

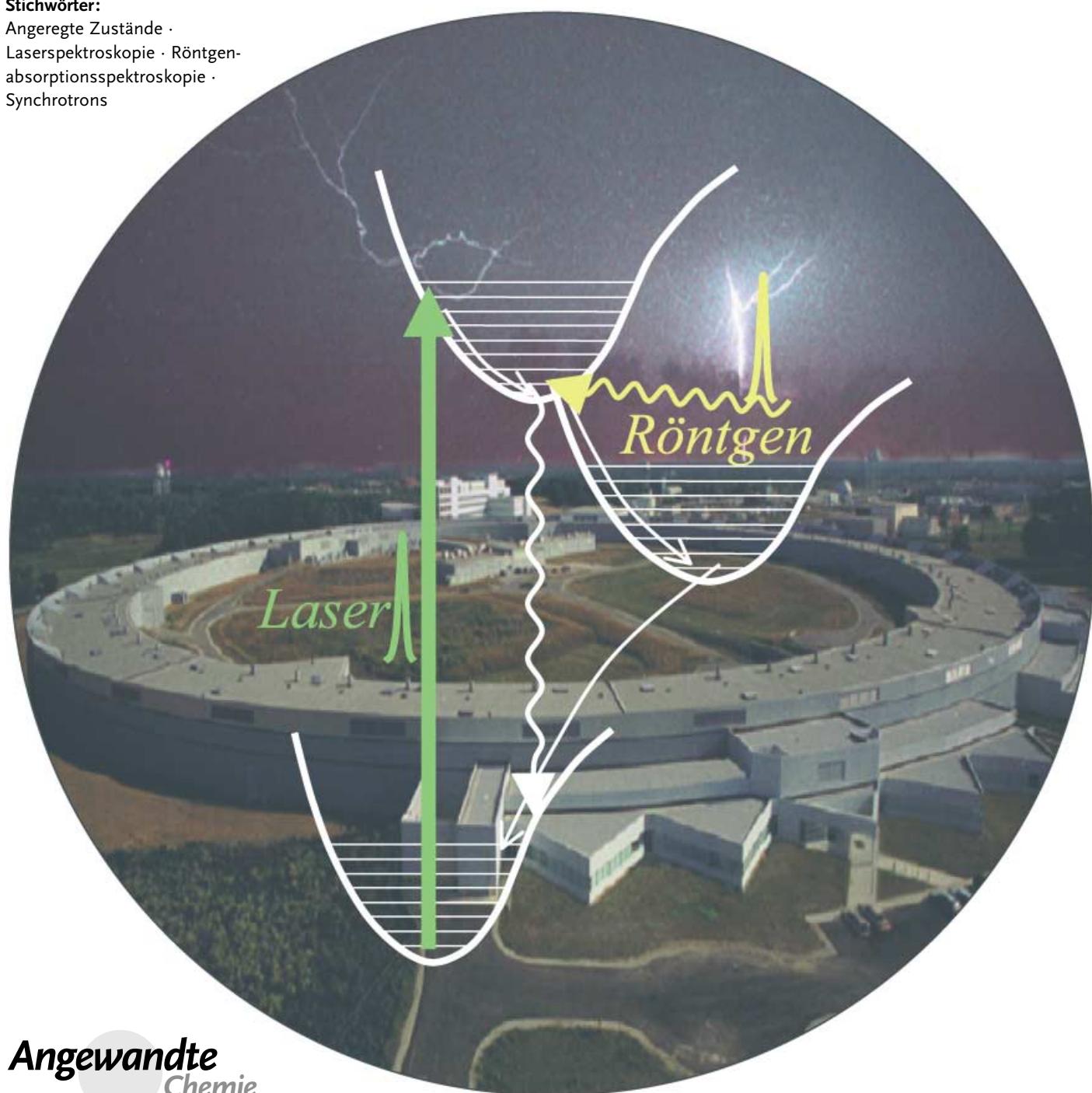
Pump-Probe-Techniken

Momentaufnahmen photoangeregter Moleküle in fehlgeordneten Medien mit gepulster Synchrotron-Röntgenstrahlung

Lin X. Chen*

Stichwörter:

Angeregte Zustände ·
Laserspektroskopie · Röntgen-
absorptionsspektroskopie ·
Synchrotrons



Angewandte
Chemie

An jeder photochemischen Reaktion sind photoangeregte Moleküle beteiligt. Die Kenntnis ihrer Strukturen in fehlgeordneten Medien, in denen die meisten photochemischen Reaktionen ablaufen, ist Voraussetzung für das Verständnis der Photochemie. Über diese Strukturen war lange aber nur wenig bekannt, weil geeignete Röntgenquellen fehlten. Dank der heute verfügbaren gepulsten Röntgenquellen können die Strukturen von Molekülen in kurzlebigen angeregten Zuständen in fehlgeordneten Medien mit Laserpump-Röntgenanalyse-Techniken in Synchrotrons der dritten Generation mit Zeitauflösungen von 30–100 ps untersucht werden. Diese Studien liefern wertvolle Informationen über die strukturellen Ursachen molekularer Eigenschaften in angeregten Zuständen. Mit derzeit in Bau befindlichen Röntgeneinrichtungen könnte die Zeitauflösung bei der Strukturbestimmung angeregter Zustände sogar in den Femtosekundenbereich gedrückt werden. Damit wären „molekulare Filme“ von Bindungsbrüchen und -bildungen oder der Schwingungsrelaxation möglich.

1. Einleitung

1.1. Die Bedeutung von Strukturdaten von Molekülen in angeregten Zuständen

Absorbiert ein Molekül ein Photon im ultravioletten bis infraroten Spektralbereich, können elektronische Übergänge stattfinden, durch die Valenzelektronen umverteilt werden und angeregte Zustände entstehen.^[1] Auf die Atomkerne eines Moleküls wirkt in einem solchen Franck-Condon(FC)-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2947
2. Laserpump-Röntgenabsorptions-Spektroskopie	2950
3. Strukturbestimmung photoangeregter Moleküle in fehlgeordneten Medien mit gepulster Synchrotronröntgenstrahlung	2954
4. Sonstige Röntgenpulstechniken	2960
5. Zusammenfassung und Ausblick	2962

Zustand ein verändertes Feld, ihre relative Anordnung bleibt jedoch zunächst unverändert gegenüber dem Grundzustand (Abbildung 1).^[2] Im FC-Zustand ist

die Position der Kerne instabil, sodass sie sich durch Strukturrelaxation binnen einiger zehn Femtosekunden (fs) bis weniger Pikosekunden (ps) an das neue Feld anpassen.^[3] Der angeregte Zustand äquilibriert somit zu einer Struktur (ES_1), die mit der des Grundzustands (GS) nicht mehr identisch ist. Durch Lichtabsorption können zwar unterschiedliche angeregte Zustände bevölkert werden, allerdings zerfallen höher angeregte Zustände meist schnell zum niedrigsten angeregten Zustand, der einen anderen Satz von Kernkoordinaten aufweist (z.B. ES_2). Durch diese Änderungen der Elektronen- und Kernkonfiguration unterscheidet sich ein Molekül im niedrigsten angeregten Zustand vom Grundzustand hinsichtlich seiner Atomkoordinaten, der Schwingungs- und Elektronenspektren sowie auch seiner (photo)chemischen Reaktionsmuster.^[4]

Einige der wichtigsten photochemischen und photophysikalischen Prozesse unter Beteiligung angeregter Zustände sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Der photoinduzierte Energietransfer (EnT) beschreibt einen Prozess, bei dem ein Molekül in einem angeregten Zustand (der Donor D^*) Energie auf ein anderes Molekül (den Acceptor A) überträgt. Der photoinduzierte EnT verläuft über Coulomb- oder Austauschmechanismen, wobei die relative Anordnung der Übergangsdipolmomente von Donor und Acceptor (μ_D und μ_A) sowie ihr Abstand R_{DA} den Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{EnT} bestimmen (Abbildung 2).^[5] Ausgehend von angeregten Zuständen des Elektronendonors D^* , die durch resonante Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung

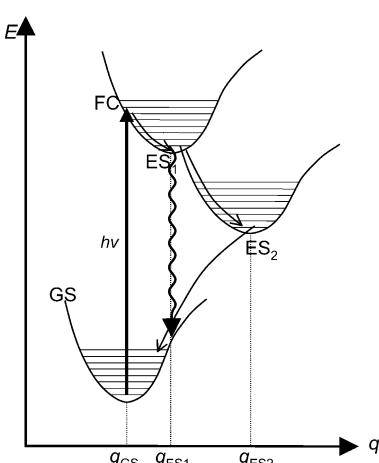


Abbildung 1. Wechselwirkung von Licht mit einem Molekül. GS: Grundzustand, FC: Frank-Condon-Zustand, ES_1 und ES_2 : thermisch äquilibrierter erster und zweiter angeregter Zustand. q ist eine verallgemeinerte Molekülkoordinate. Im FC-Zustand sind die Atomkoordinaten identisch mit denen des Grundzustands, im ES_1 - und ES_2 -Zustand können sie sich deutlich davon unterscheiden. Ziel der Pump-Probe-XAFS-Spektroskopie auf der 100-ps-Zeitskala ist vor allem die Bestimmung der Koordinaten für ES_1 und ES_2 . Die zeitliche Veränderung der Koordinaten vom FC- zum ES_1 -Zustand bleibt Femtosekunden-Röntgentechniken vorbehalten.

[*] Dr. L. X. Chen
Chemistry Division
Argonne National Laboratory
Building 200, 9700 South Cass Avenue
Argonne, IL 60439 (USA)
Fax: (+1) 630-252-9289
E-mail: lchen@anl.gov

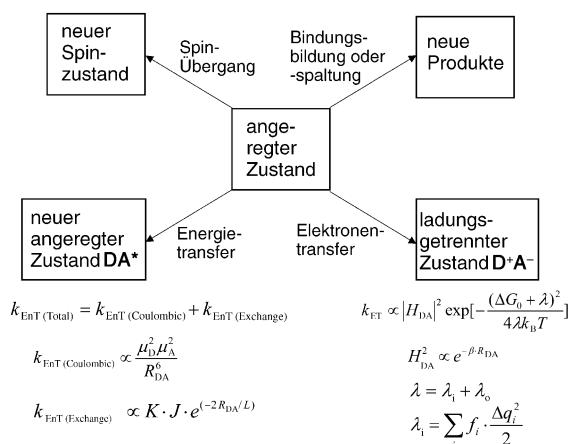


Abbildung 2. Photochemische und photophysikalische Prozesse, an denen Moleküle in angeregten Zuständen beteiligt sein können. D ist ein Donor, A ein Acceptor. DA^* ist das Produkt eines photoinduzierten Energietransfers, bei dem die Energie des angeregten Donors D^* auf A übertragen wird. D^+A^- ist das Produkt eines photoinduzierten Elektronentransfers (der ladungsgtrennte Zustand), das durch Übertragung eines Elektrons von D^* auf A entsteht. k_{EnT} und k_{ET} sind die Geschwindigkeitskonstanten photoinduzierter Energie- bzw. Elektronentransferreaktionen.

mit Materie entstehen, können auch photoinduzierte Elektronentransferprozesse (ETs) ablaufen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} dieser Prozesse ist eine Funktion der Überlappung H_{DA} der Wellenfunktionen von Donor und Acceptor, dem Abstand R_{DA} und der Reorganisationsenergie λ (definiert als die bei der Relaxation eines Systems nach „vertikalem“ Elektronentransfer zum Gleichgewichtszustand dissipierte Gibbs-Energie).^[6] λ setzt sich aus einem inneren (λ_i) und einem äußeren Beitrag (λ_o) zusammen, die der Umorganisation der Atomkerne bzw. des umgebenden Solvens zugeschrieben werden. λ_i hängt direkt mit den Koordinatenänderungen Δq beim Übergang von D^*A zu D^+A^- zusammen. Beispiele photoinduzierter Energie- und Elektronentransferprozesse finden sich bei der natürlichen und artifiziellen Photosynthese, bei der Lichtenergie durch ein Aggregat von Chromophoren bzw. durch Donor-Acceptor-Komplexe gesammelt und auf ein Protein im Reaktionszentrum übertragen wird, wobei ladungsgtrennte Zustände mit chemischen Potentialen durch sequenzielle Elektronen-

transferprozesse im ps- bis ms-Bereich entstehen.^[7] Die Photoanregung des Moleküls führt im Zuge der durch Elektronenübergänge induzierten Strukturänderungen auch zu Spinübergängen, da Elektronen zwischen Orbitalen umverteilt werden (Abbildung 2). Ferner sind Moleküle in angeregten Zuständen oft als Intermediate an Bindungsbildungen oder -brüchen beteiligt.^[7] Es wurden umfangreiche experimentelle und theoretische Studien zum Einfluss des Donor-Acceptor-Abstandes, der Reorganisationsenergie, des Reaktionsmediums und anderer Faktoren auf die Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt.^[8–15] Durch zeitaufgelöste optische Spektroskopie wurden detaillierte kinetische Daten photochemischer und photophysikalischer Prozesse erhalten, Informationen zu den *Strukturen* angeregter Zustände sind hingegen lückenhaft. Grund ist vor allem das Fehlen geeigneter Techniken zur Strukturbestimmung kurzlebiger Intermediate. Die wichtigsten Fragen sind, wie molekulare Koordinaten auf eine Photoanregung reagieren und welche Schwingungsmoden an photochemischen Reaktionen beteiligt sind. Hierzu wurden Raman-Resonanzmessungen herangezogen,^[16–20] die aber nur indirekte Strukturdaten liefern. μ_D , μ_A und R_{DA} können zwar durch Untersuchung stationärer Strukturen in photoinduzierten Energie- und Elektronentransferreaktionen gewonnen werden,^[21] diese Messungen sind aber bei schnellen, reversiblen photochemischen oder photophysikalischen Prozessen meist nicht möglich, wenn sich die Strukturen von angeregt und Grundzustand unterscheiden.

1.2. Warum ist über die Strukturen von Molekülen in angeregten Zuständen wenig bekannt?

Bei einigen photochemischen Reaktionen können Energetik und Verlauf zwar aus den Strukturen der Grundzustände der Reaktanten vorhergesagt werden, aufgrund fehlender Röntgenlichtquellen zur strukturellen Charakterisierung kurzlebiger angeregter Zustände bleiben solche Informationen über Moleküle in angeregten Zuständen aber weitgehend unzugänglich. Mit der Entwicklung von Synchrotrons wurden Röntgenphotonenflüsse möglich, die mehrere Größenordnungen über denen rotierender Anoden liegen. Mit dem Auftauchen von Synchrotrons der dritten Generation mit extrem hohen Photonenflüssen pro Röntgenpuls wurden die Untersuchungen von Molekülen in angeregten Zuständen in fehlgeordneten Medien dann entscheidend verbessert. Frühe Studien mit älteren Synchrotrons gingen hauptsächlich von drei Ansätzen aus: 1) Zeitauflösung durch Sperren des Detektors oder Unterbrechen des Röntgenpulses,^[22–30] 2) Auffangen von Molekülen im angeregten Zustand in kryogenen Matrices und Untersuchung mit stationären Methoden^[31–35] und 3) energiedispersive Röntgenabsorptionsspektroskopie, bei der die Struktur des angeregten Zustands innerhalb der Auslesezeit des Detektors ermittelt wird.^[36–41]

Die Zeitauflösung bei diesen frühen Arbeiten lag nur im Mikrosekundenbereich, weshalb viele angeregte Zustände, besonders Singulettzustände mit kurzer Lebensdauer, nicht untersucht werden konnten. Während der letzten Jahre sind



Lin X. Chen promovierte in Physikalischer Chemie 1987 an der University of Chicago bei Graham R. Fleming. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Herbert L. Strauss und Robert G. Snyder an der University of California at Berkeley wechselte sie 1989 zur Chemistry Division des Argonne National Laboratory bei Chicago. Ihr Forschungsinteresse gilt der Umwandlung und Speicherung von Solarenergie und insbesondere der Untersuchung von Dynamik und Struktur angeregter Zustände in photoinduzierten Elektronen- und Energietransfereaktionen in Proteinen, Metallkomplexen und halbleitenden Nanopartikeln mit ultraschnellen Laser- und Röntgentechniken.

drei Typen neuartiger gepulster Röntgenlichtquellen entwickelt worden: 1) Synchrotrons der dritten Generation (Abbildung 3);^[42] 2) mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugte Plasmen^[43–50] und 3) mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugte hohe



Abbildung 3. Luftbild der Advanced Photon Source am Argonne National Laboratory in Illinois, USA, eines Synchrotrons der dritten Generation (Abdruck mit Genehmigung des Argonne National Laboratory).

Harmonische.^[51–55] Mit diesen Röntgenlichtquellen begann eine neue Ära zeitaufgelöster Röntgenuntersuchungen mit einer intrinsischen Zeitauslösung gleich der Pulsdauer der Röntgenstrahlung von einigen zehn fs bis 100 ps.^[56] Mit derart kurzen Röntgenpulsen kann die Zeitabhängigkeit der auf die Anregung folgenden kohärenten Atomauslenkungen untersucht werden. Auf der mit Synchrotrons der dritten Generation erreichbaren 100-ps-Zeitskala lassen sich allerdings nur thermisch äquilibrierte Zustände (d.h. ES in Abbildung 1) untersuchen.

Moderne Synchrotrons sind Großanlagen, die Röntgenpulse^[42] von 30–100 ps Dauer und mit ca. 10^6 Photonen pro Puls liefern (bei einem Undulatorstrahlrohr mit Si220-Monochromator und 10-keV-Röntgenstrahlung). Der Photonenfluss ist um drei bis vier Größenordnungen höher als bei Synchrotrons der zweiten Generation mit Krümmungsmagnet am Strahlrohr (Abbildung 4). Der Röntgenphotonenfluss pro Puls ist der entscheidende Parameter für die Gewinnung von Strukturinformationen in einer hinreichend kurzen Datenaufnahmezeit. Dies ist der Hauptgrund dafür, dass die hier geschilderten Experimente mit älteren Synchrotrons nicht ausgeführt werden konnten und dass bislang nur lückenhafte Strukturinformationen über angeregte Zustände vorliegen.

1.3. Pump-Probe-Spektroskopie mit Laser- und Röntgenstrahlung

Die Pump-Probe-Laserspektroskopie ist eines der am häufigsten genutzten Verfahren zum Nachweis ultraschneller photochemischer Ereignisse. Ein Laserpuls löst einen photochemischen Prozess aus oder ruft eine Störung des Systems hervor. Ein zweiter Laserpuls mit niedrigerer Intensität tastet

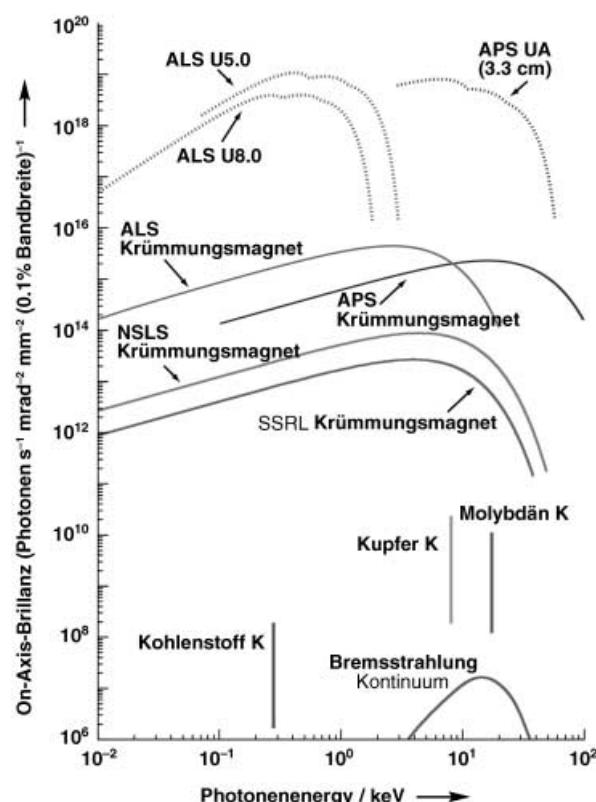


Abbildung 4. Auftragung der Brillanz unterschiedlicher Röntgenlichtquellen gegen die Photonenenergie. ALS: Advanced Light Source, APS: Advanced Photon Source, NSLS: National Synchrotron Light Source, SSRL: Stanford Synchrotron Radiation Laboratory; U5.0, U8.0, UA: unterschiedliche Strahlrohre an der ALS und APS (Abdruck mit Genehmigung des Argonne National Laboratory).

die optische Antwort des Systems als Funktion der Zeitverzögerung zwischen den beiden Pulsen sowie der Analysewellenlänge ab.^[57–61] Auf diese Weise können die Dynamik der Wellenpakete^[62–64] und die Populationsdichte in den angeregten Zuständen sowie die Energetik bestimmt werden.^[65–68] Die durch den Pump-puls hervorgerufene Störung ist reversibel, sodass der Pump-Probe-Zyklus wiederholt werden kann, bis das gewünschte Signal-Rausch-Verhältnis erreicht ist. Die intrinsische Zeitauslösung der Messungen ist ausschließlich durch die Pulsdauer des längeren der beiden Pulse begrenzt.^[69] Im Idealfall kann die Kinetik jedes angelegten Zustands verfolgt werden, indem die Änderung der optischen Absorption bei der Wellenlänge, die einem charakteristischen Übergang entspricht, als Funktion der Zeit gemessen wird. Anhand der Korrelationen zwischen den Kinetiken bei unterschiedlichen Wellenlängen kann die Kohärenz zwischen angeregten Zuständen bestimmt werden. Die Pump-Probe-Laserspektroskopie liefert allerdings nur wenige Informationen über die Struktur angeregter Zustände. Um Atomkoordinaten angeregter Zustände zu erhalten, muss die Pump-Probe-Technik in den Röntgenbereich erweitert werden.

Abbildung 1 zeigt zwei unterschiedliche Dynamiktypen angeregter Zustände: 1) kohärente Atomverschiebungen im Subpikosekundenbereich bei der Schwingungsrelaxation vom

FC-Zustand zum thermisch äquilibrierten ersten angeregten Zustand auf einer einzigen Potentialfläche und 2) langsamere inkohärente Atomverschiebungen über Energiebarrieren auf einer oder mehreren Potentialflächen. Kohärente Atombewegungen können mit Femtosekunden-Röntgenpulsen und variierter Zeitverzögerung zum Pumplaserpuls verfolgt werden. Demgegenüber lassen sich inkohärente Atombewegungen nicht in Echtzeit verfolgen, es können aber mittlere statistische Strukturen thermisch äquilibrierter angeregter Zustände nahe den Potentialminima auf unterschiedlichen Stufen der Reaktion analysiert werden. Die mittlere Lebensdauer der Moleküle in den einzelnen angeregten Zuständen liegt im Bereich von Piko- bis Millisekunden. Die Dynamik photoangeregter Zustände jenseits der anfänglichen kohärenten Atombewegungen entspricht daher lediglich einer inkohärenten Abnahme der Populationsdichte eines oder mehrerer angeregter Zustände. Somit ist für eine Strukturbestimmung nach Ablauf der Phasenzerstörungszeit (dephasing time) lediglich eine Momentaufnahme für jeden diskreten angeregten Zustand bei seiner optimalen Konzentration erforderlich, da die Kinetik dieser Abklingprozesse durch optische Kurzzeitspektroskopie nun weitaus leichter verfolgt werden kann.

1.4. Abgrenzung des Themas

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf den Einsatz gepulster Röntgenstrahlung zur Strukturaufklärung angeregter oder anderer intermediärer Zustände in fehlgeordneten Medien während photochemischer Reaktionen. Auf die enormen Fortschritte bei der Untersuchung von Kristallen, Proteinen und Oberflächen mit zeitaufgelösten Röntgenbeugungsverfahren kann hier nicht eingegangen werden. Berücksichtigt werden ferner in erster Linie neuere Untersuchungen. Ein Schwerpunkt liegt auf Experimenten mit gepulsten Pumpplasern und Röntgenpulsanalyse, hauptsächlich mit Synchrotronröntgenstrahlung (Abschnitt 2). In Abschnitt 3 werden neuere Beispiele aus der Photochemie im Rahmen der Physik kondensierter Phasen vorgestellt. Abschnitt 4 berichtet über Untersuchungen mit anderen Röntgentechniken als der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Abschließend gehen wir auf die zukünftigen Möglichkeiten zeitaufgelöster Röntgenuntersuchungen bei photochemischen Reaktionen in kondensierter Phase ein.

2. Laserpump-Röntgenabsorptions-Spektroskopie

2.1. Grundlagen

Im Prinzip können Röntgentechniken, die zur Aufklärung von stationären Strukturen Anwendung finden (wie Beugung, Streuung und Absorption), auch zur Strukturlösung angeregter Zustände eingesetzt werden. Die Röntgenbeugung basiert auf der kohärenten Interferenz von Röntgenstrahlen, die an geordneten Gittern gebeugt wurden. Damit können Atomkoordinaten in Einkristallen oder Pulvern, die makroskopisch oder mikroskopisch geordnet sind, mit einer Au-

lösung von bis zu einem tausendstel Ångström bestimmt werden.^[70] Das Phänomen der Röntgenstreuung geht letztlich auf Paarverteilungen von Elektronen in Materie zurück (Molekülen bis makroskopischen Materialien).^[71] Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-ray absorption spectroscopy), einschließlich der Röntgenabsorptionsfeinstruktur- (XAES) und der kantennahen Röntgenstrukturanalyse (XANES, X-ray absorption near edge structure), basiert auf resonanten Absorptionen durch elektronische Übergänge von kernnahen Niveaus zum Kontinuum.^[72–75]

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden gemäß Fermis Goldener Regel Dipol-vermittelte Übergänge eines Elektrons in einem kernnahen Orbital $|i\rangle$ in ein unbesetztes Orbital $|f\rangle$ erfasst. Die Absorption $\mu(E)$ ist proportional zu $\sum | \langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | i \rangle |^2 \delta(E)$, wobei $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$ der Dipoloperator eines elektronischen Übergangs und E die Energie des Röntgenphotons ist.^[76] XAFS-Spektren resultieren aus der Interferenz der vom absorbierenden Zentralatom ausgesendeten Photoelektronenwelle mit den zurückgestreuten Photoelektronenwellen benachbarter Atome (Abbildung 5).^[72–75] Der Röntgen-

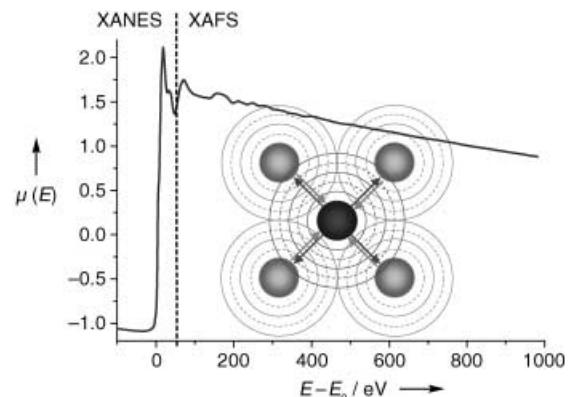


Abbildung 5. Grundlage der XAFS-Spektroskopie ist die Interferenz zwischen emittierten und zurückgestreuten Röntgenphotoelektronenwellen. Die typische Grenze zwischen XANES- und XAFS-Bereich ist markiert. E_0 ist die Kantenenergie des betreffenden Elements.

absorptionsquerschnitt des Atoms wird durch die Interferenz der beiden Wellen als Funktion von E moduliert und ist durch die Zahl der Nachbaratome und deren Abstand vom zentralen absorbierenden Atom bestimmt. Die Grundlagen der modernen XAFS-Analyse wurden in den bahnbrechenden Arbeiten von Sayers, Stern und Lytle gelegt.^[72–75] Darin wurden Techniken erarbeitet, die die Modulation des Absorptionsquerschnitts des Atoms durch Fourier-Transformation in seine lokale Struktur „übersetzen“, wobei das Spektrum von der Energieskala auf die Entfernungsskala überführt wird. Das resultierende Spektrum weist mehrere Peaks auf, die den unterschiedlichen Abständen des zentralen, absorbierenden Atoms zu den Nachbaratomen entsprechen. Die Korrelation zwischen den Strukturparametern und den Modulationsfrequenzen wird durch Gleichung (1) beschrieben.

$$\chi(k) \propto \sum_j N_j F_j(k) e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-\frac{2r}{\lambda(k)}} \frac{\sin[2kr_j + \delta_j(k)]}{kr_j^2} \quad (1)$$

j ist der Index für die Schalen von Nachbaratomen um das Zentralatom, $F(k)$ die Rückstreuamplitude, N die Koordinationszahl, r der mittlere Abstand, σ der Debye-Waller-Faktor (als Funktion von thermischer Schwingung und statischer Unordnung), λ die mittlere freie Weglänge des Elektrons, δ die Phasenverschiebung der Photoelektronenwelle und k der Wellenvektor: $k = [2m(E - E_0)/\hbar^2]^{1/2}$ (m ist die Elektronenmasse und E_0 die Schwellenenergie der Übergangskante). Wegen des begrenzten Bereichs der freien Weglänge der Elektronen und der Dämpfung des Debye-Waller-Faktors (durch die Verschiedenheit der Abstände von Zentral- zu Nachbaratomen) eignet sich XAFS besonders für präzise Analysen der lokalen Struktur. Die Probenform ist dabei nicht festgelegt.^[77]

XANES-Spektren sind Röntgenabsorptionsspektren nahe der Übergangskante (vom Vorkantenbereich bis 30–50 eV oberhalb der Kante; Abbildung 5). Die Vorkantenabsorptionen werden elektronischen Übergängen von kernnahen Niveaus zu leeren bindenden Orbitalen zugeschrieben.^[77] Sie gehorchen Auswahlregeln für Dipolübergänge und sind direkt mit der Zustandsdichte (DOS, density of states) und der Besetzung dieser Zustände verknüpft. Vorkantenabsorptionen werden stark durch Änderungen der Elektronenstruktur (d.h. der Energien und Besetzungsgrade der Molekülorbitale) beeinflusst. Die Lage der Übergangskante hängt vom Oxidationszustand des Atoms und der Koordination ab. Ursache ist zum einen der Einfluss der Ladungsabschirmung auf die Ionisationsschwelle der Rumpfelektronen, zum anderen die Abhängigkeit der Energie der Molekülorbitale (MOs) von der Koordinationsgeometrie.

XAS-Spektren sind elementspezifisch, geben aber nur einen Mittelwert über die Absorptionen aller Atome des gleichen Elements in der Probe wieder. Daher ist es schwierig, die Struktur unterschiedlicher Molekülgruppen des gleichen Atomtyps in einem System aufzuklären. Die Gesamt-Röntgenabsorption $\mu(E)$ bei der Energie E der Röntgenphotonen kann durch $\sum_j f_j \mu_j(E)$ beschrieben werden, wobei f_j der Anteil und $\mu_j(E)$ die Absorption der j -ten Atomsorte in der Probe ist. Das Röntgenabsorptionsspektrum einer laserangeregten Probe ist ferner oft eine Mischung der Absorptionen von Grund- und angeregten Zuständen, weil durch die Photoanregung meist nicht alle Moleküle in den angeregten Zustand überführt werden. Damit kann das Röntgenabsorptionsspektrum einer laserangeregten Probe – unter Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit von f_j und $\mu_j(E)$ – durch die Gleichung (2) beschrieben werden.

$$\mu(E, t) = [1 - \sum_j f_{ES_j}(t)]\mu_{GS}(E) + \sum_j f_{ES_j}(t)\mu_{ES_j}(E, t) \quad (2)$$

$\mu(E, t)$ ist die Gesamtabsorption bei der Energie E der Röntgenphotonen zur Zeit t , $f_{ES_j}(t)$ ist der Anteil der Moleküle im j -ten angeregten Zustand zur Zeit t , die Indizes GS und ES stehen für Grund- bzw. angeregten Zustand. Der zweite Term von Gleichung (2) berücksichtigt die Atombewegungen ($\mu_{ES_j}(E, t)$) und die Änderung der Populationsdichte des gleichen angeregten Zustands als Funktion der Zeit ($f_{ES_j}(t)$). Die Details zeitabhängiger XAFS-Spektren, einschließlich Wellenpaketdynamik und Atombewegungen,

wurden durch Brown et al. beschrieben.^[78] Um die schnellen kohärenten Atombewegungen verfolgen zu können, muss $\mu_{ES_j}(E, t)$ mit Femtosekunden-Röntgenanalysepulsen als Funktion der Verzögerungszeit nach dem Pumpplaserpuls bestimmt werden. Hingegen ist $f_{ES_j}(t)$ innerhalb der Phasenzerstörungszeit konstant. Wenn die experimentelle Zeitauflösung nur die Erfassung der mittleren statistischen, thermisch äquilibrierten Struktur des angeregten Zustands zulässt, kann $\mu_{ES_j}(E, t)$ für einen bestimmten angeregten Zustand bei der Verzögerungszeit, bei der die Konzentration dieses Zustands optimal ist, als stationär angesehen und durch $\mu_{ES_j}(E)$ beschrieben werden. Wird die Barriere zwischen unterschiedlichen Potentialflächen überquert (Abbildung 1), ist der Anteil eines bestimmten angeregten Zustands $f_{ES_j}(t)$ proportional zur Abnahme der Populationsdichte dieses Zustands. Gleichung (2) kann daher durch Gleichung (3) approximiert werden.

$$\mu(E, t) = [1 - \sum_j f_{ES_j}(t)]\mu_{GS}(E) + \sum_j f_{ES_j}(t)\mu_{ES_j}(E) \quad (3)$$

Eine weitere Vereinfachung kann vorgenommen werden, wenn zum Zeitpunkt des Abtastvorgangs des angeregten Zustands nur ein thermisch äquilibrierter angeregter Zustand existiert. Die Verzögerungszeit zwischen Laser- und Röntgenpuls wird dann so gewählt, dass die Konzentration des angeregten Zustands optimal wird, normalerweise zur Nominalzeit $t=0$. Gleichung (3) vereinfacht sich dann zu Gleichung (4), die sich, wie im Folgenden diskutiert wird, für viele XAFS-Experimente heranziehen lässt.

$$\mu(E) = [1 - f_{ES}(0)]\mu_{GS}(E) + f_{ES}(0)\mu_{ES}(E) \quad (4)$$

2.2. Maximale Pulsraten des Pumpasers

Im Allgemeinen sind zwei Variablen in Gleichung (4), $\mu_{ES}(E)$ und $f_{ES}(0)$, unbekannt, sodass selbst bei Bildung nur eines angeregten Zustands dessen Struktur nur sehr ungenau bestimmt werden kann. $f_{ES}(0)$ und die Lebensdauer des angeregten Zustands können durch optische Kurzzeitspektroskopie der Intermediate ermittelt werden, entweder simultan mit der Pump-Probe-XAFS-Analyse oder separat unter gleichen Anregungsbedingungen. Mithilfe des so erhaltenen Wertes von $f_{ES}(0)$ werden bei der Datenanalyse die Strukturen von Grund- und angeregtem Zustand auseinanderdividiert. Der Wert von $\mu_{ES}(E)$ kann manchmal abgeschätzt werden, wenn bereits Informationen über die Struktur des angeregten Zustands, insbesondere im XANES-Bereich, vorliegen.^[79,80] Mit bekannten Werten für $\mu_{ES}(E)$ oder $f_{ES}(0)$ ist Gleichung (4) lösbar.

Weil bei der XAS-Spektroskopie die Intensität des Hintergrundrauschens nicht null ist, darf $f_{ES}(0)$ für eine Strukturbestimmung des angeregten Zustands nicht beliebig klein sein. Der Mindestwert hängt von den spektralen Unterschieden zwischen den Zuständen ab, und im Allgemeinen darf $f_{ES}(0)$ umso kleiner sein, je größer dieser Unterschied ist. Es gibt keinen definitiven Mindestwert von

$f_{ES}(0)$, basierend auf unseren Experimenten ist ein Wert von ca. 20–30 % aber sinnvoll.^[79] Um einen solchen $f_{ES}(0)$ -Wert zu erzielen, muss jeder Pumplaserpuls hinreichend viele Photonen enthalten. Die für einen bestimmten $f_{ES}(0)$ -Wert erforderliche Pulsennergie kann mit dem Beer-Lambert-Gesetz der Lichtabsorption ($I_t = I_0 \times 10^{-\varepsilon l c}$) berechnet werden. I_t und I_0 sind die Intensitäten des transmittierten und des einfallenden Lichts, ε ist der molare Extinktionskoeffizient ($\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$), l ist die Dicke der Probe (in cm) und c die Konzentration der Moleküle im Grundzustand in der Probe (in m). Die Intensität des von der Probe absorbierten Lichts beträgt $I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l c})$. Bei der Laserpulsenergie P_0 (in J) werden bei jedem Pumplaserpuls $N_a = P_0/h\nu(1 - 10^{-\varepsilon l c})$ Photonen von der Probe absorbiert. $f_{ES}(0)$ ist durch Gleichung (5) mit den experimentellen Parametern korreliert.

$$f_{ES}(0) = \frac{P_0 Q \{1 - 10^{-\varepsilon l_{total} [1 - f_{ES}(0)]}\}}{h\nu c_{total} a l A} \quad (5)$$

a ist die vom Pumplaserpuls beleuchtete Fläche, A die Avogadro-Konstante und Q die Quantenausbeute für die Bildung eines bestimmten angeregten Zustands. Abbildung 6 verdeutlicht, dass es schwierig ist, einen großen Wert für $f_{ES}(0)$ zu erhalten, wenn 1) ε klein ist (< 1000 $\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$) (Abbildung 6a) oder 2) die Probenkonzentration sehr hoch ist (Abbildung 6b). Um einen signifikanten Anteil angeregter

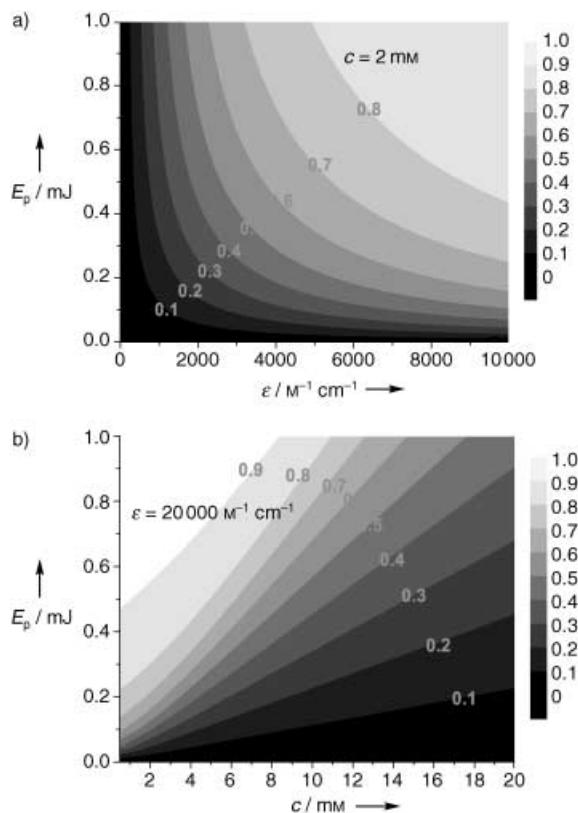


Abbildung 6. a) Berechnete Ausbeute an Molekülen im angeregten Zustand als Funktion des molaren Extinktionskoeffizienten ε bei der Probenkonzentration $c = 2 \text{ mm}$; b) berechnete Ausbeute an Molekülen im angeregten Zustand als Funktion der Probenkonzentration bei $\varepsilon = 20000 \text{ m}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (siehe Text). E_p = Energie des Pumplaserpulses.

Zustände zu erhalten, ist eine hohe Laserpulsenergie erforderlich, was aber wiederum die Pulsrate des Lasers begrenzt. Die meisten in der Pump-Probe-XAS-Spektroskopie eingesetzten Laser werden derzeit mit Wiederholraten von einigen kHz betrieben, was drei Größenordnungen unter der Röntgenpulsrate eines Synchrotrons der dritten Generation im Normalbetrieb liegt. Dieses Missverhältnis in den Wiederholraten zwischen Pump- und Probepulsen verlängert die Datenaufnahmezeiten gegenwärtiger Pump-Probe-XAS-Experimente. Gewisse Abhilfe lässt sich mit einem höheren Röntgenphotonenfluss bei kleinerem Strahldurchmesser schaffen. Damit kann der Laserstrahl stärker fokussiert und der gleiche Bruchteil angeregter Moleküle mit weniger Photonen pro Puls erzeugt werden, was höhere Wiederholraten ermöglicht.

2.3. Absorptionskoeffizienten für Laser- und Röntgenphotonen

Eine weitere Schwierigkeit der Laserpump-Röntgenprobe-Experimente ist die Diskrepanz zwischen den Absorptionskoeffizienten für Laser- und Röntgenphotonen. Die molaren Extinktionskoeffizienten der meisten Moleküle liegen im UV/Vis-Bereich zwischen 1000 und 100000 $\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$, was 100- bis 1000-mal höher ist als im Röntgenbereich. Beispielsweise beträgt die Absorption der Q-Bande von Tetraphenylporphyrinzink ([Zn(tpp)]) bei 560 nm in Toluol 100 cm^{-1} (5 mM Lösung), bei 10-keV-Strahlung hingegen nur 2 cm^{-1} (wobei die Absorption hauptsächlich vom Lösungsmittel herrührt). Diese Diskrepanz wird bei höheren Konzentrationen noch größer (Abbildung 7). Bei

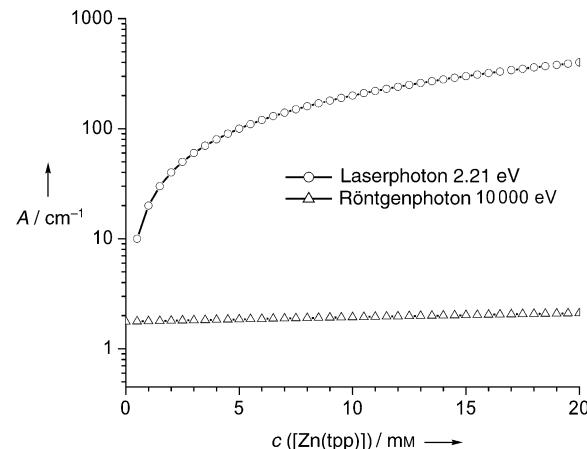


Abbildung 7. Absorption von Röntgenstrahlung und Laserlicht durch [Zn(tpp)] in Toluol als Funktion der Probenkonzentration.

einer für die Laseranregung günstigen Schichtdicke werden die meisten Röntgenphotonen nicht von den Zielatomen der Probe absorbiert. Wird andererseits die Konzentration so hoch gewählt, dass die meisten Röntgenphotonen absorbiert werden, wird kein hinreichend hoher Anteil der Moleküle durch den Laserpuls in den angeregten Zustand angehoben. Eine Verbesserung lässt sich mit einer Probengeometrie erzielen, bei der die Röntgenphotonen eine größere Weg-

länge in der Probe zurücklegen als die Laserphotonen.^[81,82] Häufig werden zugunsten der Laseranregung verdünnte Lösungen gewählt und die Fluoreszenz gemessen.^[81,83–85]

2.4. Probenkonzentrationen für XAS- und photochemische Studien

Photochemische Prozesse lassen sich am besten mit isolierten angeregten Molekülen untersuchen, die nicht mit anderen Molekülen wechselwirken. Spektroskopische Studien photochemischer Prozesse mit ultraschnellen Verfahren werden daher meist in verdünnten Lösungen durchgeführt. Die Mindestkonzentration für Transmissions-XAFS-Messungen liegt allerdings bei etwa 10 mm, einem für zahlreiche Verbindungen unrealisierbar hohen Wert. Abgesehen von Löslichkeitsproblemen würde gemäß Gleichung (5) bei hohen Konzentrationen nur ein Bruchteil der Moleküle angeregt werden. Ferner fördern hohe Konzentrationen die Löschung angeregter Zustände und die Exciton-Exciton-Abschaltung, was die Lebensdauer angeregter Zustände deutlich verkürzt und die Anregungseffizienz beeinträchtigt.^[86] In vielen Fällen liegt die für photochemische Prozesse bevorzugte Probenkonzentration unterhalb einiger mm, während für die Transmissions-XAFS-Messungen eine 10- bis 100-mal höhere Konzentration wünschenswert wäre.^[80] Wegen dieses Missverhältnisses wurde nach alternativen Detektionsverfahren für XAFS gesucht. Unter anderem wurde die Röntgenfluoreszenzdetektion in der XAFS-Spektroskopie verdünnter Proben z.B. von Metalloproteinen eingesetzt.^[87,88] Details der Anwendung in Pump-Probe-XAS-Untersuchungen können einer neueren Veröffentlichung entnommen werden.^[83]

2.5. Ansprechzeiten von Detektoren und optimale Zeitauflösung

Die intrinsische Zeitauflösung der Pump-Probe-XAFS-Methode wird nur dann durch die Dauer des Pump- oder Analysepulses bestimmt, wenn die Dauer des Pump-Probe-Zyklus viel länger ist als die Erholungszeit des Detektors. Die Zeitdauer zwischen den Röntgenpulsen eines Synchrotrons beträgt einige zehntel bis wenige hundertstel Nanosekunden, was deutlich kürzer ist als die Regenerationszeit von Germanium-Röntgenfluoreszenzdetektoren. Um eine Zeitauflösung zu erhalten, die nur durch die Synchrotronröntgenpulsdauer von 30–100 ps begrenzt ist, müssen die Röntgenprobepulse von zeitlich benachbarten Pulsen isoliert werden. Drei Verfahren werden hierzu angewendet: 1) Ausfiltern von Röntgenpulsen durch eine Schließblende;^[89–91] 2) Injektion von Elektronenpaketen in den Speicherring im Unterbrechungsmodus (hybrid timing mode), wodurch der Germanium-Detektor eine ausreichend hohe Regenerationszeit erhält;^[92] 3) eine Kombination von Röntgenbeugungsoptiken und Sekundärelektronenvervielfachern (SET) als Detektoren mit elektronischer Ausblendung aller Signale, die nicht vom Analysepuls herrühren.^[93–95]

Als Schließblenden, die einzelne Röntgenpulse aus einer Pulsfolge extrahieren können, kommen hauptsächlich rotie-

rende Scheibenblenden^[89,91,96] und rotierende Siliciumeinkristalle zum Einsatz.^[97] Beide können mit den Röntgenpulsen synchronisiert werden. Bei den Scheibenblenden kann die Öffnungsrate von 10–897 Hz variiert werden, die Öffnungszeit beträgt etwa 100 ns (Abbildung 8).^[96] Eine andere

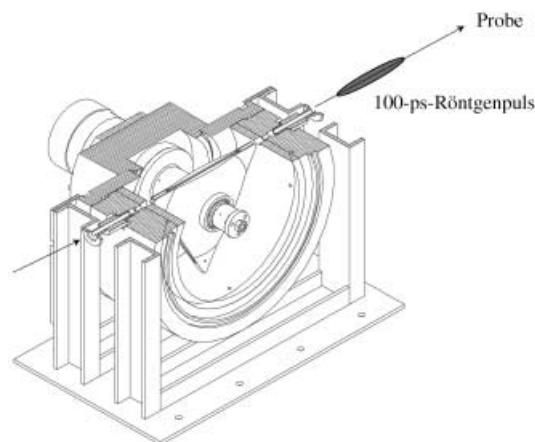


Abbildung 8. Der Strahlunterbrecher zur Auswahl einzelner Röntgenpulse an der European Synchrotron Radiation Facility. Der Rotor wird mit der Elektronenpaketuhr des Synchrotrons synchronisiert (aus Lit. [96]).

mechanische Schließblende beruht auf einem schmalen Spalt, der sich in einem zylindrischen Rotor befindet.^[98] Der Einsatz des rotierenden Kristalls als Röntgenblende ist bei monochromatischen Beugungs- oder Streuungsexperimenten relativ einfach.^[97] Bei XAFS-Messungen sind allerdings Nachjustierungen erforderlich, durch die sich die Energie des Röntgenstrahls und infolgedessen auch der Beugungswinkel ändern.

Der zweite Ansatz beruht darauf, Elektronenpakete im Unterbrechungsmodus in den Speicherring zu injizieren, wobei ein einzelnes Elektronenpaket von den anderen Paketen im Ring separiert wird. In diesem Betriebsmodus sind gleichzeitig ein ausreichendes Zeitfenster zur Extraktion einzelner Röntgenpulse (für zeitaufgelöste Untersuchungen) und ein hoher mittlerer Röntgenphotonenfluss für Untersuchungen stationärer Zustände möglich.^[92] Bei einer solchen zeitlichen Separation kann sich der Germanium-Festkörperdetektor regenerieren bevor die folgenden Röntgenpulse in den Detektor eintreten. Somit lassen sich durch elektronische Regelung des Detektors die Signale von Röntgenprobepulsen ohne Verwendung einer Schließblende extrahieren.^[83] Einschränkungen dieses Verfahrens sind: a) mögliche Schäden an der Probe durch Bestrahlung mit nichtdetektierten Röntgenphotonen, b) ein unzureichendes Regenerationszeitfenster für CCD(charge coupled device)-Detektoren, die häufig für Beugungs- und Streuungsmessungen eingesetzt werden, und c) unzureichende Regenerationszeitfenster für Ge-Detektoren, die an Synchrotrons mit kleinen Speicherringen eingesetzt werden.

Mit dem dritten Ansatz wurde die Laue-Beugung an gekrümmten dünnen Kristallen^[93,94] und die Beugung an mehrfach beschichteten Siliciumkristallen untersucht.^[95] Das Verfahren basiert darauf, starke elastische Röntgenstreuung-

nale durch Energiediskriminierung herauszufiltern, sodass in SET-Detektoren mit weniger als 100 ns Regenerationszeit nur schwache Fluoreszenzsignale einer verdünnten Probe registriert werden. Zusammen mit steuerbaren Integratoren können so Signale einzelner Röntgenprobepulse extrahiert werden, ohne den Speicherring im Unterbrechungsmodus zu betreiben und ohne Anwendung von Schließblenden.

3. Strukturbestimmung photoangeregter Moleküle in fehlgeordneten Medien mit gepulster Synchrotronröntgenstrahlung

Die Fortschritte in jüngerer Vergangenheit bei Röntgenlichtquellen, einschließlich der Synchrotrons und Tabletop-Laserquellen, ermöglichen die direkte Strukturbestimmung angeregter Moleküle mit gepulsten Pumplasern und Röntgenprobepulsen. Die Zeitauflösung ist dabei nur durch die Pulsdauer des Pump- oder Analysepulses begrenzt.

3.1. Struktur des Photodissoziationsintermediats von $[Ni(tpp)L_2]$ ^[99]

Metalloporphyrine werden häufig zur Modellierung des photoinduzierten Energie- und Elektronentransfer in der Photosynthese^[100] und des Sauerstofftransports^[101] sowie für molekulare Maschinen herangezogen.^[102] Die Eigenschaften angeregter Zustände von Porphyrinen können durch Änderungen der Seitenketten, des Porphinmakrocyclus, des Metallions und der axialen Liganden modifiziert werden.^[103] Anhand der angeregten Zustände von Metalloporphyrinen wie Nickel(II)-tetraphenylporphyrin ($[Ni(tpp)]$) lässt sich veranschaulichen, wie sich die Koordinationsgeometrie des Metallions durch photoinduzierte Elektronenumverteilung ändert.

Nach früheren Untersuchungen^[104,105] (Abbildung 9) ist der Grundzustand von quadratisch-planarem $[Ni(tpp)]$ (mit $3d^8$ -Konfiguration des Ni^{II} -Ions) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln der Singulettzustand $^1A_{1g}(3d_{z^2})^2$ (die erste hochgestellte Ziffer gibt den Spinzustand an, die zweite die Besetzung des $3d_{z^2}$ -Orbitals). Der Grundzustand von oktaedrischem $[Ni(tpp)L_2]$ (L = axialer Ligand) in koordinierenden Lösungsmitteln ist dagegen der Triplettzustand $^3B_{1g}(3d_{x^2-y^2}, 3d_z)(L_2)$. Ausgehend von diesem Zustand induziert ein Pumplaserpuls einen elektronischen Übergang zum angeregten Triplettzustand $^3T_n(L_2)$ (L = Piperidin) (Abbildung 9), der durch Schwingungs- (1 ps) und Konformationsrelaxation (10–20 ps), begleitet von Intersystem Crossing, in den angeregten Singulettzustand $^1A_{1g}(L_2)$ übergeht, aus dem die beiden axialen Piperidinliganden unter Bildung des $^1A_{1g}(3d_{z^2})^2$ -Zustandes mit quadratisch-planarer Geometrie abgespalten werden.^[104] In stark koordinierenden Lösungsmitteln ist der $^1A_{1g}(3d_z)$ -Zustand weniger stabil als der $^3A_{1g}(L_2)(3d_{x^2-y^2}, 3d_z)$ -Zustand und kehrt daher binnen >20 ns unter neuerlicher Bindung zweier axialer Liganden zum Grundzustand zurück. Für den Mechanismus dieser Umkomplexierung wurden sowohl ein simultaner Verlauf wie auch ein zweistufiger Prozess unter Bildung des Intermediats

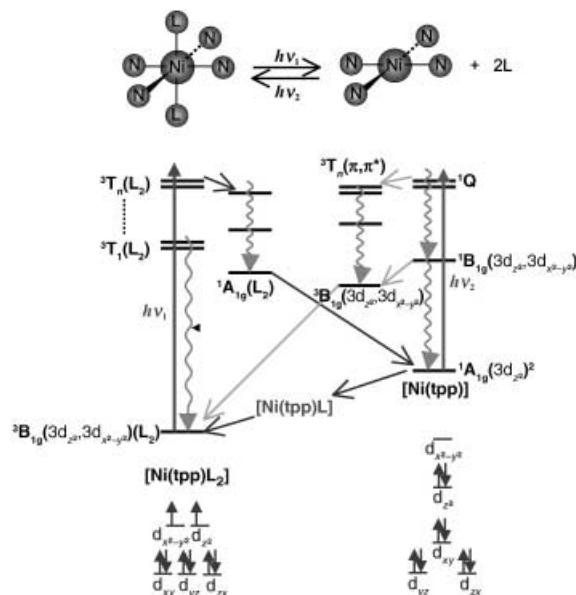


Abbildung 9. Energiediagramm und Reaktionspfade der Photo-dissoziation und -assoziation von $[Ni(tpp)]$.^[104]

$[Ni(tpp)]$ formuliert. Da sich die optischen Absorptionspektren von $[Ni(tpp)]$ und $[Ni(tpp)L_2]$ nicht eindeutig zuordnen lassen, reicht die transiente optische Absorption von $[Ni(tpp)]$ alleine nicht aus, um die Intermediate zu unterscheiden.

Die Struktur des durch Photodissoziation aus in Piperidin gelöstem $[Ni(tpp)L_2]$ (L = Piperidin) gebildeten Intermediats wurde mit der Pump-Probe-XAFS-Technik an der Advanced Photon Source im Unterbrechungsmodus untersucht. Dabei wurde ein Sextuplett-Elektronenpaket von insgesamt 14 ns Dauer eingesetzt, das um mehr als 1.5 μ s von anderen Paketen im Speicherring getrennt war. Ein mit dem Röntgenpuls koinzidierender 5-ps-Laserpuls bei 351 nm induzierte einen $\pi-\pi^*$ -Übergang im Porphyrinmakrocyclus. Die Verzögerungszeit zum Laserpuls, mit der der Röntgenpuls in die Probe eingestrahlt wurde, wurde so gewählt, dass der Anteil des Photodissoziationsprodukts maximal war (30%; gemäß Gleichung (5) und Absorptionsmessungen). Abbildung 10

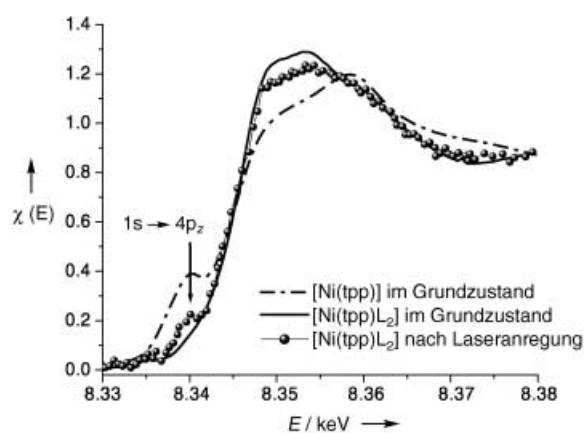


Abbildung 10. XANES-Spektren von $[Ni(tpp)]$ in Toluol.

zeigt die XANES-Spektren von $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}_2]$ mit und ohne Laserbestrahlung und das Spektrum von $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ im Grundzustand in nichtkoordinierendem Toluol. Eine Schulter bei 8.34 keV im XANES-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ im Grundzustand wird dem $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergang eines Übergangsmetallatoms mit quadratisch-planarer Koordination zugeschrieben.^[106] Bei einer oktaedrischen oder quadratisch-pyramidalen Geometrie ist diese Schulter nicht vorhanden oder weitaus schwächer. Die Schulter war mit niedrigerer Intensität auch im XANES-Spektrum der laserbestrahlten Probe zu sehen und verschwand, wenn der Laserstrahl unterbrochen wurde.

Auch in den XAFS-Spektren unterscheidet sich die laserangeregte Probe von oktaedrischem $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}_2]$ im Grundzustand und quadratisch-planarem $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ (nicht gezeigt).^[99] An die Spektren von $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ und $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}_2]$ im Grundzustand lassen sich Ni-N-Abstandsmodelle mit den Koordinationszahlen 4 und 6 und den mittleren Bindungslängen 1.91 ± 0.02 und $2.09 \pm 0.02 \text{ \AA}$ angeleichen. Diese Strukturparameter stimmen mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen hinreichend gut überein.^[107,108] Die laserbestrahlte Probe konnte am besten durch zwei Abstände von $1.92 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $2.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$ im relativen Verhältnis von 1:3:2 beschrieben werden, was einem Anteil von etwa 30 % an quadratisch-planarem photodisssoziertem Intermediat und 70 % $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}_2]$ im oktaedrischen Grundzustand entspricht. Der für das photodisssozierte Intermediat erhaltene Ni-N-Abstand gleicht praktisch dem Wert für $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ im Grundzustand.

Nach einer früheren Untersuchung der Struktur von nickelhaltigem Bakterienchlorophyll, das eine zu $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ identische unmittelbare Ligandenumgebung hat, nimmt die Ni-N-Bindungslänge von 1.95 auf 2.04 \AA zu, wenn sich die Koordination des Nickelatoms von quadratisch-planar zu quadratisch-pyramidal ändert.^[109] Wenn auf der Zeitskala des Experiments nach der Photodissociation eine substanzelle Menge $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}]$ vorhanden wäre, würden die Abstände nicht denen in $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ und $[\text{Ni}(\text{tpp})\text{L}_2]$ im Grundzustand praktisch gleichen, und die Schulter des $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergangs bei 8.34 keV würde nicht so stark zunehmen. Der überzeugendste Hinweis für das Vorliegen des quadratisch-planaren Intermediats ist der Befund, dass der aus dem XANES-Spektrum abgeleitete Anteil an $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ zu den aus dem Zweibstandsmodell abgeleiteten Koordinationszahlen der XAFS-Analyse passt. Bei dem während der ersten 14 ns nach dem Laserpuls entstehenden Intermediat muss es sich folglich um quadratisch-planares $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ handeln, dessen mittlerer Ni-N-Abstand mit dem von $[\text{Ni}(\text{tpp})]$ im Grundzustand praktisch identisch ist. Dies war das erste Pump-Probe-XAFS-Experiment in Lösung, bei dem gepulste Synchrotronröntgenstrahlung mit Nanosekundenauflösung eingesetzt wurde.

3.2. Angeregte Metall-Ligand-Charge-Transfer-Zustände von Übergangsmetallkomplexen

Die intensive Farbe von Metallkomplexen mit π -konjugierten Liganden stammt von $d \rightarrow \pi^*$ -Übergängen, durch

die Elektronen vom Metallatom zum Liganden verschoben werden, wobei sich vorübergehend die Oxidationszahl des Metallatoms ändert. Diese Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Übergänge führen zu Singulett- und Triplettzuständen. Wegen ihrer Photolumineszenz und der Elektronendonoreigenschaften sind solche Metallkomplexe oft an photoinduzierten Elektronen- oder Energietransferprozessen beteiligt, die im Allgemeinen von angeregten MLCT-Zuständen ausgehen. Wegen der Abhängigkeit der Kantenenergie in XAS-Spektren von der Oxidationszahl des Metallatoms ist das Pump-Probe-XAS-Verfahren eine empfindliche und manchmal die einzige anwendbare Methode zur Bestimmung transienter Änderungen der Oxidationszahl von Metallatomen bei MLCT-Übergängen und der resultierenden atomaren Verschiebungen. Dementsprechend konnten Atomauslenkungen, die von Änderungen des Oxidationszustandes des Metalls verursacht werden, mit Pump-Probe-Techniken detektiert werden.

3.2.1. Struktur des MLCT-Zustands von $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Tris-2,2'-bipyridinruthenium(II), $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ist ein Metallkomplex mit hoher Lumineszenzausbeute bei Raumtemperatur, einer langen Lebensdauer des angeregten Zustands und der Eigenschaft, photoinduzierte Energie- und Elektronentransferprozesse auszuführen. Dieser Komplex wurde daher auf eine mögliche Anwendung bei der Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie^[110–113] sowie in der Photokatalyse intensiv untersucht^[114–117] und zählt mit seinen Derivaten zu den am besten erforschten Metallkomplexen überhaupt. Die Photoanregung von $[\text{Ru}^{II}(\text{bpy})_3]^{2+}$ führt mit einer Quantenausbeute von fast 100 % zur Bildung eines FC-Singulettzustands, ${}^1(\text{MLCT})$, der in weniger als einer Pikosekunde durch Intersystem Crossing und Schwingungsrelaxation in einen langlebigen Triplettzustand, ${}^3(\text{MLCT})$, übergeht.^[118] Bei diesem Prozesses wird die vom Ru^{II} -Ion zu den Liganden verschobene Ladung zuerst über alle drei Bipyridinliganden delokalisiert und dann schnell an einem der Liganden lokalisiert; es entsteht ein $[\text{Ru}^{III}(\text{bpy}^-)(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Ion im ${}^3(\text{MLCT})$ -Zustand.^[119] An der Advanced Light Source des Lawrence Berkeley Laboratory wurde die Oxidationszahl des Ruthenium-Ions im langlebigen ${}^3(\text{MLCT})$ -Zustand (Lebensdauer 300 ns) an den Ru-L_{III} - und Ru-L_{II} -Kanten mit einzelnen Röntgenpulsen XANES-spektroskopisch untersucht.^[80] Die L-Kanten-XANES-Spektren von Ru^{II} - und Ru^{III} -Komplexen im Grundzustand unterscheiden sich im Bereich der L_{III} -Kante deutlich (Abbildung 11),^[120] weil die der Kante zugeordneten $2p \rightarrow 4d/5s$ -Übergänge dipolerlaubt sind. Eine Bande bei 2.841 keV stammt vom $2p_{3/2} \rightarrow 4d_{3/2}(\text{e}_g)$ -Übergang der Ru^{II} -Komplexe^[120] und eine schwächere Bande bei 2.851 keV vom $2p_{3/2} \rightarrow 5s_{1/2}$ -Übergang. Das unbesetzte $4d_{3/2}(\text{t}_{2g})$ -Orbital im $[\text{Ru}^{III}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion ermöglicht eine weitere Absorption (den erlaubten $2p_{3/2} \rightarrow 4d_{5/2}(\text{t}_{2g})$ -Übergang (Bande A')), zusätzlich zu einer durch den Oxidationszustand induzierten Kantenverschiebung.^[120] Ein A'-B'-Dublett und die für $[\text{Ru}^{III}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ charakteristische Kantenenergieverschiebung sind zu erwarten, wenn sich der MLCT-Übergang, bei dem ein Elektron vom Ru^{II} -Zentrum unter Bildung eines Ru^{III} -

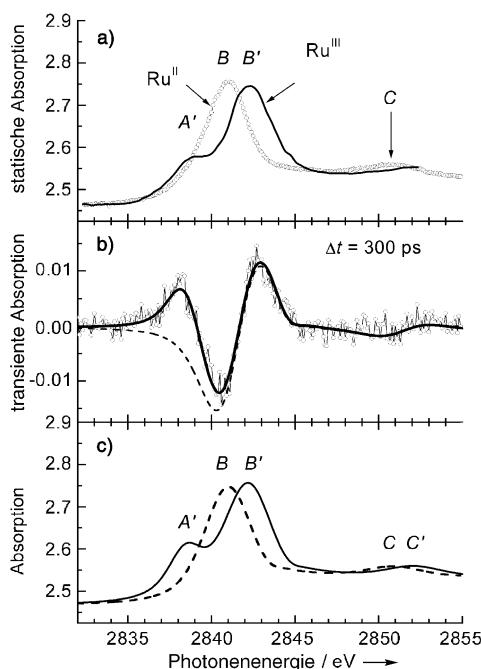


Abbildung 11. a) Statische XANES-Spektren an der Ru-L_{III}-Kante von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Kreise) und $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in wässriger Lösung.^[120] b) Transientes XANES-Spektrum von photoangeregtem $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in wässriger Lösung 300 ps nach dem Pumplaserpuls (Kreise). Der gestrichelte Kurvenangleich berücksichtigt die Blauverschiebung des statischen XANES-Spektrums wegen der photoinduzierten Erhöhung der Oxidationszahl, der durchgezogene Angleich berücksichtigt das Auftreten der Bande A' des Reaktionsintermediats. c) Absorptionsspektrum des Ru^{II}-Reaktanzustandes (gestrichelt), angepasst mit den experimentellen Daten aus (a), und Absorptionsspektrum des Intermediats (durchgezogen), erhalten aus dem Angleich an den Reaktantzustand und an die transiente Absorption (durchgezogene Kurve in (b)). Die Banden A', B', C' und B, C bezeichnen erlaubte Übergänge von Ru^{III}- bzw. Ru^{II}-Spezies (aus Lit. [80]; Copyright: American Physical Society, 2003).

Zentrums zum Liganden verschoben wird, an die Photoanregung anschließt.

Durch eine spezielle Befüllungssequenz des Speicherrings wurde aus mehreren Elektronenpaketen mit einem zeitlichen Abstand von 2 ns ein ca. 550 ns langes „Superpaket“ erzeugt, dem ein ca. 100 ns langes Dunkelfeld folgte, in dem ein einzelnes Elektronenpaket (der „Nockenwellenpuls“ (cam-shaft pulse)) platziert war. Die zeitliche Abfolge der Röntgenpulse gleicht der der Advanced Photon Source, das Zeitfenster für den einzelnen Röntgenprobepuls ist aber nur 100 statt 3000 ns breit, weil der Speicherring der Advanced Light Source etwa sechsmal kleiner ist als der der Advanced Photon Source. Bei den XANES-Untersuchungen wurde die Transmission mit einer schnellen und empfindlichen Lawinenphotodiode (APD) mit einer Antwort- und Regenerationszeit im Nanosekundenbereich gemessen. Die verstärkte Emission des Femtosekundenlasers wurde mit dem vom „Nockenwellenelektronenpaket“ erzeugten Röntgenprobepuls synchronisiert. Die Pulsraten betrug 1 kHz bei konstanter Verzögerungszeit. Die Röntgenpulse wurden mit doppelter Frequenz (2 kHz) registriert, abwechselnd mit und ohne Laserbestrahlung. Das transiente Röntgentransmissionsspektrum wurde dann durch Subtraktion der Intensitäten aufein-

anderfolgender Röntgenpulse erhalten. Die Empfindlichkeit wurde so bis nahe an die Schrotrauschgrenze der Röntgenlichtquelle gesteigert.^[121] In dieser Studie wurde ein Strahl einer 80 mm wässrigen Lösung von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eingesetzt. Röntgen- und Laserlicht wurden mit 0.3 mm Durchmesser auf den Strahl fokussiert, der eine Dicke von 0.1 mm hatte. Als Pumplaserpulse (0.3 mJ, 400 nm) dienten frequenzverdoppelte, verstärkte Ti-Saphir-Femtosekundenlaser. Dieses Beispiel zeigt, wie entscheidend die Erzeugung stark fokussierter Laser- und Röntgenstrahlen ist, denn bei einem Laserquerschnitt von 1 mm^2 Durchmesser und einer Strahldicke von 0.5 mm (wie bei früheren Experimenten) wäre ein Anregungsgrad von nur etwa 2% erzielt worden.

Das 300 ps nach der Laseranregung aufgenommene Differenz-XANES-Spektrum ist in Abbildung 11 wiedergegeben (offene Kreise). Das transiente Spektrum $T(E,t)$ kann durch Gleichung (6) ausgedrückt werden, wobei $R(E)$ das Absorptionspektrum im Grundzustand und $P(E,t)$ das im ³(MLCT)-Zustand zur Zeit t nach der Photoanregung ist. $f(t)$ ist der Anteil von Molekülen im angeregten Zustand zur Zeit t .

$$T(E,t) = f(t) (P(E,t) - R(E)) \quad (6)$$

Zur Bestimmung von $f(t)$ und $P(E,t)$ wurde das Spektrum an der L_{II}-Kante, an der bei unterschiedlichen Energien die Banden der $2\text{p}_{1/2} \rightarrow 4\text{d}_{3/2}(\text{e}_g)$ -Übergänge von Ru^{II}- und Ru^{III}-Ionen nachgewiesen wurden, an die experimentellen Daten angepasst.^[80] Aus dem Angleich wurde ein Wert von 1.2 eV für die Verschiebung des ³(MLCT)-Spektrums gegen das Grundzustandspektrum 300 ps nach dem Pumplaserpuls und ein Wert von 9 % für $f(300 \text{ ps})$ erhalten. Der Wert für die spektrale Verschiebung der Ru-L_{II}-Kante wurde dann zur Remodellierung der L_{III}-Kante eingesetzt, wobei durch Variation von $f(300 \text{ ps})$ der in Abbildung 11c gezeigte Angleich an die experimentellen Daten erhalten wurde. Die aus den angepassten Daten erstellte Kurve lieferte Werte von etwa 1.2 eV für die Kantenenergieverschiebung und 11 % für $f(300 \text{ ps})$, sehr ähnlich den Ergebnissen an der L_{II}-Kante. Die erhaltene Kurve (gestrichelt in Abbildung 11b) stimmt außer bei niedrigeren Energien hervorragend mit den Messdaten überein. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 11b umschreibt die XAS-Messdaten. Aus diesem Angleich wurde mit Gleichung (6) das XANES-Spektrum $P(E,t)$ des Produktzustands erhalten (gestrichelte Kurve in Abbildung 11c). XANES-Spektren des Intermediats $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})^-(\text{bpy})_2]^{2+}$ (durchgezogene Kurve in Abbildung 11c) waren bis dahin unbekannt, sodass das Spektrum mit dem statischen XANES-Spektrum der isoelektronischen Verbindung $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ verglichen wurde (Abbildung 11a). Die Spektren ähneln sich stark bezüglich der A'-B'-Aufspaltung (3.8 eV) und der relativen Intensitäten A'/B' (ca. 2.5), was die Oxidationszahl +3 des zentralen Rutheniumatoms bestätigt. Die zeitliche Entwicklung des Signals nahe B wurde ebenfalls aufgezeichnet (nicht abgebildet) und entspricht der Röntgenpulsdauer. Die Bildung des MLCT-Zustands ist anscheinend zu schnell, um mit den Röntgenpulsen der Advanced Light Source auflösbar zu sein. Dies wird durch optische Femtosekundenuntersuchungen bestätigt.^[118,119]

3.2.2. Struktur des MLCT-Zustands von $[Cu^I(dmp)_2]^+$ ^[79, 122]

Kupfer(I)-Diimin-Komplexe in angeregten MLCT-Zuständen gelten wegen ihrer Raumtemperaturlumineszenz und Strukturänderungen bei elektro- oder photochemisch ausgelösten Cu^I-Cu^{II}-Umwandlungen als potenzielle Energie- und Elektronendonoren^[123–128] sowie als mögliche Funktions-einheiten in molekularen Maschinen.^[129, 130] Eines der am besten untersuchten Komplex-Ionen ist $[Cu^I(dmp)_2]^+$ (dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin). Der photoinduzierte MLCT-Übergang wird durch $[Cu^I(dmp)_2]^+ + h\nu \rightarrow [Cu^{II}(dmp)^-(dmp)]^{+*}$ beschrieben (Abbildung 12 a).^[123–128] Das $[Cu^I(dmp)_2]^+$ -Ion weist im Grundzustand eine pseudotetraedrische Koordination auf, und die beiden Phenanthrolin-ebenen sind nahezu orthogonal zueinander ausgerichtet.^[131] Die Absorption eines Photons aus dem sichtbaren Spektralbereich führt zur Verschiebung eines Elektrons vom Cu^I-Ion zu einem Liganden und damit zur intramolekularen Ladungs-

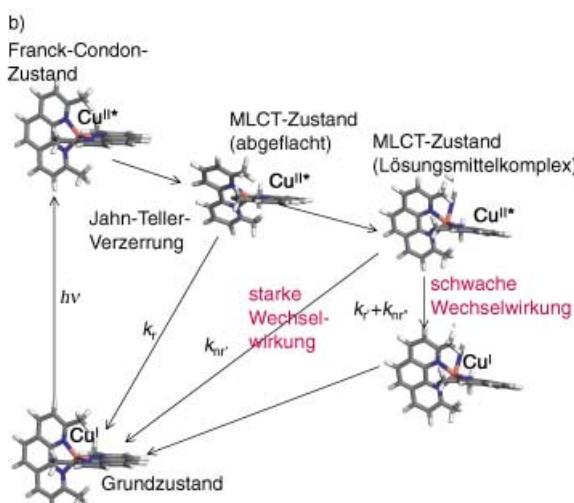
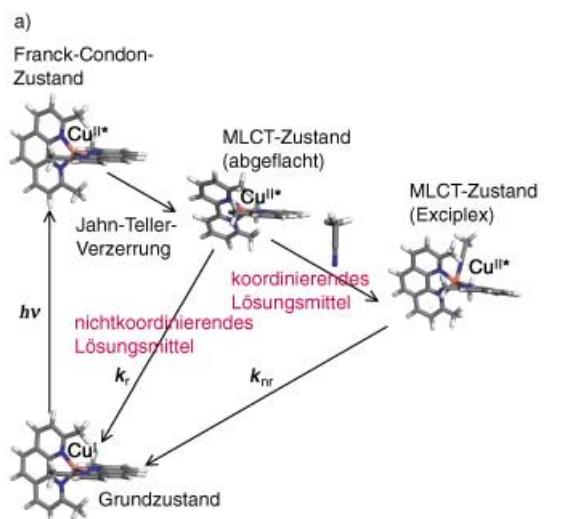
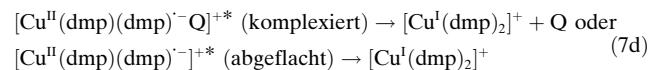
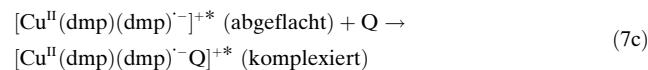
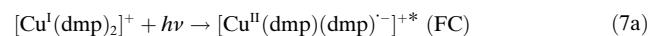


Abbildung 12. a) Früher angenommener Mechanismus der photoinduzierten MLCT-Anregung von $[Cu(dmp)_2]^+$ -Ionen in Lösung;^[123–128] b) gemäß den Resultaten der XAFS-Studie modifizierter Mechanismus. k_r, k_{nr} = Geschwindigkeitskonstanten des Strahlungs- und strahlunglosen Zerfalls.

trennung in einen FC-MLCT-Zustand mit Cu^{II*}-Zentrum, an das ein reduzierter und ein neutraler Phenanthrolin-Ligand koordiniert sind. Das Komplex-Ion hat im MLCT-Zustand zunächst die gleiche Struktur wie im Grundzustand. Cu^{II*}-Zentren mit d⁹-Elektronenkonfiguration erfahren aber leicht eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zu einem MLCT-Zustand mit abgeflachter Tetraedergeometrie führt (Abbildung 12 a). Die Eigenschaften des Ions in diesem Zustand sind stark lösungsmittelabhängig. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln luminesziert der MLCT-Zustand bei Raumtemperatur und hat eine Lebensdauer zwischen einigen Hundertstel und über einem zehntel Mikrosekunden. In stark koordinierenden Lewis-basischen Lösungsmitteln tritt dagegen nahezu keine Lumineszenz auf, und die Lebensdauer des MLCT-Zustands beträgt bei Raumtemperatur nur einige Nanosekunden. Die ausgeprägte Stokes-Verschiebung zwischen Absorptions- und Emissionslinien ist in Einklang mit deutlichen Strukturänderungen im MLCT-Zustand, der in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln unter Strahlungsemision in den Grundzustand zurückkehrt oder in stark Lewis-basischen Lösungsmitteln unter Exciplex-Lösung einen fünffach koordinierten Komplex bildet.^[132–142] Früheren Untersuchungen zufolge können nach der Photoanregung vier Ereignisse eintreten [Gl. (7a–d)]: Bei (7a) finden eine intramolekulare



Ladungstrennung und ein Intersystem Crossing zu einem angeregten FC-MLCT-Zustand statt; das Zentralion ist formal Cu^{II*} mit Grundzustandsgeometrie. Gleichung (7b) beschreibt die Jahn-Teller-Verzerrung zu einem abgeflacht-tetraedrischen MLCT-Komplex, und in (7c) wird ein Lösungsmittelmolekül unter Bildung des fünffach koordinierten MLCT-Komplexes gebunden. Gleichung (7d) gibt den Zerfall des abgeflachten oder komplexierten MLCT-Zustands zum Grundzustand wieder. Q ist ein Lösungsmittelmolekül oder ein Gegenion, das an das Cu^{II*}-Ion bindet.^[133, 134, 139, 141, 143]

Trotz intensiver Untersuchungen des $[Cu^I(dmp)_2]^+$ -Ions in unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten die Dynamik des anfänglichen Ladungstransfers und der Umstrukturierung sowie die Struktur des Komplexes im MLCT-Zustand lange nicht vollständig geklärt werden. Vor kurzem wurden nun die Dynamik des MLCT-Zustands durch optische Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie und die Struktur durch Subnanosekunden- und Nanosekunden-Pump-Probe-XAFS-Spektroskopie in Acetonitril und Toluol aufgeklärt.^[79, 122]

Die Spektren in Acetonitril sind in Abbildung 13 b, die in Toluol in Abbildung 13 c wiedergegeben. Zu erkennen sind das Ausbleichen des Grundzustands (GB) unterhalb von 480 nm und die Absorptionen des angeregten Zustands (EA)

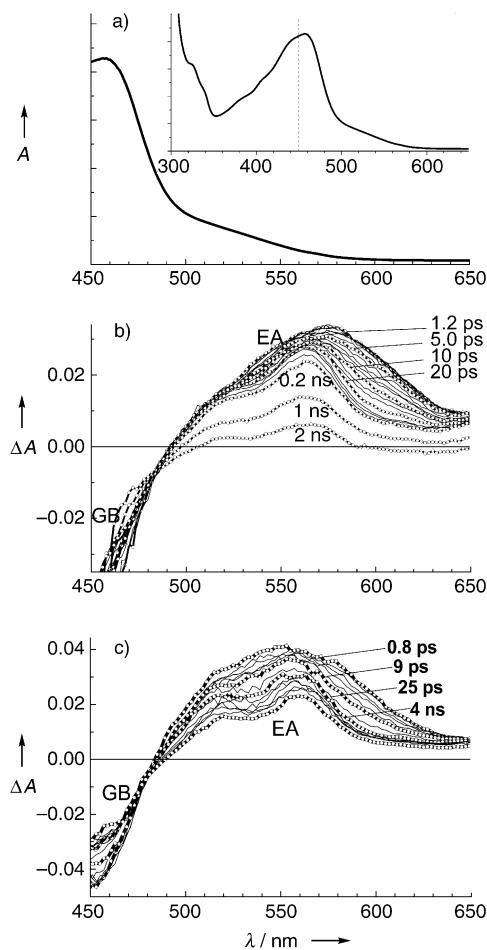


Abbildung 13. a) UV/Vis-Absorptionsspektrum von $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ -Ionen im Grundzustand in Acetonitril; b,c) Femtosekunden-Absorptionsspektren von $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ -Ionen in Acetonitril (b) und in Toluol (c).

oberhalb von 500 nm als Funktion der Zeit nach der Photoanregung. Im EA-Spektralbereich wird 10–20 ps nach der Anregung die charakteristische Doppelbande des dmp^{2-} -Ions^[139,144] nachgewiesen, die durch Blauverschiebung und spektrale Verengung der energieärmeren Seite der Absorptionsbande bei 570–600 nm entsteht. Mit Zeitkonstanten von 1.7 ns für Acetonitril- und 100 ns für Toluollösungen nimmt dann die Intensität der gesamten Bande ab. Unter der Annahme von Prozessen erster Ordnung kann die Kinetik bei unterschiedlichen Analysewellenlängen durch triexponentielle Funktionen, $f(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ ($i=1-3$), mit Zeitkonstanten von $\tau = 0.2\text{--}0.8$ ps, 10–20 ps und 1500–1700 ps für Lösungen in Acetonitril beschrieben werden. In Toluol ähneln die Werte der ersten beiden Zeitkonstanten denen in Acetonitril, der Wert der dritten Konstante beträgt hingegen 100 000 ps.

Eine Untersuchung der Dynamik des MLCT-Zustands des $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Ions, dessen MLCT-Übergangs- und Grundzustandsspektren ähnlich sind, stützt die Hypothese, dass die erste, kleine Zeitkonstante der MLCT-Dynamik von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ die Bildung eines MLCT-Triplettzustands beschreibt.^[118,119] Die Abflachung des Koordinationstetraeders [Reaktion (7b)] und die Bindung des fünften Liganden

[Reaktion (7c)] verlaufen natürlich langsamer und könnten eine Zeitkonstante von 10–20 ps haben. Die Abflachung wurde auch durch eine zeitabhängige Dichtefunktionalrechnung (TD-DFT) nachgewiesen.^[122] Demnach folgt die Energiedifferenz zwischen dem oberen und unteren Triplettzustand (ein Übergang zwischen diesen Zuständen führt zu der EA-Absorption zwischen 500 und 600 nm) einem Trend: Kleinere Diederwinkel führen zu einer größeren Energiedifferenz, was mit der Blauverschiebung in den EA-Spektren binnen 10–20 ps nach der Anregung in Einklang ist. Die Absorptionsspektren belegen also, dass mit den Synchrotronröntgenpulsen mit 100 ps Auflösung nur der MLCT-Zustand im thermischen Gleichgewicht (nach den Reaktionen (7b) und (7c)) untersucht werden konnte.

Die Unterschiede zwischen den XANES-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]\text{PF}_6$ in Acetonitril und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]\text{BArF}$ ($\text{BArF} = \text{Tetrakis}(3,5\text{-bis(trifluormethylphenyl)}\text{borat})$) in Toluol mit und ohne Laserbestrahlung gehen aus Abbildung 14a hervor. Die Intensität der Schulter bei 8.985 keV

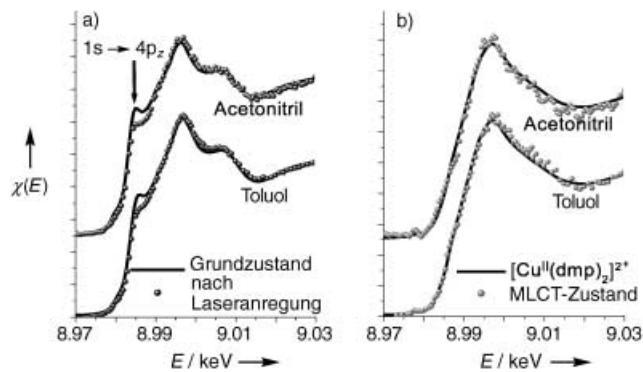


Abbildung 14. a) XANES-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ in Lösung mit und ohne Laserbestrahlung; b) XANES-Spektren des MLCT-Zustandes in Lösung, erhalten durch Subtraktion der Grundzustandsabsorptionen von der Absorption nach Laseranregung und anschließende Normalisierung auf 100% Anregung in den MLCT-Zustand (siehe Text). $\chi(E)$ ist die Interferenzfunktion (definiert als $[\mu(E) - \mu_0(E)]/\Delta\mu_0(E)$; $\mu(E)$ und $\mu_0(E)$ sind die Absorptionskoeffizienten von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ bzw. isolierten Kupferatomen).

nimmt bei Laseranregung ab, die Intensität der Bande bei 8.996 keV nimmt leicht zu. Um die Produktspektren herauszufiltern, wurde das XANES-Spektrum der im Grundzustand verbliebenen $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ -Ionen vom Spektrum der laserangeregten Probe subtrahiert (Abbildung 14b). Nach dem Beer-Lambert-Gesetz wurden etwa 20% der Ionen im Grundzustand in den MLCT-Zustand angeregt. In beiden Lösungsmitteln fehlt im MLCT-Zustand die Schulter der Absorption des Grundzustands von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$. Die Absorptionskante ist um etwa 3 eV zur gleichen Kantenenergie verschoben, wie sie für den Grundzustand von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmp})_2]^{2+}$ -Ionen bei der In-situ-Elektrolyse von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ in Acetonitril bestimmt wurde. Die Schulter bei 8.985 keV röhrt vom $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergang her, der im $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ -Ion leicht eintritt und im $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmp})_2]^{2+}$ -Ion fehlt. Dies ist typisch für einen Übergang von einer vier- zu einer fünf- oder sechsfachen Koordination, weil das $4p_z$ -

Orbital bei Vierfachkoordination lokalisiert ist und zu einer scharfen Absorptionsbande führt, während es bei Fünf- und Sechsachskoordination delokalisiert ist, was in breiten und glatten Absorptionsbanden resultiert.^[106,145]

Aus den XAFS-Daten wurde die Koordinationszahl des Kupferions und die Cu-Ligand-Bindungslänge im MLCT-Zustand von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ ermittelt. Abbildung 15 gibt die

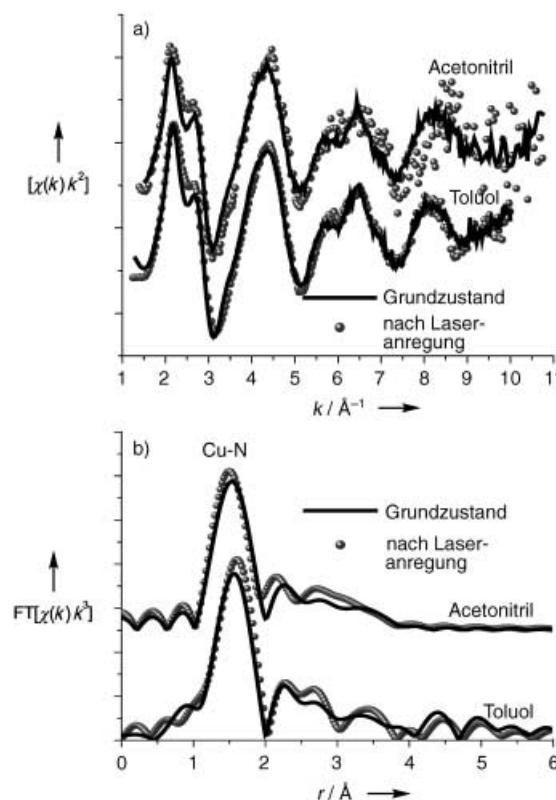


Abbildung 15. a) XAFS-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ -Lösungen im Grundzustand und nach Laseranregung. b) Fourier-Transformation der XAFS-Spektren in (a): Jede Bande entspricht einem mittleren Abstand r vom Kupferzentrum zu seinen Nachbaratomen. Die Bande, die den Abstand zu den nächsten Nachbarn abbildet, ist beschriftet (Cu-N). Die Bandenverschiebung und die Amplitudenänderung spiegeln die Umstrukturierung wider. Die Spektren sind nicht phasenkorrigiert, sodass die tatsächlichen Abstände größer sind.

XAFS- und die Fourier-transformierten XAFS-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ im Grundzustand und nach Laseranregung wieder. Die Cu-N-Peaks von angeregtem $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ (Abbildung 15b) sind in beiden Lösungsmitteln intensiver, was auf eine erhöhte Koordinationszahl von Kupfer im thermisch äquilibrierten MLCT-Zustand hinweist. Die Bandenverschiebungen zeigen an, dass der mittlere Cu-N-Abstand in Acetonitril kleiner, in Toluol dagegen größer ist als der Abstand von 2.07 \AA im Grundzustand. Für den mittleren Cu-N-Abstand der laserangeregten Probe wurden in Acetonitril Werte von 2.07 und 2.03 \AA , in Toluol von 2.06 und 2.11 \AA gemessen. In beiden Fällen betrug das Verhältnis der dazugehörigen Komplexe $4:1$. Der erste Wert ist somit der Cu-N-Abstand im Grund-, der zweite der im MLCT-Zustand. Zusammengefasst lauten die Ergebnisse: 1) Die Anregung führt formal zur Bildung eines $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Zentrums; 2) bei der

Umorganisation der inneren Ligandsphäre ändert sich die Koordinationszahl des Zentralatoms im MLCT-Zustand von vier zu fünf in als nichtkoordinierend angesehenem Toluol; 3) im MLCT-Zustand ist der mittlere Cu-Ligand-Abstand in Toluol größer und in Acetonitril kleiner als der Abstand im Grundzustand.

Die XANES-Spektren lieferten starke Hinweise auf ein fünffach koordiniertes $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Ion in Acetonitril und in Toluol. In der Tat ist das $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Ion im angeregten MLCT-Zustand formal ein 17-Elektronen-d⁹-System, das als solches zur Addition eines fünften Liganden neigen sollte.^[132] Ganz allgemein befolgen angeregte MLCT-Zustände das Energielücken-Gesetz nach Jortner,^[146,147] gemäß dem die Geschwindigkeitskonstante strahlungloser Prozesse mit kleiner werdender Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand exponentiell zunimmt.^[140,148] Die Entstehung des Exciplex stabilisiert den MLCT-Zustand und verringert die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem MLCT-Zustand. Wird die Energiedifferenz durch die starke Wechselwirkung zwischen dem Kupferzentrum und dem Liganden hinreichend klein, überwiegt der strahlungslose Zerfall, und es wird, wie bei der Acetonitril-Lösung, keine Emission beobachtet. Die Lösungsmittelabhängigkeit des Verhaltens des MLCT-Zustands lässt sich damit allerdings nicht erklären.

Die XANES-Ergebnisse für $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ -Ionen in Toluol und Acetonitril, insbesondere die Intensitätsabnahme der Schulter an der Cu_K -Kante, stützen die Annahme der Bildung eines fünffach koordinierten $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Zentrums im MLCT-Zustand. Eine breite Verteilung der Cu-Ligand-Abstände für den fünften Liganden könnte allerdings zu einer Glättung dieser Kante führen, wie es in früheren Untersuchungen beobachtet wurde.^[106] Dass die mittlere Cu-N-Bindungslänge im MLCT-Zustand von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ in Toluol verlängert, in Acetonitril aber verkürzt wird, deutet darauf hin, dass unterschiedliche Wechselwirkungen des Kupferatoms mit dem fünften Liganden auftreten. Ein solch unterschiedliches Verhalten äußert sich auch in einer breiten Verteilung der Lebensdauern des MLCT-Zustands in Lewis-basischen Lösungsmitteln mit unterschiedlich starken Elektronendonoreigenschaften.^[141] Das Toluolmolekül (oder auch das BArF-Anion) ist größer und hat eine schwächere Elektronendonatorwirkung als das Acetonitrilmolekül, sodass es im MLCT-Zustand von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ nur durch eine längere und weniger stabile Bindung zum $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Zentrum als fünfter Ligand koordinieren kann. Der MLCT-Zustand des $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ -Toluol-Komplexes wird also weniger stabil sein als der entsprechende Acetonitril-Komplex, sodass die Energie des MLCT-Zustands nicht so stark herabgesetzt wird, dass der strahlungslose Zerfall zum Grundzustand zum alleinigen Reaktionspfad würde. Die Wechselwirkung zwischen $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ im MLCT-Zustand und Toluol oder dem BArF-Anion ist so schwach, dass der Komplex seine Raumtemperaturlumineszenz aufrechterhält. Die Geschwindigkeitskonstanten des Strahlungs- und des strahlunglosen Zerfalls betragen $k_r = 1.14 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{nr}} = 1.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (in Acetonitril: $k_{\text{nr}} = 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$). Da der fünfte Ligand in beiden Lösungsmitteln an das $\text{Cu}^{\text{II}*}$ -Zentrum im MLCT-Zustand von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{dmp})_2]^+$ koordiniert, der angeregte

Zustand aber nur in Acetonitril gelöscht wird, waren frühere Rückschlüsse auf eine Exciplexbildung wohl nur in den Fällen angemessen, in denen stark koordinierende Liganden den angeregten Zustand vollständig gelöscht haben. Die in unterschiedlichen Lösungsmitteln abweichenden Strukturen im MLCT-Zustand belegen, dass die Bildung von MLCT-Lösungsmittel-Komplexen unter Beteiligung unterschiedlicher elektronischer Wechselwirkungen die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der angeregten Zustände ist. Bei starker Wechselwirkung ist die Lebensdauer des MLCT-Zustands deutlich verkürzt, und die Lumineszenz wird gelöscht (dies wurde früher mit der Bildung eines Exciplex erklärt^[123–127]). Pump-Probe-XAFS-Messungen auf dieser Zeitskala lieferten somit neue Einblicke in fundamentale strukturelle Parameter, die photoinduzierte Elektronen- und Energietransferprozesse beeinflussen können.

4. Sonstige Röntgenpulstechniken

Auch andere Röntgentechniken wie die diffuse Streuung und die Pulverbeugung wurden in Pumplaser-Röntgenprobe-Messungen zur Strukturbestimmung von Intermediaten photochemischer Reaktionen in fehlgeordneten Medien eingesetzt. Die nachstehenden Beispiele entstammen Experimenten an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble.

4.1. Photodissociation von I_2 ^[149] und HgI_2 ^[150]

Die Strukturen der Intermediate bei der Photodissociation von I_2 und HgI_2 in Lösung wurden durch diffuse Pumplaser-Röntgenprobe-Streuung von Synchrotron-Einzelröntgenpulsen ermittelt.^[96, 149, 151, 152] Beide Reaktionen sind bereits vor Jahrzehnten mit Ultrakurzzeit-Laserspektroskopie untersucht worden,^[153, 154] die Strukturen der Intermediate wurden aber nur indirekt durch optische Spektroskopie und ohne atomare Auflösung bestimmt. In Abbildung 16 ist für eine Lösung von I_2 in Tetrachlormethan die potentielle Energie gegen den I-I-Abstand aufgetragen.^[96] Durch einen

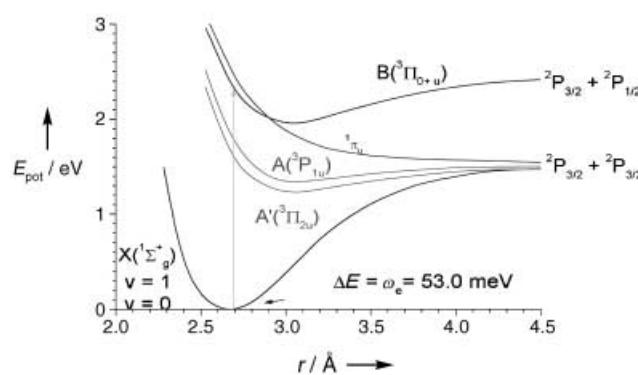


Abbildung 16. Potentialenergieländer für unterschiedliche Wellenfunktionen X, A/A' usw. eines I_2 -Moleküls als Funktion des I-I-Abstands. Das Molekül wird durch einen 150-fs-Puls bei 530 nm unter Anregung in den B-Zustand photodissosiert (Pfeil) (mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry aus Lit. [96]).

530-nm-Laserpuls wurde das Molekül vertikal in den B-Zustand angeregt, der sich mit der Potentialenergieläche des $^1\pi_u$ -Zustands schneidet. Die angeregten I_2 -Moleküle können daher entweder auf der Potentialenergieläche des B-Zustands thermisch äquilibrieren (mit einem größeren I-I-Abstand als im Grundzustand) oder auf der Potentialenergieläche des $^1\pi_u$ -Zustands vollständig dissoziieren. Das Verhältnis der Franck-Condon-Faktoren der beiden Zustände beträgt 5.18:1 zugunsten des B-Zustands. Bei einem Übergang in den $^1\pi_u$ -Zustand steigt der I-I-Abstand bis zur Dissoziationsgrenze von 4.5 Å, andernfalls verbleibt das Molekül nach Passieren des Schnittpunkts im B-Zustand. Das Molekül oszilliert 1–2 ps am Schnittpunkt, anschließend wird der B-Zustand gelöscht. Das Molekül wird im Lösungsmittelkäfig festgehalten, sodass das hochangeregte photodissosierte Intermediat binnen Mikrosekunden diffusiv rekombinieren kann.

Die Rekombinationsintermediate in Tetrachlormethan wurden mit Einzelröntgenpulsen untersucht; die Zeitauflösung war durch die Nanosekundenlaserpulse von 530 nm auf 2 ns begrenzt. Die Röntgenstrahlen wurden aus einem Undulatorstrahlrohr bei 16.45 keV mit einer Bandbreite von 2.37% erzeugt, waren also nicht monochromatisch. Der Photonenfluss war dadurch 460-mal größer als bei einem monochromatischen Strahl mit Si(111)-Kristallmonochromator. Bei jeder Verzögerungszeit relativ zum Pumplaserpuls wurden die Daten 100 s akkumuliert und die Zeitabhängigkeit der Intensität des diffus gestreuten Röntgenlichts bestimmt (Abbildung 17). 78% der I_2 -Moleküle rekombi-

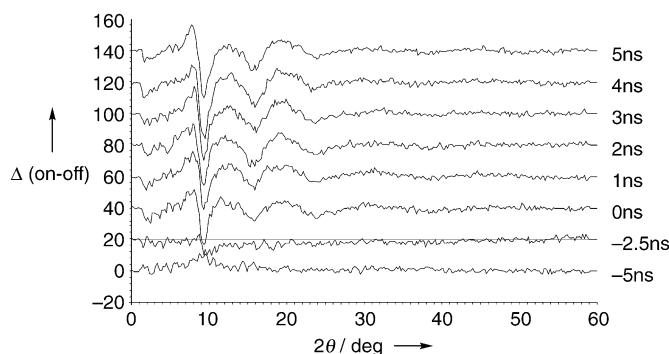


Abbildung 17. Differenzkurven $[\Delta(\text{Laser an} - \text{Laser aus})]$ in Analog-Digital-Einheiten (ADU) pro Pixel pro 100 s der Röntgenstreuungsdaten von I_2 als Funktion des Beugungswinkels θ für Verzögerungszeiten zwischen –5 ns und 5 ns zwischen dem Pumplaser- und dem Röntgenpuls. Die Belichtungszeit betrug 100 s, der Gesamtfluss 3×10^{11} Photonen (mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry aus Lit. [96]).

nierten in den A/A'-Zustand mit einer Bindungslänge von 3.14 Å, während 22% irreversibel aus dem Lösungsmittelkäfig entwichen.^[96, 149, 152] Dieses Experiment zeigt, dass mit Pump-Probe-Techniken und Messung der diffusen Streuung die Strukturen photoangeregter Intermediate mit einer durch die Einzelröntgenpulsdauer begrenzten Zeitauflösung bestimmt werden können.

Die Photodissociation von HgI_2 wurde ebenfalls an der ESRF durch zeitaufgelöste Messung der diffusen Streuung untersucht.^[96, 150] Die Moleküle wurden durch Laseranregung

in HgI und I gespalten, wobei erneut binnen Mikrosekunden nach der Dissoziation HgI und I rekombinierten. Geis et al. konnten zwischen einer partiellen und vollständigen Photodissoziation ($\rightarrow \text{Hg} + \text{I} + \text{I}$) unterscheiden. Wichtige Vorzüge bei Messungen der diffusen Streuung sind die gegenüber XAFS bessere Abdeckung des atomaren Längenbereichs und die universelle Erfassung der Paarverteilungsfunktionen (PDF); das Verfahren ist also nicht auf die Messung der Atomabstände zu röntgenstrahlabsorbierenden Schweratomen im Molekül beschränkt. Diese Technik hat gute Aussichten, eines der nützlichsten Strukturanalyseverfahren für angeregte Zustände und für die Lösungsmittelumorganisation bei photoinduzierten Elektronentransferprozessen sowie für Umlagerungen in Supermolekülen, Dendrimeren und komplexierten molekularen Aggregaten zu werden.

4.2. Photoinduzierte Strukturänderungen in organischen Festkörpern^[155]

Die genauesten und umfassendsten Strukturinformationen werden durch Röntgenbeugung an Einkristallen oder Pulvern erhalten. In zeitaufgelösten Beugungsexperimenten mit Synchrotronröntgenpulsen und T³(Tabletop-Terawatt)-Lasern sind laserinduzierte Schmelz- und Gitterverformungsprozesse in Festkörpern^[156–167] und Proteinen während photochemischer Reaktionen untersucht worden.^[89,168–170] Techert et al. beobachteten in einer richtungsweisenden Studie zu

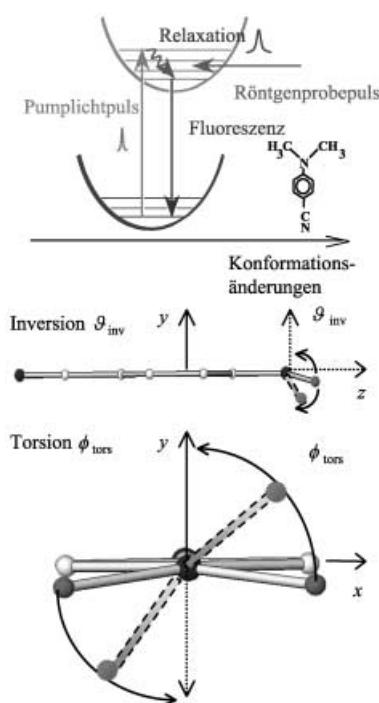


Abbildung 18. Oben: zeitaufgelöste Röntgenbeugung an der angeregten Potentialenergiefläche von DMABN-Kristallen. Unten: intramolekulare Freiheitsgrade, die an der Relaxation beteiligt sind (Inversionswinkel θ_{inv} und Torsionswinkel ϕ_{tors}). Die C-Atome des Phenylrests sind als offene Kreise dargestellt, die N-Atome als schwarze Kreise, die C-Atome in den Aminogruppen als graue Kreise. Die H-Atome sind nicht gezeigt, da sie zur Röntgenbeugung nicht beitragen (aus Lit. [155]; Copyright: American Physical Society, 2003).

N,N-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) mit einer zeitaufgelösten Pulverbeugungstechnik eine Veränderung der Molekülstruktur durch Kristallrelaxation nach der Photoanregung (Abbildung 18).^[155] Mit diesem Verfahren kann die Inversionsbewegung der CH₃-Gruppen von ihrer Torsionsbewegung verlässlich unterschieden werden.

Gereinigte, umkristallisierte und zerkleinerte Proben wurden zu 30 µm dicken, optisch transparenten Plättchen gepresst. Nach Anregung bei 337 nm trat eine biexponentielle Fluoreszenz mit Zeitkonstanten von 1.71 und 0.53 ns auf. Die Daten wurden an dem in Abschnitt 4.1 erwähnten Strahlrohr der ESRF mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Si(111)-Kristallmonochromator) der Energie 16.5 keV gewonnen. Der Photonenfluss an der Probe nach Passieren des Strahlunterbrechers betrug 8×10^7 Photonen s⁻¹ (Abbildung 19).^[171] In Abbildung 20 ist das Pulverbeugungsdiffe-

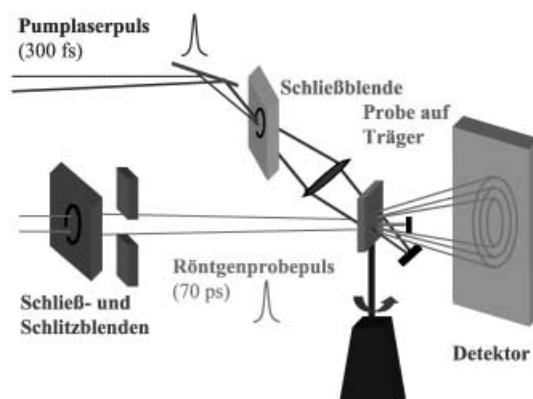


Abbildung 19. Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der zeitaufgelösten Röntgenbeugung am Strahlrohr ID09b mit der Pump-Probe-Technik (mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry aus Lit. [171]).

renzspektrum zwischen dem Zustand 80 ps nach der Photoanregung und dem Grundzustand wiedergegeben. Demnach wird DMABN durch die Absorption eines Photons des sichtbaren Spektralbereichs in den repulsiven Teil der Potentialenergiefläche des angeregten Zustands angehoben. Der Inversionswinkel der angeregten Moleküle (θ_{inv} in Abbildung 18) ändert sich schnell von 13° auf 3°, d.h., die Moleküle nehmen eine quasiplanare Konfiguration ein. Gleichzeitig drehen sich die Methylgruppen aus der Ebene des Benzolrings heraus. Die Struktur nach der Photoanregung ähnelt der Tieftemperaturstruktur, was bedeutet, dass die angeregten DMABN-Moleküle bei der Relaxation des angeregten Zustands offenbar „heruntergekühlt“ werden. Der Erfolg dieses Experiments zog eine Reihe weiterer Untersuchungen der Strukturänderungen bei photochemischen Prozessen nach sich, so bei der topochemischen Reaktion von *p*-Formyl-*trans*-zimtsäure-Kristallen^[171] und des lichtinduzierten Phasenübergangs in einen ferroelektrischen organischen Charge-Transfer-Kristall.^[172] In diesen Untersuchungen wurden die Änderungen der Molekül- und Kristallstruktur sowie die Kinetik unterschiedlicher Reaktionsschritte ermittelt. Im Unterschied zu oben geschilderten photochemischen Reaktionen sind die photochemischen Festkörperprozesse in

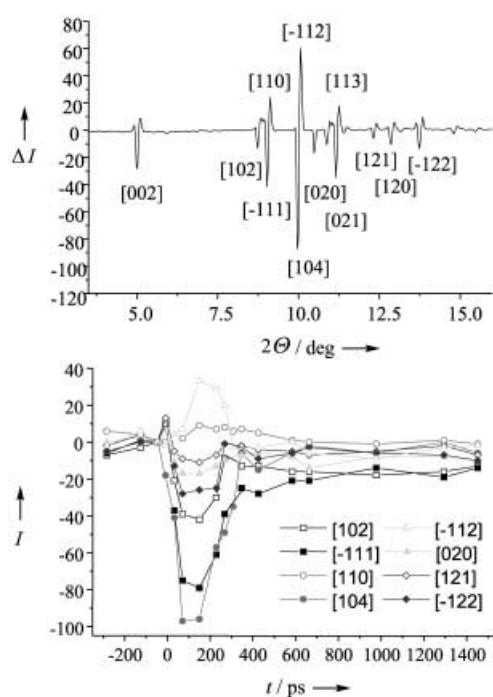


Abbildung 20. Oben: Differenzintensitätskarte des Pulverbeugungsmusters bei $t=80$ ps und -240 ps. Unten: zeitliche Änderung der integrierten Bragg-Intensitäten; die Intensitätsänderung beträgt 1–10% der Gesamtintensität. Ausgewählte Bragg-Reflexe sind mit ihren Miller-Indizes versehen (aus Lit. [155]; Copyright: American Physical Society, 2003).

p-Formyl-*trans*-Zimtsäure-Kristalle irreversibel. Der erste Schritt ist eine lichtinduzierte Phononenbewegung, die nach 70 ps zu einem paarartigen, metastabilen Zustand und dann zu einem Dimer führt. Wegen starker Gitterdeformationen bildete der Kristall zunächst kleinere Domänen und war nach 30 min völlig amorph.^[171] Ebenfalls untersucht wurde an der ESRF ein photoinduzierter Phasenübergang in der festen Charge-Transfer-Verbindung Tetrathiafulvalen-*p*-chloranil mit zeitaufgelöster Pulverbeugung von Einzelröntgenpulsen.^[172] Mit einem 300-fs-Laserpuls wurde der neutrale Ausgangsstoff in 500 ps in einen ionischen Zustand angeregt, wobei eine selbstorganisierte Fernordnung mit Orientierungen resultiert, die von der neutralen Spezies im Grundzustand abweichen. Die Untersuchung zeigte, dass Änderungen auf molekularer Ebene die Ursache für den Phasenübergang sind.^[172]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die zeitaufgelöste Pumplaser-Röntgenprobe-XAS mit Röntgenpulsen aus Synchrotrons der dritten Generation hat bereits vielversprechende Ergebnisse zu den strukturellen Grundlagen der photochemischen Eigenschaften photoangeregter Moleküle geliefert. Dieses Verfahren hat ein großes Potenzial für die Strukturaufklärung angeregter Zustände, die Zeitauflösung muss aber noch verbessert werden. Beispielsweise verlaufen die Abflachung der Ligandenkonfiguration um das Cu^{II*}-Ion, die Strukturänderung des angeregten

Zustands von [Ni(tpp)] während der Photodissociation und die Änderung der Atomabstände in angeregtem HgI₂ und I₂ bei weitem zu schnell, um bei den gegenwärtig verfügbaren Synchrotronpulsdauern detektierbar zu sein. Die Strukturaufklärung von angeregten Zuständen oder Intermediaten mit der Pumplaser-Röntgenprobe-Technik bei ultraschnellen Prozessen befindet sich daher noch in ihren Anfängen. Mit der zunehmenden Verfügbarkeit von Röntgenlichtquellen für ultrakurze Pulse auf der Basis von Beschleunigern^[155, 165, 173–183] und T³-Lasern^[43, 46, 48, 160, 166, 184–190] sollten hier in naher Zukunft weitere Fortschritte erzielt werden können. Da zahlreiche photochemische Prozesse bereits intensiv mit Ultrakurzzeit-Laserspektroskopie untersucht wurden und gut dokumentiert sind, erwarten wir durch den Einsatz dieser Röntgentechniken umfassende Strukturinformationen bei ultraschnellen Prozessen und Einblicke in fundamentale photochemische Vorgänge. Eine Analogie zum Übergang von Nanosekundenlasern zu Femto- und Attosekundenlasern drängt sich förmlich auf. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, können mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Pulslängen Strukturen während photochemischer Reaktionen auf unterschiedlichen Zeitskalen untersucht werden, so wie heute Nano- und Femtosekundenlaser für unterschiedliche Aufgabenstellungen angewendet werden.

Der aktuelle Stand der Technik bei beschleunigerbasierten Röntgenlichtquellen sind Femtosekundenpulse, die aus 100-ps-Synchrotronröntgenpulsen „herausgeschnitten“ werden.^[180] An der Advanced Light Source wurde hierbei ein Bruchstück (< 100 fs) eines Elektronenpakets durch Wechselwirkungen zwischen einem Elektronenpaket und einem starken elektromagnetischen Feld, das durch einen Femtosekundenlaserpuls erzeugt wurde, extrahiert. Röntgenpulsverkürzungstechniken auf der Basis akustischer und optischer Phononen wurden an der Advanced Photon Source implementiert.^[191] Der Bau der Sub-Picosecond Photon Source (SPPS) und die vorhersehbare Entwicklung zur Linear Coherent Light Source (LCLS) in Stanford haben ein internationales Interesse an Strukturuntersuchungen ultraschneller Prozesse geweckt.^[179, 192–194] Bei Röntgenlichtquellen auf der Basis von T³-Lasern stehen nun mehrere ausgezeichnete Systeme für XAS-Messungen zur Verfügung.^[46, 47, 184, 195–199] Der kürzlich verstorbene Kent Wilson und seine Arbeitsgruppe haben herausragende Beiträge zu Untersuchungen mit ultrakurzen Röntgenpulsen geleistet.^[49, 78, 200–206] Erste Anwendungen dieser Methode befassten sich mit der Photodissociation von Eisenpentacarbonyl-Komplexen in Lösung,^[47] der Photoionisation von I[−]^[121] und der Photodissociation von Br₂ durch Photoelektronenspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung.^[53] Momentaufnahmen und Filme photoinduzierter Bindungsbrüche und -bildung werden in absehbarer Zeit möglich sein.

Auch viele theoretische Studien sind in den Bereich ultraschneller Röntgenanalysen ausgedehnt worden.^[78, 152, 204, 207] Bislang sind die nach der jeweiligen Verzögerungszeit röntgenspektroskopisch bestimmten Strukturen der angeregten Moleküle als „statisch“ angesehen worden, was bedeutet, dass die Signale wegen Änderungen der Populationsdichte zeitabhängig sind (außer bei Proteinen). Ein solches Szenario hat mit dem Aufkommen von

Experimenten im Femtosekundenbereich seine Gültigkeit verloren. Ferner hat die Modellierung von XANES- und XAFS-Spektren mit theoretischen Verfahren der Festkörperphysik im Rahmen des FEFF-Projekts enorme Fortschritte gemacht.^[208–212] Diese Verfahren werden künftig auf Moleküle ausgedehnt werden, und die Potentiale der Zentralatome aus quantenmechanischen Rechnungen werden präziser berücksichtigt werden.^[213–215] Mit ausreichend intensiven Femtosekunden-Röntgenpulsen könnten schließlich nichtlineare Röntgenphänomene beobachtet werden, was das Feld der nichtlinearen Optik in den unerforschten Röntgenbereich ausdehnen würde.^[207, 216–219]

Ich danke Dr. W. J. H. Jäger, Dr. G. Jennings, Dr. A. Munkholm, Dr. D. J. Gosztola, Dr. J. P. Hessler, Dr. T. Liu, Dr. G. B. Shaw, Dr. K. Attenkofer, Prof. P. Coppens, Prof. G. J. Meyer und Prof. M. R. Wasielewski für ihre Mitarbeit bei den beschriebenen Pump-Probe-XAFS-Untersuchungen. Besonderer Dank gilt Prof. J. R. Norris für seine wissenschaftliche Weitsicht bezüglich Synchrotronanwendungen auf photochemische Reaktionen sowie Dr. M. C. Thurnauer und Dr. D. M. Tiede für ihre Unterstützung bei der Fortführung des Projekts. Dank geht an Prof. M. Wulff, Prof. M. Chergui, Prof. C. Rose-Petruck und Prof. S. Techert, die mir neuere Veröffentlichungen zugänglich gemacht haben. Die Hilfe des Personals des Basic Energy Synchrotron Research Centers der Advanced Photon Source war für einige hier beschriebene Untersuchungen unverzichtbar. Die Arbeit an der APS wurde durch die Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences des US Department of Energy unter der Kontraktnummer W-31-109-Eng-38 gefördert.

Eingegangen am 26. März 2003 [A596]

Online veröffentlicht am 28. April 2004

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] „Excited States and Reactive Intermediates“: A. B. P. Lever, *ACS Symp. Ser.* **1985**, 307.
- [2] P. W. Atkins, *Quanta*, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [3] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5660.
- [4] V. Ramamurthy, K. S. Schanze, *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Bd. 1–7, Marcel Dekker, New York, **1999–2001**.
- [5] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
- [6] „Electron Transfer: Theoretical Models and Computational Implementation“: M. D. Newton in *Electron Transfer in Chemistry*, Bd. 1 (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 63.
- [7] *Electron Transfer in Chemistry*, Bd. 1–5 (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [8] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679.
- [9] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265.
- [10] H. B. Gray, J. R. Winkler, D. Wiedenfeld, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 875.
- [11] T. J. Meade, H. B. Gray, J. R. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4353.
- [12] J. R. Winkler, P. Wittung-Stafshede, J. Leckner, B. G. Malmstrom, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 4246.
- [13] S. S. Isied, *Adv. Chem. Ser.* **1997**, 253, 331.
- [14] G. McLendon, R. Hake, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 481.
- [15] J. M. Nocek, J. S. Zhou, S. D. Forest, S. Priyadarshy, D. N. Beratan, J. N. Onuchic, B. M. Hoffman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2459.
- [16] S. Franzen, V. M. Miskowski, A. P. Shreve, S. E. Wallace-Williams, W. H. Woodruff, M. R. Ondrias, M. E. Barr, L. Moore, S. G. Boxer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6375.
- [17] J. L. McHale, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 265.
- [18] D. W. Thompson, J. R. Schoonover, D. K. Graff, C. N. Fleming, T. J. Meyer, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 137, 131.
- [19] C. Zhou, J. R. Diers, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 9635.
- [20] D. Kim, J. Terner, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2097.
- [21] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.
- [22] D. M. Mills, *Phys. Today* **1984**, 37, 22.
- [23] D. M. Mills, A. Lewis, A. Harootunian, J. Huang, B. Smith, *Science* **1984**, 223, 811.
- [24] C. D. Kim, S. Pillet, G. Wu, W. K. Fullagar, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, 58, 133.
- [25] P. Coppens, D. V. Fomitchev, M. D. Carducci, K. Culp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 865.
- [26] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2669.
- [27] K.-I. Shimizu, H. Maeshima, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 862.
- [28] D. J. Thiel, P. Livins, E. A. Stern, A. Lewis, *Nature* **1993**, 362, 40.
- [29] H. Wang, G. Peng, L. M. Miller, E. M. Scheuring, S. J. George, M. R. Chance, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4921.
- [30] E. M. Scheuring, W. Clavin, M. D. Wirt, L. M. Miller, R. F. Fischetti, Y. Lu, N. Mahoney, A. Xie, J.-J. Wu, M. R. Chance, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3344.
- [31] B. Chance, R. Fischetti, L. Powers, *Biochemistry* **1983**, 22, 3820.
- [32] L. Powers, J. L. Sessler, G. L. Woolery, B. Chance, *Biochemistry* **1984**, 23, 5519.
- [33] L. X. Chen, M. K. Bowman, P. A. Montano, J. R. Norris, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4373.
- [34] L. X. Chen, M. K. Bowman, Z. Wang, P. A. Montano, J. R. Norris, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9457.
- [35] L. X. Chen, Z. Wang, J. K. Burdett, P. A. Montano, J. R. Norris, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7958.
- [36] T. Matsushita, H. Oyanagi, S. Saigo, U. Kaminaga, H. Hashimoto, H. Kihara, N. Yoshida, M. Fujimoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **1986**, 25, L523.
- [37] A. Fontaine, E. Dartige, J. P. Itié, A. Jucha, A. Polian, H. Tolentino, G. Tourillon, *Top. Curr. Chem.* **1989**, 151, 179.
- [38] J. W. Couves, J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, G. N. Greaves, G. Baker, A. J. Dent, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6517.
- [39] L. X. Chen, P. L. Lee, D. Gosztola, W. A. Svec, P. A. Montano, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3270.
- [40] S. Pasquarelli, T. Neisius, S. De Panfilis, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 1044.
- [41] M. A. Newton, D. G. Burnaby, A. J. Dent, S. Diaz-Moreno, J. Evans, S. G. Fiddy, T. Neisius, S. Turin, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4214.
- [42] G. K. Shenoy, P. J. Viccaro, D. M. Mills, *Characteristics of the 7-GeV Advanced Photon Source*, Argonne National Laboratory, **1988**.
- [43] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, J. Blums, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. A. Squier, M. Kammler, *Trends Opt. Photonics* **2002**, 72, 19.
- [44] K. Hatanaka, T. Miura, H. Fukumura, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3925.
- [45] A. Cavalleri, C. Blome, P. Forget, J. C. Kieffer, S. Magnan, C. W. Siders, K. Sokolowski-Tinten, J. A. Squier, C. Toth, D. von der Linde, *Phase Transitions* **2002**, 75, 769.

- [46] H. Nakano, P. Lu, T. Nishikawa, N. Uesugi, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4352, 175.
- [47] Y. Jiang, T. Lee, C. G. Rose-Petrucci, *J. Opt. Soc. Am. B* **2003**, 20, 229.
- [48] M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. W. Falcone, *Phys. Fluids B* **1991**, 3, 2409.
- [49] C. Rose-Petrucci, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raković, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. J. Barty, *Nature* **1999**, 398, 310.
- [50] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, E. Forster, P. Audebert, J. P. Geindre, J. C. Gauthier, D. Hulin, *Meas. Sci. Technol.* **2001**, 12, 1841.
- [51] R. Bartels, S. Backus, I. Christov, H. Kapteyn, M. Murnane, *Chem. Phys.* **2001**, 267, 277.
- [52] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2967.
- [53] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, V. M. Bierbaum, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 6108.
- [54] M. Wulff, T. Ursby, D. Bourgeois, F. Schotte, F. Zontone, M. Lorenzen, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1996**, 93, 1915.
- [55] C. Spielmann, N. H. Burnett, S. Sartania, R. Kippitsch, M. Schnurer, C. Kan, M. Lenzner, P. Wobrauschek, F. Krausz, *Science* **1997**, 278, 661.
- [56] *Synchrotron Radiat. News* **2003**, 16, 12 (Sonderheft zu Timing-Experimenten).
- [57] E. Lenderink, K. Duppen, D. A. Wiersma, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8972.
- [58] M. Chachisvilis, H. Fidder, V. Sundstrom, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 141.
- [59] P. K. Walhout, J. C. Alfano, Y. Kimura, C. Silva, P. J. Reid, P. F. Barbara, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 135.
- [60] R. M. Whitnell, K. R. Wilson, Y. Yan, A. H. Zewail, *J. Mol. Liq.* **1994**, 61, 153.
- [61] Y. J. Yan, L. E. Fried, S. Mukamel, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8149.
- [62] W. Zinth, S. Engleitner, M. Seel, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1996**, 62, 201.
- [63] M. Seel, S. Engleitner, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 363.
- [64] D. M. Jonas, S. E. Bradforth, S. A. Passino, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2594.
- [65] J. Wang, S. Link, C. D. Heyes, M. A. El-Sayed, *Biophys. J.* **2002**, 83, 1557.
- [66] N. Ismail, L. Blancafort, M. Olivucci, B. Kohler, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6818.
- [67] S. Ramakrishna, F. Willig, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 68.
- [68] M. Andersson, J. Davidsson, L. Hammarstroem, J. Korppi-Tommola, T. Peltola, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3258.
- [69] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, **1986**.
- [70] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-ray Structure Determination: A Practical Guide*, Wiley, New York, **1989**.
- [71] L. A. Feigin, D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum, New York, **1987**.
- [72] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
- [73] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 4825.
- [74] D. E. Sayers, F. W. Lytle, M. Weissbluth, P. Pianetta, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 2514.
- [75] E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 4836.
- [76] EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications (Hrsg.: B. K. Teo, D. C. Joy), Plenum, New York, **1981**.
- [77] D. C. Koningsberg, R. Prins, *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York, **1988**.
- [78] F. L. H. Brown, K. R. Wilson, J. Cao, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 6238.
- [79] L. X. Chen, G. Jennings, T. Liu, D. J. Gosztola, J. P. Hessler, D. V. Scaltrito, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10861.
- [80] M. Saes, C. Bressler, R. Abela, D. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heimann, M. Chergui, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 047403/1.
- [81] H. Oyanagi, A. Kolobov, K. Tanaka, *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, 5, 1001.
- [82] L. X. Chen, P. L. Lee, D. Gosztola, W. A. Svec, P. A. Montano, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3270.
- [83] G. Jennings, W. J. H. Jaeger, L. X. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 72, 362.
- [84] S. P. Cramer, O. Tench, M. Yocom, G. N. George, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1988**, 266, 586.
- [85] B. A. Ludewigt, B. Krieger, D. Lindstrom, M. R. Maier, M. Rutgersson, C. R. Tull, H. Yaver, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1999**, 46, 886.
- [86] L. Pekkarinen, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2407.
- [87] S. S. Hasnain, *Front. Sci. Ser.* **2000**, 31, 99.
- [88] S. P. Cramer, J. Chen, S. J. George, J. Van Elp, J. Moore, O. Tensch, J. Colresi, M. Yocom, O. C. Mullins, C. T. Chen, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1992**, 319, 285.
- [89] D. Bourgeois, T. Ursby, M. Wulff, C. Pradervand, A. Legrand, W. Schildkamp, S. Laboure, V. Srainer, T. Y. Teng, M. Roth, K. Moffat, *J. Synchrotron Radiat.* **1996**, 3, 65.
- [90] A. D. LeGrand, C. Pradervand, W. Schildkamp, D. Bourgeois, M. Wulff, *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 1721.
- [91] A. McPherson, W.-K. Lee, D. M. Mills, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3451, 139.
- [92] D. M. Mills, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, 60, 2338.
- [93] C. Karanfil, Z. Zhong, L. D. Chapman, R. Fischetti, G. B. Bunker, C. U. Segre, B. A. Bunker, *AIP Conf. Proc.* **2000**, 521, 178.
- [94] Z. Zhong, D. Chapman, B. Bunker, G. Bunker, R. Fischetti, C. Segre, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 212.
- [95] K. Zhang, G. Rosenbaum, G. Bunker, *J. Synchrotron Radiat.* **1999**, 6, 220.
- [96] M. Wulff, A. Plech, L. Eybert, R. Randler, F. Schotte, P. Anfinrud, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 13.
- [97] A. McPherson, W.-K. Lee, D. M. Mills, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73, 2852.
- [98] A. McPherson, J. Wang, P. L. Lee, D. M. Mills, *J. Synchrotron Radiat.* **2000**, 7, 1.
- [99] L. X. Chen, W. J. H. Jager, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, J. P. Hessler, *Science* **2001**, 292, 262.
- [100] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- [101] F. Schotte, M. Lim, T. A. Jackson, A. V. Smirnov, J. Soman, J. S. Olson, G. N. Phillips, Jr., M. Wulff, P. A. Anfinrud, *Science* **2003**, 300, 1944.
- [102] D. Holten, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 57.
- [103] C. M. Drain, J. T. Hupp, K. S. Suslick, M. R. Wasielewski, X. Chen, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, 6, 243.
- [104] J. Rodriguez, D. Holten, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5944.
- [105] H. S. Eom, S. C. Jeoung, D. Kim, J.-H. Ha, Y.-R. Kim, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3661.
- [106] T. A. Smith, J. E. Penner-Hahn, M. A. Berding, S. Doniach, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5945.
- [107] A. L. McLean, G. J. Foran, B. J. Kennedy, P. Turner, T. W. Hambley, *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1273.
- [108] S.-L. Jia, W. Jentzen, M. Shang, X.-Z. Song, J.-G. Ma, W. R. Scheidt, J. A. Shelnutt, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4402.
- [109] L. X. Chen, Z. Wang, G. Hartwich, I. Katheder, H. Scheer, A. Scherz, P. A. Montano, J. R. Norris, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 437.
- [110] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 26.

- [111] C. A. Kelly, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 295.
- [112] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [113] S. M. Baxter, W. E. Jones, Jr., E. Danielson, L. Worl, G. Strouse, J. Younathan, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 47.
- [114] K. Yoshinaga, I. Toyofuku, K. Yamashita, H. Kanehara, K. Ohkubo, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 481.
- [115] V. Kurshev, L. Kevan, *Langmuir* **1997**, *13*, 225.
- [116] K. Ohkubo, T. Hamada, H. Ishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1423.
- [117] A. Mills, T. Russell, *Electrochem. Colloids Dispersions* **1992**, 431.
- [118] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54.
- [119] A. Yeh, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **2000**, *289*, 935.
- [120] F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *62*, 111.
- [121] C. Bressler, M. Saes, M. Chergui, D. Grolimund, R. Abela, P. Pattison, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2955.
- [122] L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilovad, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7022.
- [123] B.-T. Ahn, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1427.
- [124] G. Blasse, D. R. McMillin, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 1.
- [125] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, J. R. Kirchoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 513.
- [126] F. N. Castellano, M. Ruthkosky, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3.
- [127] M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1556.
- [128] M. Ruthkosky, C. A. Kelly, M. C. Zaros, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12004.
- [129] J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 477.
- [130] J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1555.
- [131] R. Hamalainen, M. Algren, U. Turpeinen, T. Raikas, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 75.
- [132] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, London, **1992**.
- [133] C. T. Cunningham, K. L. H. Cunningham, J. F. Michalec, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4388.
- [134] R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.* **1989**, *50*, 711.
- [135] B. P. Hudson, J. Sou, D. J. Berger, D. R. McMillin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8997.
- [136] A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4290.
- [137] D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 83.
- [138] C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3837.
- [139] C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, C. Kirmaier, D. Holten, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3167.
- [140] D. V. Scaltrito, D. W. Thompson, J. A. O'Callaghan, G. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 243.
- [141] E. M. Stacy, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 393.
- [142] R. Tamilarasan, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2798.
- [143] J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, W. R. Robinson, D. R. Powell, A. T. McKenzie, S. Chen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3928.
- [144] K. C. Gordon, J. J. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2986.
- [145] L.-S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6433.
- [146] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952.
- [147] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163.
- [148] K. F. Freed, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6272.
- [149] R. Neutze, R. Wouts, S. Techert, J. Davidsson, M. Kocsis, A. Kirrander, F. Schotte, M. Wulff, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 195508/1.
- [150] A. Geis, M. Bouriau, A. Plech, F. Schotte, S. Techert, H. P. Trommsdorff, M. Wulff, D. Block, *J. Lumin.* **2001**, *94–95*, 493.
- [151] A. Plech, R. Randler, A. Geis, M. Wulff, *J. Synchrotron Radiat.* **2002**, *9*, 287.
- [152] S. Bratos, F. Mirloup, R. Vuilleumier, M. Wulff, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10615.
- [153] A. L. Harris, J. K. Brown, C. B. Harris, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, *39*, 341.
- [154] N. Pugliano, A. Z. Szarka, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5062.
- [155] S. Techert, F. Schotte, M. Wulff, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2030.
- [156] A. M. Lindenberg, I. Kang, S. L. Johnson, R. W. Falcone, P. A. Heimann, Z. Chang, R. W. Lee, J. S. Wark, *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 869.
- [157] D. A. Oulianov, I. V. Tomov, P. M. Rentzepis, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *820*, 71.
- [158] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums, A. Cavalleri, C. Dietrich, A. Tarasevitch, D. von der Linde, *AIP Conf. Proc.* **2002**, *634*, 11.
- [159] J. Larsson, A. Allen, P. H. Bucksbaum, R. W. Falcone, A. Lindenberg, G. Naylor, T. Missalla, D. A. Reis, K. Scheidt, A. Sjogren, P. Sondhauss, M. Wulff, J. S. Wark, *Appl. Phys. A* **2002**, *75*, 467.
- [160] I. Uschmann, J.-P. Geindre, E. Foerster, P. Gibbon, C. Reich, T. Feurer, A. Morak, R. A. Sauerbrey, A. Rousse, P. Audebert, J.-C. Gauthier, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, *4143*, 38.
- [161] K. Sokolowski-Tinten, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Toth, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, *Springer Ser. Chem. Phys.* **2001**, *66*, 281.
- [162] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Toth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, C. P. J. Barty, *Springer Ser. Chem. Phys.* **2001**, *66*, 276.
- [163] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. A. Squier, M. Kammler, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 225701/1.
- [164] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Forster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, D. Hulin, *Nature* **2001**, *410*, 65.
- [165] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum, B. Adams, J. M. Caraher, R. Clarke, C. W. S. Conover, E. M. Dufresne, R. Merlin, V. Stoica, J. K. Wahlstrand, *Nature* **2001**, *413*, 825.
- [166] C. Blome, K. Sokolowski-Tinten, C. Dietrich, A. Tarasevitch, D. Von der Linde, *J. Phys. IV* **2001**, *11*, 491.
- [167] A. Cavalleri, C. W. Siders, F. L. H. Brown, D. M. Leitner, C. Toth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, M. Kammler, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 586.
- [168] S. Rajagopal, K. Moffat, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 1649.
- [169] N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, F. Tanaka, Y. Nishina, K. Shiga, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10667.
- [170] Z. Ren, B. Perman, V. Srajer, T. Y. Teng, C. Pradervand, D. Bourgeois, F. Schotte, T. Ursby, O. R. Kort, M. Wulff, K. Moffat, *Biochemistry* **2001**, *40*, 13788.
- [171] G. Busse, T. Tschentscher, A. Plech, M. Wulff, B. Frederichs, S. Techert, *Faraday Discuss.* **2002**, *122*, 105.
- [172] E. Collet, M.-H. Lemee-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert, *Science* **2003**, *300*, 612.

- [173] D. Bourgeois, T. Ursby, M. Wulff, C. Pradervand, V. Srajer, A. Legrand, W. Schildkamp, S. Laboure, C. Rubin, T. Y. Teng, M. Roth, K. Moffat, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, 2521, 178.
- [174] D. Bourgeois, S. Longhi, M. Wulff, C. Cambillau, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 153.
- [175] C. Bressler, M. Chergui, P. Pattison, M. Wulff, A. Filippini, R. Abela, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3451, 108.
- [176] L. X. Chen, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 315.
- [177] P. A. Heimann, J. Larsson, Z. Chang, A. Lindenberg, P. J. Schuck, E. Judd, H. A. Padmore, P. H. Bucksbaum, R. W. Lee, M. Murnane, H. Kapteyn, J. S. Wark, R. W. Falcone, *AIP Conf. Proc.* **1997**, 417, 204.
- [178] J. Larsson, P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, P. J. Schuck, P. H. Bucksbaum, R. W. Lee, H. A. Padmore, J. S. Wark, R. W. Falcone, *Appl. Phys. A* **1998**, 66, 587.
- [179] K. Moffat, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 65.
- [180] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heimann, C. V. Shank, A. A. Zholents, M. S. Zolotorev, *Science* **2000**, 287, 2237.
- [181] V. Srajer, S. Crosson, M. Schmidt, J. Key, F. Schotte, S. Anderson, B. Perman, R. Zhong, T. Y. Teng, D. Bourgeois, M. Wulff, K. Moffat, *J. Synchrotron Radiat.* **2000**, 7, 236.
- [182] M. Wulff, D. Bourgeois, T. Ursby, L. Goirand, G. Mourou, *Oxford Ser. Synchrotron Radiat.* **1997**, 2, 195.
- [183] A. A. Zholents, M. S. Zolotorev, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 912.
- [184] C. P. J. Barty, M. Ben-Nun, T. Guo, F. Raksi, C. Rose-Petrucci, J. A. Squier, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, P. M. Weber, Z. Jiang, A. Ikhlef, J.-C. Kieffer, *Oxford Ser. Synchrotron Radiat.* **1997**, 2, 44.
- [185] S.-Y. Chen, R. Wagner, A. Maksimchuk, D. Umstadter, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1998**, 63, 418.
- [186] C. J. Chenaïs-Popovics, P. Audebert, M. Fajardo, R. L. Shepherd, O. Peyrusse, J.-C. J. Gauthier, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4504, 194.
- [187] E. Forster, I. Uschmann, P. Gibbon, T. Feurer, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3451, 32.
- [188] S. J. McNaught, J. Fan, E. Parra, H. M. Milchberg, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 4100.
- [189] T. Guo, C. Spielmann, B. C. Walker, C. P. J. Barty, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 41.
- [190] Y. Jiang, T. Lee, W. Li, G. Ketwaroo, C. G. Rose-Petrucci, *Opt. Lett.* **2002**, 27, 963.
- [191] D. A. Reis, M. F. DeCamp, P. H. Bucksbaum, R. Clarke, E. Dufresne, M. Hertlein, R. Merlin, R. Falcone, H. Kapteyn, M. M. Murnane, J. Larsson, T. Missalla, J. S. Wark, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3072.
- [192] A. Wootton, J. Arthur, T. Barbee, R. Bionta, A. Jankowski, R. London, D. Ryutov, R. Shepherd, V. Shlyaptsev, R. Tatchyn, A. Toor, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, 483, 345.
- [193] S. Reiche, C. Pellegrini, J. Rosenzweig, P. Emma, P. Krejcik, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, 483, 70.
- [194] C. B. Schroeder, C. Pellegrini, S. Reiche, J. R. Arthur, P. Emma, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4500, 156.
- [195] D. A. Oulianov, I. V. Tomov, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 12556.
- [196] S. L. Johnson, A. M. Lindenberg, A. G. MacPhee, R. W. Falcone, P. A. Heimann, H. O. Jeschke, M. Garcia, J. J. Rehr, R. W. Lee, Z. Chang, *Trends Opt. Photonics* **2002**, 72, 21.
- [197] G. Cheng, F. Shan, A. Freyer, T. Guo, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 4504, 1.
- [198] A. Cavalleri, C. W. Siders, C. Rose-Petrucci, R. Jimenez, C. Toth, J. A. Squier, C. P. J. Barty, K. R. Wilson, K. Sokolowski-Tinten, M. Horn-von Hoegen, D. von der Linde, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 193306/1.
- [199] M. Schnurer, Z. Cheng, M. Hentschel, G. Tempea, P. Kalman, T. Brabec, F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 722.
- [200] C. P. J. Barty, F. Raksi, C. Rose-Petrucci, K. J. Schafer, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, K. Yamakawa, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Côte, J.-C. Kieffer, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, 2521, 246.
- [201] C. P. J. Barty, T. Guo, C. Le Blanc, C. Rose-Petrucci, F. Raksi, J. A. Squier, B. Walker, P. Weber, K. R. Wilson, *Springer Ser. Chem. Phys.* **1996**, 62, 77.
- [202] T. Guo, F. Raksi, C. Rose-Petrucci, J. A. Squier, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, C. P. Barty, *Proc. Electrochem. Soc.* **1996**, 96–10, 771.
- [203] F. Raksi, K. R. Wilson, Z. Jiang, A. Ikhlef, C. Y. Côte, J.-C. Kieffer, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6066.
- [204] J. Cao, K. R. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9523.
- [205] J. Cao, K. R. Wilson, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1998**, 3273, 219.
- [206] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Toth, T. Guo, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, K. R. Wilson, D. Von der Linde, C. P. J. Barty, *Science* **1999**, 286, 1340.
- [207] S. Tanaka, V. Chernyak, S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **2001**, 63, 063405/1.
- [208] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135.
- [209] J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 307, 3.
- [210] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 69, 3397.
- [211] A. Ankudinov, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 1282.
- [212] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621.
- [213] H. Modrow, S. Bucher, J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 035123/1.
- [214] G. A. Waychunas, C. C. Fuller, J. A. Davis, J. J. Rehr, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 1031.
- [215] J. J. Rehr, W. Schattke, F. J. Garcia de Abajo, R. Diez Muino, M. A. Van Hove, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, 126, 67.
- [216] S. Tanaka, S. Volkov, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 3065.
- [217] S. Tanaka, S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 043001/1.
- [218] S. Tanaka, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1877.
- [219] S. Tanaka, S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **2001**, 64, 032503/1.