die von D. Imre durchgeführt (siehe Text)).
- [56] T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 6672; T. S. Rose, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 7415; P. Cong, A. Mokhtari, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 172, 109; A. Mokhtari, P. Cong, J. L. Herek, A. H. Zewail, *Nature* **1990**, 348, 225; P. Cong, G. Roberts, J. L. Herek, A. Mokhtari, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7832.
- [57] R. M. Bowman, M. Dantus, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 131; M. Dantus, R. M. Bowman, M. Gruebele, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 7437; M. Gruebele, G. Roberts, A. H. Zewail, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1990**, 332, 35; D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4031; K. B. Möller, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 1.
- [58] M. Dantus, R. M. Bowman, A. H. Zewail, *Nature* **1990**, 343, 737; M. Gruebele, G. Roberts, M. Dantus, R. M. Bowman, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 459; R. B. Bernstein, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 321; M. H. M. Janssen, R. M. Bowman, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 172, 99; M. Gruebele, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 883.
- [59] N. F. Scherer, L. R. Khundkar, R. B. Bernstein, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1451; N. F. Scherer, C. Sipes, R. B. Bernstein, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5239; M. Gruebele, I. R. Sims, E. D. Potter, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7763; I. R. Sims, M. Gruebele, E. D. Potter, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 4127; D. Zhong, P. Y. Cheng, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 7864; neueste experimentelle und theoretische Arbeiten werden in Lit. [B5] (zum Teil hier adaptiert) und von D. Clary<sup>[27]</sup> referiert.
- [60] J. L. Knee, L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 4715; M. Dantus, M. H. M. Janssen, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 281; T. Baumert, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12447; S. Pedersen, J. L. Herek, A. H. Zewail, *Science* **1994**, 266, 1359; S. K. Kim, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1995**,

- 103, 477; S. K. Kim, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 279; S. K. Kim, J. Guo, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9202.
- [61] E. W.-G. Diau, O. Abou-Zied, A. A. Scala, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3245.
- [62] L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 231; D. Zhong, S. Ahmad, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5978; D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4031.
- [63] P. Y. Cheng, D. Zhong, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 237, 399.
- [64] S. K. Kim, S. Pedersen, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 500.
- [65] A. A. Scala, E. W.-G. Diau, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 7933.
- [66] S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 260.
- [67] P. M. Felker, W. R. Lambert, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 1603; J. L. Herek, S. Pedersen, L. Bañares, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 9046.
- [68] B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8755; E. W.-G. Diau, S. De Feyter, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 134; S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 877.
- [69] D. Zhong, E. W.-G. Diau, T. M. Bernhardt, S. De Feyter, J. D. Roberts, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 129; M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7408.
- [70] P. Y. Cheng, D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6216; D. Zhong, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 2602; D. Zhong, T. M. Bernhardt, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 103, 10093.
- [71] S. Pedersen, J. L. Herek, A. H. Zewail, *Science* **1994**, 266, 1359; S. De Feyter, E. W.-G. Diau, A. A. Scala, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 249; Lit. [66]; E. W.-G. Diau, J. Casanova, J. D. Roberts, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 1376.
- [72] E. W.-G. Diau, A. H. Zewail, Lit. [61] und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [73] Lit. [69]; E. W.-G. Diau, S. De Feyter, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9785.
- [74] Q. Liu, J.-K. Wang, A. H. Zewail, *Nature* **1993**, 364, 427; J.-K. Wang, Q. Liu, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11309; Q. Liu, J.-K. Wang, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11321; J. J. Breen, D. M. Willberg, M. Gutmann, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 9180; M. Gutmann, D. M. Willberg, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8037; J. T. Su, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 4082; J. J. Breen, L. W. Peng, D. M. Willberg, A. Heikal, P. Cong, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 805; S. K. Kim, J.-K. Wang, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 369; S. K. Kim, J. J. Breen, D. M. Willberg, L. W. Peng, A. Heikal, J. A. Syage, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7421; A. Heikal, S. H. Chong, J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 380.
- [75] a) A. H. Zewail, M. Dantus, R. M. Bowman, A. Mokhtari, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 62/63, 301; b) C. Lienau, J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 289; C. Lienau, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222, 224; C. Lienau, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18629; A. Materny, C. Lienau, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18650; Q. Liu, C. Wan, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18666; C. Wan, M. Gupta, J. S. Baskin, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 4353; J. S. Baskin, M. Gupta, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 437; J. S. Baskin, M. Chachisvilis, M. Gupta, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4158; A. Douhal, T. Fiebig, M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1657; M. Chachisvilis, I. Garcia Ochoa, A. Douhal, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 293, 153; A. Vierheilig, T. Chen, P. Waltner, W. Kiefer, A. Materny, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 349; C. Wan, M. Gupta, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 279; M. Chachisvilis, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7408; T. Fiebig, M. Chachisvilis, M. M. Manger, I. Garcia Ochoa, A. de La Hoz Ayuso, A. Douhal, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7419.
- [76] J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, 88, 5021; J. C. Williamson, M. Dantus, S. B. Kim, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 529; J. C. Williamson, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209, 10; J. C. Williamson, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2766; M. Dantus, S. B. Kim, J. C. Williamson, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2782; J. C. Williamson, J. Cao, H. Ihee, H. Frey, A. H. Zewail, *Nature* **1997**, 386, 159; H. Ihee, J. Cao, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 281, 10; J. Cao, H. Ihee, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 1; J. Cao, H. Ihee, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 338.
- [77] W. S. Warren, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 2279; W. S. Warren, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 2298; J. J. Gerdy, M. Dantus, R. M. Bowman, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 171, 1; J. L. Herek, A. Materny, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 15; E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, A. H. Zewail, *Nature* **1992**, 355, 66; E. W.-G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* **1998**, 279, 847.
- [78] D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, 77, 5593; D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4200; D. P. Millar, R. J. Robbins, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2080.
- [79] T. Fiebig, C. Wan, S. O. Kelley, J. K. Barton, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 1187; C. Wan, T. Fiebig, S. O. Kelley, C. R. Treadaway, J. K. Barton, A. H. Zewail, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 6014. An den Proteinarbeiten ist D. Zhong aus meiner Arbeitsgruppe beteiligt; die Arbeiten zum Aminopurinsystem wurden von T. Fiebig und C. Wan aus meiner Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit Olav Schiemann und Jackie Barton durchgeführt.
- [80] B. Steiger, J. S. Baskin, F. C. Anson, A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 257; A. Douhal, S. K. Kim, A. H. Zewail, *Nature* **1995**, 378, 260; T. Fiebig, M. Chachisvilis, M. M. Manger, I. Garcia Ochoa, A. de La Hoz Ayuso, A. Douhal, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7419; B. A. Leland, A. D. Joran, P. M. Felker, J. J. Hopfield, A. H. Zewail, P. B. Dervan, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5571; A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **1987**, 327, 508.

## Bibliographie der Forschungsarbeiten am Caltech

Während der vergangenen zwanzig Jahre am Caltech habe ich zusammen mit meiner Arbeitsgruppe etwa dreihundert wissenschaftliche Arbeiten veröffentlicht. Die folgende Sammlung enthält einige Übersichtsbeiträge, „Feature Articles“ und eine Reihe von Büchern.

### Bücher

- [B1] A. H. Zewail, *Femtochemistry—Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, Vol. I, II, World Scientific, New Jersey, Singapur, **1994**.
- [B2] *The Chemical Bond: Structure and Dynamics* (Hrsg.: A. H. Zewail), Academic Press, Boston, **1992**.

### Buchkapitel

- [B3] „Molecular Clusters: Real-Time Dynamics and Reactivity“: J. A. Syage, A. H. Zewail in *Molecular Clusters* (Hrsg.: J. M. Bowman, Z. Bacic), JAI Press, London, **1998**.
- [B4] „Femtochemistry: Dynamics with Atomic Resolution“: A. H. Zewail in *Femtochemistry & Femtobiology* (Hrsg.: V. Sundström), World Scientific, Singapur, **1997**.
- [B5] C. Wittig, A. H. Zewail in *Dynamics of Ground State Bimolecular Reactions, Chemical Reactions in Clusters* (Hrsg.: E. R. Bernstein), Oxford University Press, New York, **1996**, S. 64.
- [B6] „Femtochemistry: Concepts and Applications“: A. H. Zewail in *Femtosecond Chemistry* (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH Publishers, New York, **1995**, S. 15.
- [B7] „Molecular Structures from Ultrafast Coherence Spectroscopy“: P. M. Felker, A. H. Zewail in: *Femtosecond Chemistry* (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH Publishers, New York, **1995**, S. 193.
- [B8] „Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond—Femtochemistry“: A. H. Zewail in *Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology, Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: M. A. El-Sayed, I. Tanaka, Y. N. Molin), IUPAC, Blackwell Scientific Publishers, Oxford, **1995**, S. 1.
- [B9] „Molecular Mechanisms for Dephasing: Toward a Unified Treatment of Gases, Solids, and Liquids“: K. E. Jones, A. H. Zewail, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1978**, 3, 258 (*Advances in Laser Chemistry*).

*Übersichtsartikel*

- [B10] „Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States“: A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12701 (Jubiläumsheft).
- [B11] „Proton-transfer Reaction Dynamics“: A. Douhal, F. Lahmani, A. H. Zewail, *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477 (Sonderheft).
- [B12] „Direct Observation of the Transition State“: J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 119 („Holy-Grail“-Sonderheft).
- [B13] „Coherence—A Powerful Concept in the Studies of Structures and Dynamics“: A. H. Zewail, *Laser Phys.* **1995**, *5*, 417.
- [B14] „Femtochemistry“: A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12427 (Feature Article).
- [B15] „Femtochemistry: Recent Advances and Extension to High Pressures“: siehe Lit. [75a].
- [B16] „Real-Time Laser Femtochemistry: Viewing the Transition States from Reagents to Products“: A. H. Zewail, R. B. Bernstein, *Chem. Eng. News* **1988**, *66*(7. November), 24; als Feature Article/Special Report mit einem aktualisierten Abschnitt in *The Chemical Bond: Structure and Dynamics* (Hrsg.: A. H. Zewail), Academic Press, Boston, **1992**, S. 223.
- [B17] „Femtosecond Transition-State Dynamics in Structure and Dynamics of Reactive Transition States“: A. H. Zewail, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 207.
- [B18] „Femtochemistry: The Role of Alignment and Orientation“: A. H. Zewail, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, *285*, 1221.
- [B19] „Laser Femtochemistry“: A. H. Zewail, *Science* **1988**, *242*, 1645.
- [B20] „IVR: Its Coherent and Incoherent Dynamics“: A. H. Zewail, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 264.
- [B21] „Energy Redistribution in Isolated Molecules and the Question of Mode-Selective Laser Chemistry Revisited“: N. Bloembergen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5459 (Feature Article).
- [B22] „Phase Coherence in Multiple Pulse Optical Spectroscopy“: W. S. Warren, A. H. Zewail in *Photochemistry and Photobiology: Proceedings of the International Conference, Vol. I, II* (Hrsg.: A. H. Zewail), Harwood Academic, Chur, Schweiz, **1983** (Alexandria, Ägypten, 5.–10. Januar **1983**); W. S. Warren, A. H. Zewail, *Laser Chem.* **1983**, *2*(1, 6), 37.
- [B23] „Optical Molecular Dephasing: Principles of and Probing by Coherent Laser Spectroscopy“: A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 360.
- [B24] „Laser Selective Chemistry—Is it Possible?“: A. H. Zewail, *Phys. Today* **1980**, *33*, 2.
- [B25] „Freezing Time—In a Femtosecond“: J. S. Baskin, A. H. Zewail, *Sci. Spectra* **1998**(14), 62.
- [B26] „What is Chemistry? 100 Years After J. J. Thomson’s Discovery“: A. H. Zewail, *Cambridge Rev.* **1997**, *118*(2330), 65.
- [B27] „Discoveries at Atomic Resolution (Small is Beautiful)“: A. H. Zewail, *Nature* **1993**, *361*, 215.
- [B28] „The Birth of Molecules“: A. H. Zewail, *Sci. Am.* **1990**, *263*, 76; auch in anderen Sprachen erhältlich: Italienisch, Japanisch, Französisch, Spanisch, Deutsch, Russisch, Chinesisch, Arabisch, Ungarisch und Indisch.

**Allgemeine Bibliographie***Bücher*

- [B29] Nobel Symposium: *Femtochemistry & Femtobiology* (Hrsg.: V. Sundström), World Scientific, Singapur, **1997**.
- [B30] Solvay Conference: „Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale“: *Adv. Chem. Phys.* **1997**, *101*.
- [B31] Lausanne Conference: *Femtochemistry* (Hrsg.: M. Chergui), World Scientific, Singapur, **1996**.
- [B32] Berlin Conference: *Femtosecond Chemistry*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: J. Manz, L. Wöste), VCH, Weinheim, **1995**.
- [B33] Amsterdam Conference: *Femtosecond Reaction Dynamics* (Hrsg.: D. A. Wiersma), Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, North Holland, Amsterdam, **1994**.
- [B34] *Ultrafast Processes in Chemistry and Biology—Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: M. A. El-Sayed, I. Tanaka, Y. N. Molin), IUPAC, Blackwell Scientific, Oxford, **1994**.
- [B35] *Density Matrix Method and Femtosecond Processes* (Hrsg.: S. H. Lin, R. Aldern, R. Islampour, H. Ma, A. A. Villaey), World Scientific, Singapur, **1991**.
- [B36] *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, S. Mukamel, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [B37] *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems* (Hrsg.: J. D. Simon), Kluwer, Boston, **1994**.
- [B38] E. Schreiber, *Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules & Clusters*, Springer, New York, **1998**.
- Sonderhefte*
- [B39] „Femtochemistry—Ten Years of“: *J. Phys. Chem.* **1998**, *92* (Juniheft).
- [B40] „Femtochemistry“: *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (Dezemberheft).
- [B41] „Ultrafast Lasers in Chemistry“: *Isr. J. Chem.* **1994**, *34*(1).
- Übersichtsbeiträge*
- [B42] „Chemistry in Microtime“: G. Porter in *The Chemical Bond: Structures and Dynamics* (Hrsg.: A. H. Zewail), Academic Press, Boston, **1992**, S. 113.
- [B43] „Molecular Photophysics“: G. Beddard, *Rep. Prog. Phys.* **1993**, *56*, 63.
- [B44] „Time-Resolved Vibrational Spectroscopy in the Impulsive Limit“: L. Dhar, J. A. Rogers, K. A. Nelson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 157.
- [B45] „The Dynamics of Wave Packets of Highly-Excited States of Atoms and Molecules“: I. Sh. Averbukh, N. F. Perel’man, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* **1991**, *34*, 572.
- [B46] „Hot Electron Femtochemistry at Surfaces“: J. W. Gadzuk in Lit. [B32], Vol. 2, S. 603.
- [B47] „Dynamics of Nonthermal Reactions: Surface Femtosecond Chemistry“: R. R. Cavanagh, D. S. King, J. C. Stephenson, T. F. Heinz, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 786.
- [B48] „Femtochemistry“: J. G. Thorne, G. S. Beddard, *Chem. Ind.* **1994**, 456.
- [B49] „Wave Packet Dynamics: New Physics and Chemistry in Femto-time“: B. M. Garraway, K.-A. Suominen, *Rep. Prog. Phys.* **1995**, *58*, 365.
- [B50] „Femtosecond Broadband Absorption Spectroscopy of Fragments Formed in the Photodissociation of Gas-phase Molecules“: J. H. Glownia, R. E. Walkup, D. R. Gnass, M. Kaschke, J. A. Misewich, P. P. Sorokin in Lit. [B32], Vol. 1, S. 131.
- [B51] „Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and Their Spectroscopic Detection in Real Time“: W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **1997**, *100*, 1.
- [B52] „Femtosecond Surface Science“: J. A. Misewich, T. F. Heinz, P. Weigand, A. Kalamarides in *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: H.-L. Dai, W. Ho), World Scientific, Singapur, **1995**.
- [B53] „Femtosecond Time-Resolved Photochemistry of Molecules and Metal Clusters“: T. Baumert, R. Thalweiser, V. Weiss, G. Gerber in Lit. [B32], Vol. 2, S. 397.
- Allgemeinere Überblicke*
- [B54] „Pulse, Pump and Probe“: R. Hoffmann, *Am. Sci.* **1999**, *87*, 308.
- [B55] „Femtochemistry“: Y. Tanimura, K. Yamashita, P. A. Anfinrud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 8823; P. A. Anfinrud, R. de Vivie-Riedle, V. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 8328.
- [B56] P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, Princeton, **1994**; P. Ball, *Chemie der Zukunft – Magie oder Design?*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [B57] H. C. von Baeyer, *Taming the Atom*, Random House, New York, **1992**.
- [B58] P. W. Atkins, *Atoms, Electrons, and Change*, Freeman, New York, **1991**.
- [B59] „The World’s Fastest Camera“: V. K. Jain, *The World and I* **1995** (Oktoberheft), S. 156, The Washington Times Pub. Co., .
- [B60] Siehe Lit. [5a].
- [B61] „The Classical Limit of an Atom“: M. Nauenberg, C. Stroud, J. Yaezell, *Sci. Am.* **1994**(Juniheft), 44.
- [B62] „Coherent Thinking“: D. L. Smith, *Eng. Sci.* **1999**, *62*(4), 6.