

Der **Chemie-Preis 2012** wurde **Hans Jakob Wörner**, Zürich, in Anerkennung seiner bahnbrechenden Beobachtung der zeitabhängigen Quantendynamik der Elektronenbewegung in Molekülen auf der Subfemtosekunden-Zeitskala verliehen.

## Wie bewegen sich Elektronen in Molekülen? Zeitaufgelöste Spektroskopie mit hohen Harmonischen

HANS JAKOB WÖRNER



Hans Jakob Wörner, Assistenzprofessor am Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich, Träger des Chemie-Preises 2012

Chemische Reaktionen kommen durch eine konzertierte Verschiebung von Elektronen und Atomkernen zustande. Wie alle Prozesse auf der atomaren Skala folgen molekulare Bewegungen den Gesetzen der Quantenmechanik. Diese besagt, dass die Energie der intramolekularen Bewegung nur diskrete Werte annehmen kann. Der Energieunterschied zwischen den zugehörigen Quantenzuständen legt somit auch die Zeitskala der entsprechenden Bewegung fest. Die Zeitskalen molekularer Bewegungen folgen einer universellen Hierarchie. Rotationen sind im allgemeinen langsamer als Schwingungen, die wiederum langsamer als die Elektronenbewegungen sind. Für diese drei verschiedenen Formen der Bewegung lassen sich Größen-

ordnungen angeben, nämlich etwa 100 Pikosekunden für Rotationen, 100 Femtosekunden für Schwingungen und 100 Attosekunden für Elektronenbewegungen ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s} = 10^{-3} \text{ fs} = 10^{-6} \text{ ps}$ ).

Zeitaufgelöste Messungen intramolekularer Bewegungen sind durch einige grundlegende Entwicklungen möglich geworden. Die Idee, Dynamik durch eine Abfolge von zwei kurzen Lichtpulsen zu messen, geht auf die von August Töpler im Jahre 1864 entwickelte Schlierenphotographie zu-

rück und ist durch Norrish und Porter mit einer Zeitauflösung im Submikrosekundenbereich auf chemische Prozesse angewendet worden. Zu diesem Zeitpunkt hatte die Eigensche Temperatursprungmethode bereits eine Auflösung im Subnanosekundenbereich zugänglich gemacht. Eine weitere Verbesserung der Zeitauflösung ist dem Einsatz von Laserpulsen zu verdanken, deren Dauer innerhalb von zweieinhalb Jahrzehnten bereits nahe an die physikalische Grenze eines isolierten optischen Zyklus herankam. Die entsprechende Zeitauflösung von ca. 5–6 fs reichte aus, um nahezu alle Formen der Kernbewegung aufzulösen [1,2]. Der Vorstoss zur zeitaufgelösten Dynamik von Elektronenbewegung blieb dadurch jedoch ausser Reichweite.

Zeitaufgelöste Messungen der Quantendynamik von Elektronen sind erst durch einen grundlegend unterschiedlichen Ansatz zur Erzeugung von Laserpulsen möglich geworden. Dieser beruht auf herkömmlichen Femtosekunden-Laserpulsen im nahinfraroten Spektralbereich, die mit Intensitäten von ca.  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> auf Atome oder Moleküle in der Gasphase fokussiert werden. Bei diesen hohen Intensitäten hat das elektrische Feld des Laserpulses dieselbe Grössenordnung wie das Feld, in dem die äussersten Elektronen der Atome oder Moleküle gebunden sind. Diese starke Wechselwirkung führt zur Erzeugung von ungeradzahigen Vielfachen sehr hoher Ordnung der eingestrahnten Frequenz (sog. hohen Harmonischen), die sich bis ins Extremultraviolette oder teilweise bis in den weichen Röntgenbereich erstrecken.

Ein besonderer Aspekt der erzeugten Strahlung ist ihre zeitliche Struktur. Sie besteht aus Subfemtosekundenpulsen, die in Abständen einer halben optischen Periode des erzeugenden Laserpulses abgestrahlt werden. Der grundlegende Mechanismus lässt sich dabei durch ein verblüffend einfaches semiklassisches Modell beschreiben. Die Einwirkung des Laserfeldes auf das Molekül entfernt ein Elektron aus der Valenzschale und beschleunigt dieses. Wenn das Laserfeld das Vorzeichen wechselt, wird das Elektron abgebremst, kann dabei die Bewegungsrichtung ändern und wieder zum Mutterion zurückkehren. Kommt es dabei zu einer Kollision, kann das Elektron rekombinieren und dabei einen Subfemtosekundenpuls emittieren. Wird ein sehr kurzer erzeugender Laserpuls eingesetzt, entsteht dabei ein isolierter Attosekundenpuls, wobei der Rekord heutzutage bei 80 as liegt [3].

Solche Subfemtosekundenpulse können anschliessend in Anregungs-Abfrage-Experimenten eingesetzt werden. Ein komplementärer Ansatz, auf den sich meine Gruppe in Zürich derzeit konzentriert, besteht darin, den Erzeugungsprozess der hohen Harmonischen selbst als Messmethode für

intramolekulare Dynamik zu verwenden. Im Zentrum dieses Ansatzes steht die Erkenntnis, dass die Amplitude, Phase und Polarisierung der emittierten hohen Harmonischen detaillierte Information über die Struktur und Dynamik der Elektronenhülle des untersuchten Moleküls beinhalten.

Intramolekulare Dynamik ist in zwei Klassen von Experimenten zugänglich. Die höchste Zeitauflösung, in der Größenordnung von 100 as, entsteht bereits durch den Erzeugungsprozess selbst. Die Ionisation des Moleküls in einem schmalen Zeitfenster um die elektrischen Feldmaxima des Laserpulses löst die Dynamik aus, wonach die Rekombination des Elektrons den Zustand des Systems abfragt und in Amplitude, Phase und Polarisierung der hohen Harmonischen übersetzt. Die Ionisation eines Moleküls auf der Subfemtosekundenskala erzeugt in den meisten Molekülen ein elektronisches Wellenpaket, das nach 1–2 fs durch die Rekombination des freien Elektrons mit dem Mutterion abgefragt wird. Mit dieser Methode lässt sich Elektronenbewegung auf einer Subfemtosekundenskala verfolgen und ausmessen [4,5].

Eine weitere Klasse von Experimenten beruht auf dem Anregungs-Abfrage-Prinzip, wobei der Erzeugung der hohen Harmonischen die Rolle der Abfrage zukommt. Ein ultrakurzer, relativ schwacher Laserpuls ( $\sim 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>) im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich regt Moleküle in einem Überschallstrahl an und löst dadurch eine photochemische Reaktion aus. Ein zeitlich verzögerter, wesentlich intensiverer Laserpuls ( $\sim 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) erzeugt anschliessend hohe Harmonische im angeregten Ensemble von Molekülen. Femtosekunden-Laserpulse können nur einen geringen Anteil aller Moleküle anregen, deshalb verbleibt der überwiegende Teil der Moleküle im Grundzustand. Die Erzeugung der hohen Harmonischen findet jedoch gleichzeitig in allen (angeregten und nicht-angeregten) Molekülen statt, sodass die entstehenden hohen Harmonischen phasenkohärent zueinander sind. Die Emission der nicht-angeregten, also aus der Sicht des Experimentes statischen Moleküle, ist jedoch nur ein scheinbarer Nachteil, da diese nun als zeitunabhängige Referenzstrahlung eingesetzt werden kann. Dadurch lässt sich die Emission der angeregten Moleküle interferometrisch detektieren. Diese Form der Detektion ist nicht nur sehr empfindlich, sondern ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der Amplitude und der Phase der hohen Harmonischen, die von den angeregten Molekülen emittiert werden.

Die gleichzeitige Bestimmung der Amplituden und Phasen der Emission angeregter Moleküle bedarf jedoch einer weiteren Beobachtbaren, als nur der Gesamtintensität der erzeugten Harmonischen. Dafür konnte das Prinzip des transienten Gitters (s. Abbildung 1) erfolgreich eingesetzt wer-

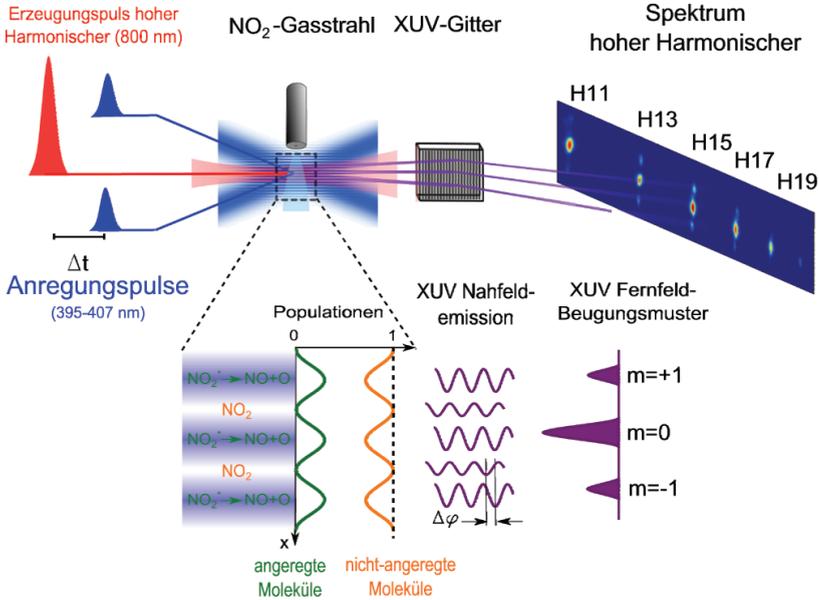


Abbildung 1: Zeitaufgelöste Spektroskopie durch Erzeugung hoher Harmonischer in transienten Gittern: zwei Laserpulse erzeugen eine räumlich modulierte elektronische Anregung in einem Gasstrahl. Ein zeitlich verzögerter Laserpuls erzeugt hohe Harmonische, die durch ein XUV-Gitter in die verschiedenen Ordnungen getrennt werden. Die räumliche Modulation von Phase und Amplitude im Nahfeld führt zum Auftreten von Beugung erster Ordnung im Fernfeld. Dadurch lässt sich die Dynamik (im Bild der dissoziative Zerfall von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO} + \text{O}$ ) zeitaufgelöst verfolgen.

den [6]. Anstelle des für Anregungs-Abfrage-Experimente üblichen kollinearen Aufbaus, werden zwei zeitlich synchronisierte Laserpulse unter einem kleinen Winkel im Gasstrahl gekreuzt. Dadurch entsteht für einige Femtosekunden eine stehende Lichtwelle, die ein entsprechend räumlich strukturiertes Anregungsmuster erzeugt. Da die angeregten Moleküle jedoch weiterreagieren und die räumliche Ordnung letztendlich durch Diffusion der Teilchen wieder verschwindet, spricht man von einem transienten Gitter. Sobald das Gitter erzeugt ist, trifft der intensive, zeitlich verzögerte Infrarotpuls auf das Gitter und erzeugt die hohen Harmonischen. Die räumliche Struktur des Gitters führt dabei zu einer räumlichen Modulation der Amplitude und Phase der emittierten Harmonischen. Die Propagation dieser Struktur von der Erzeugungsregion bis zum Detektor führt zum Auftreten von Beugung erster Ordnung ( $m = \pm 1$ ), die als vertikal separierte Beiträge in Abbildung 1 zu erkennen sind. Aus der simultanen

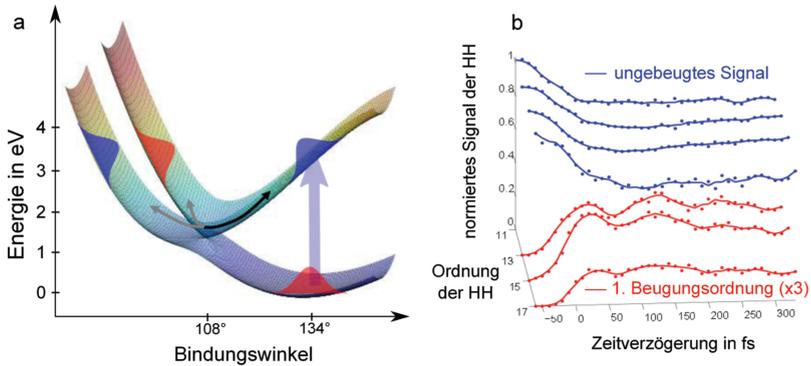


Abbildung 2: (a) Die Potenzialflächen des elektronischen Grundzustands und des angeregten  ${}^2B_2$ -Zustands von  $\text{NO}_2$  bilden eine sog. konische Überschneidung. An diesem Punkt kann das durch einen Laserpuls angeregte Wellenpaket entweder im gleichen Zustand verbleiben (blaues Wellenpaket), oder es kann den Zustand wechseln (rotes Wellenpaket). Diese Dynamik spiegelt sich in der Intensitätsmodulation der 1. Beugungsordnung wieder.

Messung der Intensitäten in erster und nullter Ordnung (ungebeugte Strahlung), lässt sich die Amplitude und Phase der Emission der angeregten Moleküle relativ zu den nicht-angeregten bestimmen.

Dieses Verfahren wurde erstmals auf die Photodissoziation von Brom-Molekülen angewandt [6]. In einem zweiten Experiment wurde die komplexe Dynamik von Stickstoffdioxid untersucht, die zur Dissoziation in Stickoxid und ein Sauerstoffatom führt [7]. Die Anregung eines Moleküls durch einen um 397 nm zentrierten Femtosekundenlaserpuls erzeugt ein Wellenpaket im elektronisch angeregten  ${}^2B_2$ -Zustand. Das Wellenpaket bewegt sich auf einer Zeitskala von 10–100 fs in Richtung des Minimums der Potentialfläche, wobei es einem Punkt begegnet, an welchem die Potentialfläche des Grundzustandes dieselbe Energie hat, wie diejenige des angeregten Zustandes. An diesem Punkt, einer sogenannten konischen Überschneidung, kann das Wellenpaket sehr effizient in den Grundzustand übergehen, wo es anschliessend auf einer Zeitskala von ca. 3 Pikosekunden in die Fragmente zerfällt. Mit der beschriebenen Methode liess sich nicht nur der zuvor bekannte unimolekulare Zerfall des Moleküls beobachten [8], sondern ebenfalls die wesentlich schnellere Dynamik des Moleküls an der konischen Überschneidung, insbesondere die dabei stattfindende elektronische Dynamik.

Wie diese Beispiele zeigen, eröffnet die Erzeugung hoher Harmonischer in Molekülen neue Ansätze für spektroskopische Untersuchungen mit ei-

ner Auflösung im Subfemtosekundenbereich. Durch den Prozess selbst lässt sich Elektronenbewegung messen, die durch die Ionisation des Moleküls ausgelöst wurde. Durch Anregungs-Abfrage-Experimente mit transienten Gittern kann die Quantendynamik von Elektronen und Kernen in photochemischen Prozessen verfolgt werden. Die Kombination solcher Messungen mit der räumlichen Ausrichtung der Moleküle eröffnet interessante Perspektiven für zukünftige Messungen. Obwohl die bisherigen Experimente alle an relativ einfachen Molekülen durchgeführt wurden, sind sie im Hinblick auf die Charakterisierung von Elektronenkorrelation von Interesse. Die Korrelation zwischen den Bewegungen der zahlreichen Elektronen in chemisch interessanten Molekülen ist in der Tat eine der grössten Herausforderungen für die theoretische Beschreibung und demzufolge dem detaillierten Verständnis molekularer Eigenschaften.

### *Literatur*

- [1] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker and C. V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987)
- [2] A. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000)
- [3] E. Goulielmakis et al., *Science* **320**, 1614 (2008)
- [4] O. Smirnova et al., *Nature* **460**, 972 (2009)
- [5] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233904 (2010)
- [6] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum and D. M. Villeneuve, *Nature* **466**, 604 (2010)
- [7] H. J. Wörner et al., *Science* **334**, 187 (2011)
- [8] B. Abel, B. Kirmse, J. Troe and D. Schwarzer, *J. Chem. Phys.* **115**, 6522 (2001) und darin enthaltene Referenzen.