

**VORHANG**

**AUF**

**VORHANG**

**ZU**

VORHANG AUF – VORHANG ZU

# DAS SCHAUSPIEL DER MOLEKÜLE

MARCUS MOTZKUS

**Wie schwingt ein Molekül? Was sind die ersten molekularen Schritte während des Sehens? Wie wird Energie bei der Photosynthese übertragen? All diese Prozesse lassen sich nicht unmittelbar beobachten, weil sie in unvorstellbar kurzen Zeiträumen erfolgen. Kombiniert man ultrakurze Laserimpulse mit der sogenannten Pump-Probe-Spektroskopie, lassen sich auch solche ultraschnellen Geschehnisse in Echtzeit beobachten. Das Verfahren macht es auch möglich, die molekulare Dynamik mit maßgeschneiderten Lichtimpulsen gezielt zu manipulieren, also beispielsweise zu stoppen – und in anderer Richtung fortzusetzen.**

# W

Warum bekommen die Blätter eines Baumes keinen Sonnenbrand? Wie wandelt die Photosynthese das Sonnenlicht in Energie um? Was macht das Licht während des Sehens? Den Antworten auf diese Fragen steht immer ein und dasselbe Problem im Wege: Die ersten Schritte dieser Prozesse laufen in einer für uns unvorstellbar kurzen Zeitspanne von Piko- bis wenigen Femtosekunden ab. Eine Femtosekunde entspricht dem millionsten Teil einer milliardstel Sekunde oder  $10^{-15}$  Sekunden. Das sind fast so viele Größenordnungen, wie zwischen einer Sekunde und der Entstehung des Universums liegen. Die Zeiten sind derart kurz, dass sie mit elektronischen Geräten nicht mehr gesteuert werden können – selbst die für die Schaltung notwendigen Elektronen sind dafür zu langsam.

Bis vor nicht allzu langer Zeit waren ultraschnelle Prozesse dem direkten Blick des Forschers verschlossen. Den Wissenschaftlern blieb nur, indirekt – aus den Messungen vor und unmittelbar nach der Reaktion – auf das eigentliche Geschehen zu schließen. Das Problem, Ausgangsstoffe und fertige chemische Produkte zu bestimmen und daraus auf die Dynamik der dazwischenliegenden chemischen Reaktion zu schließen, lässt sich nach einem der Pioniere auf diesem Feld, dem ägyptischen Chemiker und Nobelpreisträger Ahmed Zewail, am Beispiel eines klassischen Theaterstücks von Shakespeare veranschaulichen: Im ersten Akt stellen sich die zahlreichen Protagonisten vor (= die einzelnen Ausgangsstoffe beziehungsweise Moleküle), und der große Rahmen des Stücks wird abgesteckt. Nach dem ersten Akt wird der Vorhang geschlossen – und dabei bleibt es, auch während der nachfolgenden drei Akte, in denen die eigentliche Handlung abläuft. Der Vorhang öffnet sich erst wieder zum finalen fünften Akt. Der Zuschauer erkennt, dass einige der Protagonisten tot und erschlagen auf dem Boden liegen, andere haben die Bühne verlassen. Die Aufgabe der Wissenschaftler ist es nun, aus den Positionen der Schauspieler und weiterer Indizien auf die Handlung des Stücks zu schließen – was zu durchaus aufregenden, zumeist aber vollkommen unterschiedlichen Geschichten führen wird.

# „Bis vor nicht allzu langer Zeit waren ultraschnelle Prozesse dem direkten Blick des Forschers verschlossen.“

Eine Methode, doch ein wenig vom „Schauspiel der Moleküle“ selbst zu sehen, ist, den Vorhang auch während der mittleren Akte zu verschiedenen Zeiten zu öffnen. Genau das ermöglicht die „Pump-Probe-Technik“. Deren Prinzip ähnelt der Aufnahme von Filmen: Möchte man ein schnelles Objekt scharf abbilden, muss man eine kurze Belichtungszeit wählen. Für die scharfe Aufnahme eines Formel-1-Rennwagens reicht die Belichtung von einer tausendstel Sekunde aus, um die Bewegung der Atome eines Moleküls aber festzuhalten, sind Belichtungszeiten unterhalb des Pikosekundenbereichs ( $10^{-12}$  Sekunden) erforderlich. Die Belichtung wird ähnlich eines Stroboskops durch Lichtblitze erreicht, und die ultrakurzen Impulse werden mittels aufwendiger Lasersysteme erzeugt.

## Aufschlussreiche Momentaufnahmen

Im Gegensatz zu einem Film, bei dem Szenen hintereinander aufgenommen werden und die Bewegung durch einzelne Momentaufnahmen abgerastert wird, muss die Bewegung auf den ultrakurzen Zeitskalen in anderer Weise erfasst werden, denn nach jedem Laserimpuls folgt zunächst eine längere „Totzeit“. Bei der Pump-Probe-Technik wird durch einen ersten Laserimpuls zunächst die jeweilige Reaktion initiiert. Anschließend werden die Reaktionen mit einem zweiten Laserimpuls abgefragt, der vom ersten Impuls abgezweigt wurde und zeitlich verzögert ankommt. Dieser Vorgang wird wiederholt, und zwar so, dass der zweite Impuls zeitlich jedes Mal ein wenig weiter nach hinten geschoben erfolgt. Die Voraussetzung für ein solches Vorgehen ist, dass man immer mit einer gleichartigen Startsituation beginnt. Folglich lassen sich hiermit nur jene Prozesse untersuchen, die sich sehr gut reproduzieren lassen – eine Bedingung, die bei den eingangs genannten Phänomenen erfüllt ist.

Aus den auf diese Weise sukzessive erstellten Momentaufnahmen lässt sich schließlich ein Film zusammensetzen, der die Bewegung zeigt. Hier endet die Analogie zu den Filmaufnahmen, denn während bei einem Film das Objekt als Ganzes abgebildet wird, liefert die Wechselwirkung mit dem Laserimpuls einen sehr indirekten Kontrast. Wollen wir zum Beispiel den Transfer der Energie nach der Anregung durch Licht bei einem Molekül der Photosynthese untersuchen, lässt sich die Dynamik dieses Prozesses über die Besetzung verschiedener angeregter elektronischer Zustände verfolgen. Die Besetzung eines Zustands kann durch die Wahl der geeigneten Lichtfrequenz in einen höheren Zustand gehoben werden. Die Absorption des Photons bei diesem Prozess verursacht dann das eigentliche Messsignal. Wird nun diese Absorption zeitaufgelöst durch das schrittweise Verschieben des zeitlichen Abstands zwischen dem anregenden Impuls (Pumpimpuls) und dem abfragenden Impuls (Probeimpuls) vermessen, lässt sich die Rate bestimmen, mit der der Zustand bevölkert wird.

### Interpretation komplexer Molekülschauspiele

Die Aufgabe von Lichtsammelkomplexen in der Photosynthese ist es, das in der Umgebung vorhandene Licht aufzunehmen und die absorbierte Energie über eine Reihe von Energie- und Ladungstransferprozessen dem Reaktionszentrum für die eigentliche Photosynthese verfügbar zu machen. Für die Absorption des Sonnenlichts sind Pigmente, unter anderem Carotinoide, zuständig. Die Molekülklasse der Carotinoide zeichnet sich durch ein komplexes, auf äußere Einflüsse ausgesprochen flexibel reagierendes Netzwerk von elektronisch angeregten Zuständen aus. Nach der Anregung durch Licht laufen in den Molekülen mehrere Zustände nacheinander ab, wobei Zeitkonstanten von weniger als hundert Femtosekunden auftreten. Leider ist die Absorption bei bestimmten Wellenlängen nicht immer spezifisch für nur einen Zustand, sondern kann auch bei einem anderen Übergang zur Absorption führen. Dann ist es nicht eindeutig klar, welcher Zustand besetzt worden ist. Diese Zweideutigkeit kann die Interpretation von komplexen Molekülsystemen extrem erschweren.

Das Ziel zahlreicher Forschungsgruppen weltweit ist es deshalb, die optischen Methoden so weiterzuentwickeln, dass neben der einfachen Absorption eines elektronischen Übergangs auch andere zeitabhängige Wechselwirkungen zur Signalentstehung genutzt werden können. Ähnlich der magnetischen Kernspinspektroskopie, in der komplexe Impulssequenzen eingesetzt werden, um Informationen über die Struktur von Molekülen oder biologischen Geweben zu erhalten, wurde das Konzept der „multidimensionalen Spektroskopie“ in den letzten Jahren von der Untersuchung niederenergetischer Kernspinzustände in den optischen Wellenlängenbereich überführt. Das macht es möglich, die Wechselwirkungen und Kopplungen von höherenergetischen molekularen Zuständen – etwa die Schwingungen oder elektronischen Zustände eines Quantensystems – direkt zu bestimmen. Für die Relaxationsprozesse innerhalb eines molekularen Systems ist es insbesondere wichtig, wie die elektronischen Zustände und die Schwingungszustände miteinander wechselwirken. Die Dynamik dieser Wechselwirkung wird in den ersten hundert Femtosekunden nach der Absorption eines Photons bestimmt. Wird der Probeimpuls (oder eine Sequenz von Probeimpulsen) im Experiment auf die Schwingungsresonanz einer chemischen Bindung eingestellt, die während einer chemischen Reaktion gebildet wird, lässt sich in Echtzeit verfolgen, wie sich diese Bindung ausbildet.

In Heidelberg nutzen wir die Probe-Pump-Technik, um die Dynamik unterschiedlicher „Chromophore“ zu untersuchen. Chromophore sind diejenigen Anteile eines Pigments oder Farbstoffs, die deren Farbigekeit erst möglich machen. Zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Pigmenten zählen die bereits erwähnten Carotinoide.

Sie sind in hohem Maße durch ihre Konjugationslänge gekennzeichnet, also der Anzahl der aufeinanderfolgenden einfach und zweifach gebundenen Kohlenstoffpaare. Das Carotinoid „Lycopen“ beispielsweise – es ist für das Rot der Tomate verantwortlich – besitzt eine Konjugationslänge von elf, wohingegen „Lutein“, das unter anderem im menschlichen Auge vorkommt und ins Orange gelbe geht, eine Länge von zehn hat. Durch die kürzere Länge werden die elektronisch angeregten Zustände zu höheren Energien hin verschoben. Das wiederum modifiziert das Netzwerk von Zuständen, das für den Energietransfer, etwa in Lichtsammelkomplexen, verantwortlich ist.

Mit der multidimensionalen Spektroskopie wird es möglich, nachzuverfolgen, wie die Energie nach der Lichtanregung eines Moleküls fließt. Insbesondere der Einfluss der Schwingungszustände – und damit die Dynamik der molekularen Struktur – lässt sich charakterisieren. Dabei zeigt sich, dass stärkere Kopplungsmechanismen wirken, wenn sich die Konjugationslänge verringert. Dann werden zusätzliche Zustände aktiv, die wiederum das weitere kinetische Netz beeinflussen. Das macht es möglich, besser zu verstehen, wie das kinetische Netzwerk arbeitet und welche Funktion die einzelnen Zustände beim Energie- und Ladungstransfer haben. Darüber hinaus eröffnet sich ein vielversprechender Weg, um die Dynamik in biologischen Proteinkomplexen oder komplexen Materialsystemen bestimmten strukturellen Parametern zuzuordnen.

### Neuartige Materialien

Gemeinsam mit Arbeitsgruppen der organischen und anorganischen Chemie der Universität Heidelberg wollen wir künftig prüfen, inwieweit sich das dynamische Verhalten von neuartigen organischen Molekülen durch ein gezieltes Verändern der Molekülstruktur so modifizieren lässt, dass sie als innovative Materialien für die organische Elektronik eingesetzt werden können. In einer ersten Studie konnten wir beispielsweise Folgendes zeigen: Das von dem Heidelberger Chemiker Uwe Bunz entwickelte neue Molekül „Tetraaza-TIPS-Pentacen“ zeigt nach Lichtanregung eine deutlich schnellere Dynamik als das Referenzmolekül „TIPS-Pentacen“. Bei dem neuen Molekül wurden vier Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt. Dadurch verändern sich die Energieniveaus, was zu einer beschleunigten photophysikalischen Dynamik führt und damit einen effizienteren Transfer der absorbierten Photoenergie ermöglicht.

Die mehrdimensionale Spektroskopie erlaubte es uns darüber hinaus, erstmals einen Zwischenzustand experimentell zu identifizieren, der bislang nur theoretisch postuliert worden war. Das Ziel künftiger Arbeiten wird es sein, mithilfe des systematischen Wechselspiels molekularer Modifikation und genauer Charakterisierung der



**PROF. DR. MARCUS MOTZKUS** folgte im Jahr 2009 einem Ruf der Universität Heidelberg an das Physikalisch-Chemische Institut, dessen Geschäftsführender Direktor er derzeit ist. Seine wissenschaftliche Laufbahn begann mit dem Studium der Fächer Geophysik, Geologie und Physik in Berlin und Aachen. Mitte der 1990er-Jahre wurde er in Physik von der Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) in München promoviert, anschließend arbeitete er im California Institute of Technology, USA. Für die Habilitation ging er zurück nach München an das Max-Planck-Institut für Quantenoptik. In der Folgezeit hatte er eine Gastprofessur an der Universität Besançon, Frankreich, eine Privatdozentur an der LMU München und eine Professur an der Philipps-Universität Marburg inne. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Dynamik von ultraschnellen Prozessen in komplexen Molekülen (Femtochemie) und deren Manipulation durch geformte Laserimpulse (kohärente Kontrolle), die Entwicklung und Anwendung von nichtlinearer zeitaufgelöster Spektroskopie sowie die nichtlineare optische Mikroskopie.

Kontakt: [marcus.motzkus@pci.uni-heidelberg.de](mailto:marcus.motzkus@pci.uni-heidelberg.de)

# „Das gezielte Anregen molekularer Prozesse mit maßgeschneiderten Lichtimpulsen eröffnet einen neuen Zugang zur Spektroskopie komplexer chemischer und biologischer Systeme.“

ultraschnellen Dynamik die Struktur-Funktion-Relation grundlegend zu verstehen. Dafür ist es wichtig, auch die Dynamik von Ladungsträgern an Grenzflächen zu untersuchen (Arbeitsgruppe von Petra Tegeder), was weitere Varianten der Pump-Probe-Technik erfordert.

Eine weitere sehr interessante Molekülklasse sind optische Schalter: Durch das Einstrahlen einer definierten optischen Frequenz lässt sich bei ihnen eine strukturelle molekulare Veränderung erzeugen, die sich durch das Einstrahlen einer weiteren Frequenz wieder umkehren lässt. Diese Klasse von Molekülen ist sehr wichtig, um biologische Mechanismen in den Lebenswissenschaften zu untersuchen. Die hier auftretenden molekularen Schaltprozesse laufen ebenfalls auf einer ultraschnellen Zeitskala im Bereich von Femtosekunden ab.

Für die meisten chemischen Fragestellungen reichen in der Regel Impulse im Bereich von wenigen Femtosekunden aus – das ist der Zeitbereich, in dem sich die Atomrümpfe innerhalb eines Moleküls bewegen. Die schnellste molekulare Schwingung ist durch das Wasserstoffmolekül gegeben: Es benötigt für eine vollständige Oszillation knapp acht Femtosekunden. Möchte man sich jedoch die Dynamik der sehr viel leichteren Elektronen anschauen, die sich um die Kerne bewegen, reicht diese Zeitskala nicht mehr aus. Dazu benötigt man Laserimpulse im Bereich von Attosekunden ( $10^{-18}$  Sekunden). Mit ihnen lässt sich untersuchen, wie sich die Elektronen um die Kerne bewegen. Dies wird von der Arbeitsgruppe um Thomas Pfeiffer im Heidelberger Max-Planck-Institut für Kernphysik experimentell und theoretisch von Lorenz Cederbaum im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg erforscht.

Allen bisher beschriebenen Experimenten ist gemeinsam, dass ein erster Laserimpuls das Molekül anregt. Daraufhin schlägt das Molekül seinen von der Natur vorgezeigten Weg ein. Der Probeimpuls ist dabei so angelegt, dass er den natürlichen Lauf nicht beeinflusst. Erhöht man aber beispielsweise die Intensität des Probeimpuls, kann man den Impuls aktiv einsetzen, um den Ausgang einer Reaktion zu beeinflussen. Vergleichbar ist dies mit einer Murmelbahn, bei welcher der Anregungslaser die Murmel zunächst auf dem Startpunkt der Bahn positioniert. An einer bestimmten Position der Murmelbahn existiert eine Weiche, an der die Kugel in der Regel immer zu einer Seite rollt. Da die Zeitdauer bekannt ist, welche die Kugel vom Start bis zur Weiche benötigt, kann der Kugel zum richtigen Zeitpunkt ein kleiner Stoß gegeben werden: Jetzt folgt sie einer anderen Spur der Weiche und nimmt damit einen ganz anderen chemischen Reaktionspfad ein. Der „Stoß“ erfolgt im Experiment, indem ein maßgeschneiderter Laserimpuls eingestrahlt wird.

CURTAIN UP – CURTAIN DOWN

# THE DRAMA OF THE MOLECULES

MARCUS MOTZKUS

How does a molecule vibrate? What are the first molecular steps of visual perception? How is energy transmitted during photosynthesis? Until recently, all these processes were hidden from the researcher's eye because they take place over incredibly short periods of time. A combination of ultrashort femtosecond laser pulses and pump probe spectroscopy now allows us to observe such ultra-fast events in real time. The process also enables us to manipulate molecular dynamics by means of custom-made light pulses – or in other words, to stop and continue them in another direction.

In pump probe spectroscopy, a dynamic process is initiated by means of a laser pulse (the 'pump pulse') and then probed by another pulse (the 'probe pulse') after a certain delay. This creates a series of static snapshots which can then be combined to depict the entire process; in this way we can, for instance, observe the formation of a new chemical bond in real time. The trick is to gain as much information as possible from the individual snapshots. This is achieved with the help of modern multi-dimensional laser spectroscopy in the ultra-short femtosecond and attosecond range.

But custom-made optical pulses do not just allow us to observe molecular dynamics – we can also control them. This technique provides Heidelberg physical chemists with a completely new approach to the spectroscopy of complex chemical and biological systems. Among other things, the researchers hope to discover why and how complex molecular systems can be controlled through the interaction with light. ●

PROF. DR MARCUS MOTZKUS joined Heidelberg University's Institute for Physical Chemistry in 2009 and went on to become the institute's managing director. He began his academic career at TU Berlin and RWTH Aachen, where he studied geophysics, geology and physics. After completing his doctorate in physics at LMU Munich in the mid-1990s, he worked as a postdoc at the California Institute of Technology, USA. He returned to Munich to become a research project leader at the Max Planck Institute of Quantum Optics. In 2002 he completed his habilitation in physical chemistry at LMU and was a visiting professor at the University of Besançon in France. A year later he became Associate Professor of Physical Chemistry at the University of Marburg. Prof. Motzkus is particularly interested in the dynamics of ultra-fast processes in complex molecules (femtochemistry) and its coherent manipulation using shaped light (coherent control), the development and application of multidimensional time-resolved spectroscopy, and non-linear optical microscopy.

Contact: [marcus.motzkus@pci.uni-heidelberg.de](mailto:marcus.motzkus@pci.uni-heidelberg.de)

**“The targeted stimulation of molecular processes by means of custom-made light pulses opens up a new approach to the spectroscopy of complex chemical and biological systems.”**

### Die Dynamik großer biologischer Komplexe

Ein derartiges Beeinflussen chemischer Reaktionen und Quantensysteme durch Laserlicht wird als „kohärente Kontrolle“ bezeichnet. Neben der Intensität des Lichts werden hierzu noch weitere Eigenschaften des Lichts ausgenutzt, etwa die Phase, die Polarisation oder die Kohärenz. Es ist offensichtlich, dass sich die zeitliche Dynamik eines Moleküls – insbesondere die Dynamik großer biologischer Komplexe – nicht wie die einfache Bewegung der Murmel auf einer Bahn theoretisch vorhersagen lässt. Dafür müssen wir den experimentellen Ansatz erweitern. Im Experiment werden hierzu „Impulsformer“ verwendet: Sie können einen Laserimpuls definiert in eine beliebig komplexe Impulsform transformieren. Darüber hinaus werden evolutionäre Algorithmen eingesetzt: Mit ihrer Hilfe lässt sich der für das Kontrollproblem optimale Laserimpuls finden. Im Kontrollexperiment werden nun die unterschiedlichsten Impulsformen generiert, ihre Wirkung auf das molekulare System bestimmt und mit dem evolutionären Algorithmus in mehreren Durchläufen optimiert.

Mit diesem Ansatz ist es gelungen, biologische Funktionen zu kontrollieren, beispielsweise den Fluss der Energie innerhalb eines Lichtsammelkomplexes. Auch Mehrphotonenprozesse ließen sich gezielt anregen, was für die optische Mikroskopie wichtig ist. Neben der Frage, ob und zu welchem Grad sich Moleküle durch die Wechselwirkung mit Licht kontrollieren lassen, ist die eigentlich grundlegende Frage, warum und wie sich komplexe molekulare Systeme steuern lassen. Die Antwort auf diese Frage würde es ermöglichen, gezielt Strategien zu entwickeln, mit denen neue Zwischenzustände und Reaktionsprodukte geschaffen werden können. Beispiele sind das theoretisch vorhergesagte zyklische Ozon oder das Molekül „Vinyliden“, das in Verbrennungsprozessen als wichtiger Vorläufer der Rußbildung gilt.

Auch die Frage, ob die Eigenschaft der Kohärenz von Licht und Materie für biologische Prozesse bedeutsam ist, ließe sich dann beantworten. Da die Licht-Materie-Wechselwirkung direkt am eigentlichen Molekül optimiert wird, liefert ein optimaler Laserimpuls quasi einen Fingerabdruck der dynamischen Eigenschaften des Moleküls. Das gezielte Anregen oder Steuern eines molekularen Prozesses mit einem maßgeschneiderten Lichtimpuls eröffnet daher einen vollkommen neuen Zugang zur Spektroskopie komplexer chemischer und biologischer Systeme. Es wird künftig spannend sein zu erfahren, welche neue Formen der Spektroskopie sich hieraus entwickeln – und welche Informationen wir damit über bisher spektroskopisch unzugängliche molekulare Reaktionsprozesse erhalten werden. ●

„Ein optimaler  
Laserimpuls liefert  
quasi einen  
Fingerabdruck der  
dynamischen  
Eigenschaften des  
Moleküls.“