

Fortbildungsveranstaltung am 6. April 2000

Femtochemie: Revolution durch Evolution

A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, und G. Gerber

Experimentelle Physik I, Universität Würzburg,
Am Hubland, 97074 Würzburg

bkiefer@physik.uni-wuerzburg.de

Femtochemie - Moleküldesign mit lernfähigen Femtosekunden-Lasern

Die Femtochemie erforscht den Ablauf chemischer Reaktionen auf der ultraschnellen Zeitskala weniger Femtosekunden, der Zeitskala der Atombewegungen. Mit einer neuartigen, selbstlernenden Methode speziell geformter Femtosekunden-Laserpulse ist es seit kurzem möglich, diese Abläufe auf molekularer Ebene gezielt zu steuern. Dadurch wird es möglich, neue chemische Substanzen mit erhöhter Effizienz unter gleichzeitiger Verringerung unerwünschter Nebenprodukte herzustellen.

Gezähmte Chemie

Schon seit ihren Anfängen versucht die Wissenschaft der Chemie, eine unermessliche Vielfalt von Stoffen gezielt zu erzeugen. In neuerer Zeit hat die Physik viel zum Verständnis der elementaren Vorgänge beigetragen, die sich bei chemischen Reaktionen abspielen. Speziell die Entwicklung der Femtosekunden-zeitaufgelösten Laserspektroskopie hat an dieser Aufklärung großen Anteil, was durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1999 an Ahmed Zewail für seine bahnbrechenden Arbeiten auf diesem Gebiet der sogenannten Femtochemie dokumentiert wird. Mit Hilfe unvorstellbar kurzer Lichtblitze der Dauer weniger Femtosekunden (millionstel von milliardstel Sekunden) kann man heutzutage die schnelle Bewegung von Atomen bei chemischen Reaktionen in Echtzeit verfolgen. Die Laserblitze werden ähnlich einem Stroboskop dazu benutzt, Momentanbilder der Molekülkonfiguration aufzunehmen. Durch entsprechende Aneinanderreihung dieser „Bilder“ ergibt sich dann der zeitliche Ablauf wie in einem Trickfilm.

Da die ultrakurzen Laserpulse also die Atombewegungen zeitlich auflösen können, stellt sich die Frage, ob man nicht sogar über die Beobachtung hinausgehen kann, um steuern in den Ablauf einzugreifen. Wäre es möglich, direkt am Molekül „mikroskopisch“ Einfluss zu nehmen, um gezielt chemische Bindungen zu brechen oder zu erzeugen, käme dies einer Revolution in der synthetischen Chemie gleich. Denn die Methoden der konventionellen Chemie setzen bislang lediglich „makroskopische“ Steuerparameter wie Temperatur, Druck, Konzentration usw. ein, um Reaktionen zu beschleunigen. Dabei ist es aber nicht möglich, den eigentlichen Reaktionsvorgang auf mikroskopischer Ebene zu verändern. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, wie mit Hilfe speziell geformter Femtosekunden-Laserpulse der „chirurgische Schnitt“ ins Molekül machbar wird, um den alten Traum der gezielten und effizienten Synthese chemischer Verbindungen unter gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter und eventuell schädlicher Nebenprodukte zu verwirklichen.

Revolution durch Evolution

Der von uns entwickelte experimentelle Aufbau zur steuerbaren Chemie, im Fachjargon „coherent control“ („kohärente Kontrolle“) genannt, ist in Abb. 1 gezeigt. Ausgangspunkt ist ein ungeformter Laserpuls von einigen Femtosekunden Dauer, wie er heute mit kommerziellen Lasersystemen erzeugt werden kann. Wegen der Heisenberg'schen Unschärferelation ist mit einem kurzen Lichtblitz ein entsprechend breites Spektrum verknüpft. Der Pulsformer (rechte Bildseite) spaltet nun das Laserspektrum nach seinen einzelnen Farben auf und setzt es anschließend wieder zusammen. Dazwischen können jedoch durch Einsatz eines Flüssigkristalldisplays (LCD) die relativen Farbanteile (Intensität) und deren zeitliche Anordnung (Phase) verändert werden. Dies überführt dann die ungeformten Laserpulse, bei denen alle spektralen Anteile zur selben Zeit auftreten, in entsprechend „geformte“ Laserpulse, die zu unterschiedlichen Zeiten variabel einstellbare Anteile der verschiedenen Spektralfarben aufweisen.

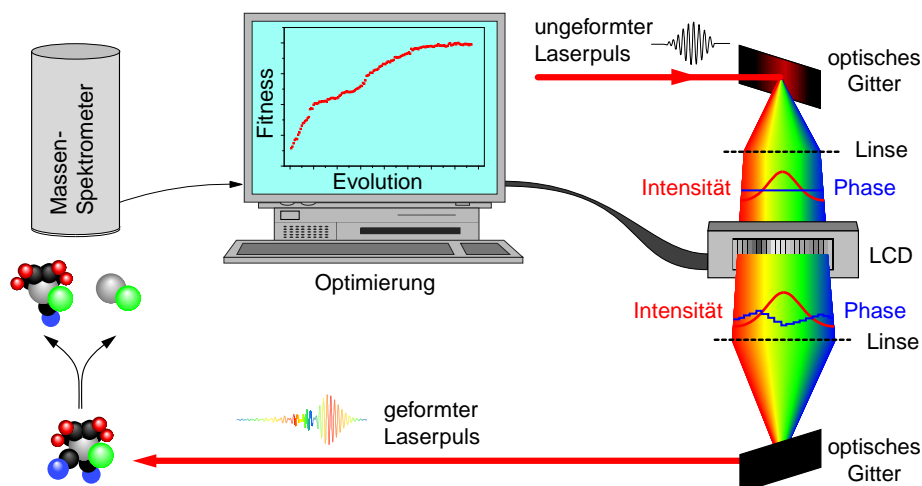


Abb. 1: Mit Hilfe eines sogenannten Pulsformers (rechte Bildseite) werden speziell geformte Laserpulse erzeugt (gezeigt ist ein Beispiel für eine komplexe Pulsstruktur), die in einem Molekülstrahl chemische Reaktionen auslösen. Ein Optimierungsverfahren nach dem Evolutionsprinzip verbessert diese Pulsformen so lange sukzessive, bis die chemische Reaktion genau nach Wunsch abläuft.

Die so geformten Lichtblitze werden nun dazu benutzt, eine chemische Reaktion in einem Molekülstrahl der zu steuernden Ausgangssubstanz zu starten. Mit Hilfe eines Massenspektrometers wird gemessen, welche Produkte dabei mit welcher Ausbeute erzeugt wurden. Ein Computer verarbeitet diese Informationen und versucht verbesserte Lichtblitze zu errechnen, die dann wiederum vom Pulsformer erzeugt und im Experiment am Molekülstrahl getestet werden. Der Trick dieser Optimierung ist, dass sie auf einem selbstlernenden Verfahren beruht, das der biologischen Evolution nachempfunden ist [1]. Nach Darwin's Prinzip „Survival of the Fittest“ („Der Beste überlebt“) werden Laserpulse, die das Optimierungsziel besonders gut erfüllen, ausgewählt und durch Kombination mit ähnlich erfolgreichen Mustern „fortgepflanzt“. Einige der hierdurch erzeugten „Nachkommen“ sind wiederum besser geeignet als ihre „Vorfahren“, es wird ihnen aufgrund der direkten Rückkopplung aus dem Experiment eine höhere „Fitness“ zugeordnet, und sie werden erneut zur Reproduktion ausgewählt. Wenn dieser Vorgang der Evolution für genügend viele Generationen durchschritten wird, steigt die durchschnittliche Fitness an, und es findet sich schließlich ein Laserpuls, der optimal dazu in der Lage ist, das Molekül genau nach den Wünschen des Anwenders umzuformen.

Ein lasergesteuertes Molekül

Als Beispiel beschreiben wir nun das erste Experiment [2], bei dem es gelungen ist, das Auseinanderbrechen eines komplexen Moleküls auf die beschriebene Art und Weise gezielt zu steuern (Abb. 2). Von den verschiedenen Bruchstücken, die aus dem dargestellten Molekül bei Bestrahlung mit ultrakurzten Laserpulsen entstehen können, haben wir zwei herausgegriffen. Eine der beiden Reaktionsmöglichkeiten sollte zur Abtrennung einer CO-Gruppe führen (blaues Fragment), die andere Möglichkeit zu einem fast vollständigen Auseinanderbrechen, wobei lediglich die FeCl-Bindung überleben sollte (rotes Fragment). Dem evolutionären Optimierungsverfahren wurde dann die Aufgabe gestellt, das Verhältnis dieser beiden Fragmente einmal zu maximieren und einmal zu minimieren.

Die Ergebnisse sind in dem Balkendiagramm auf der rechten Bildseite illustriert. Es gelang tatsächlich, das Verhältnis der relativen Ausbeuten zwischen etwa 5:1 und gleich viel (1:1) zu verändern. Der zeitliche Verlauf der optimalen Laserpulse, genauer gesagt, der Verlauf der elektrischen Felder, ist im unteren Teil gezeigt. Diese relativ kompliziert aussehenden Lichtschwingungen mit dem hier nicht direkt ersichtlichen Farbverlauf sind tatsächlich dazu in der Lage, die chemische Reaktion in der gewünschten Art und Weise zu steuern, also das Produktverhältnis zu maximieren (grüne Kurve) oder zu minimieren (orangefarbene Kurve).

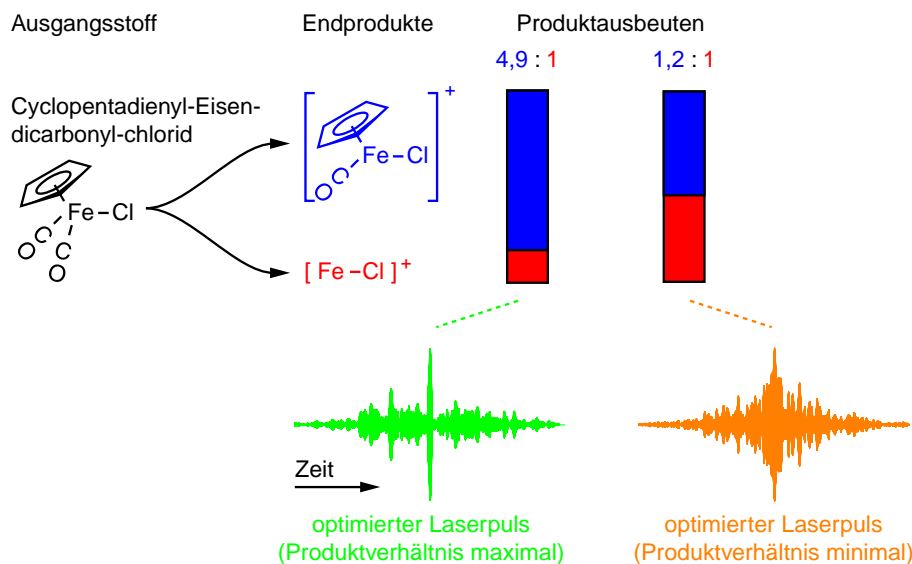


Abb. 2: Durch geeignet geformte Laserpulse (grün und orangefarben) wird das Auseinanderbrechen eines komplexen Moleküls gezielt gesteuert, d.h. das Verhältnis der Produktausbeuten lässt sich über den mikroskopischen Eingriff in die chemische Reaktion sowohl maximieren als auch minimieren.

Interdisziplinäre Vielseitigkeit

Das erstaunliche an der demonstrierten Methode ist, dass für eine erfolgreiche Durchführung keinerlei Vorwissen über die untersuchten Moleküle oder den Ablauf der chemischen Reaktion benötigt wird. Das Optimierungsverfahren nach dem Evolutionsprinzip ist selbstlernend und findet die optimalen Laserpulsformen völlig automatisch. Diese Technik ist daher auch für andere Problemstellungen einsetzbar. Überall dort, wo Femtosekunden-laserinduzierte Prozesse eine Rolle spielen, können Vorgänge in Chemie, Physik, Biologie,

Medizin oder Mikro-Materialbearbeitung effizienter durchgeführt und flexibel gesteuert werden. Konkrete Beispiele sind die Mehrphotonen-Mikroskopie, bei der auf diese Weise erhebliche Kontraststeigerungen erzielt werden können [3], und die Anwendung speziell geformter ultrakurzer Laserpulse in der Telekommunikation [4] zur substantiellen Erhöhung von Datenübertragungsraten in Glasfasern.

Was den realen Einsatz in der synthetischen Chemie anbelangt, muss das Verfahren noch vom Molekülstrahl auf Flüssigkeiten übertragen werden, um größere Substanzmengen verarbeiten zu können. Hierzu ist es notwendig, anstatt des dort nicht mehr einsetzbaren Massenspektrometers ein anderes geeignetes Rückkopplungssignal, beispielsweise die optische Spektroskopie [5] oder moderne, nichtlineare Lasermethoden [6], zu verwenden. Es ist durchaus denkbar, dass auf diesem Weg die Herstellung pharmazeutischer Produkte in völlig neue Bahnen geleitet wird, da es dann möglich ist, „Designer-Moleküle“ direkt und optimal mit Hilfe von selbstlernenden Femtosekundenlasern zu erzeugen.

Die technologischen Möglichkeiten zur Verwirklichung dieser Ziele sind gegeben, und die ersten Schritte auf einem sich rasant entwickelnden, neuen Forschungsgebiet sind getan. Deutschland nimmt hierbei eine weltweit führende Position ein; außerhalb unserer eigenen Gruppe wird auch noch an der Universität Jena, am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching und an der Freien Universität Berlin an diesem Themenkreis geforscht. Es hängt jetzt vom Maß personeller und finanzieller Investitionen ab, wie schnell der alte Traum einer auf molekularer Ebene gezielt steuerbaren Synthese chemischer Substanzen unter gleichzeitiger Verringerung unerwünschter Nebenprodukte tatsächlich Realität wird.

- [1] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber: *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*, Applied Physics B **68**, 281 (1997)
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber: *Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses*, Science **282**, 919 (1998)
- [3] D. Meshulach, Y. Silberberg: *Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse*, Nature **396**, 239 (1999)
- [4] A. Weiner: *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*, Review of Scientific Instruments **71** (Mai 2000)
- [5] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, W. S. Warren: *Feedback quantum control of molecular electronic population transfer*, Chemical Physics Letters **280**, 151 (1997)
- [6] T. C. Weinacht, J. L. White, P. H. Bucksbaum: *Toward strong field mode-selective chemistry*, Journal of Physical Chemistry A **103**, 10166 (1999)