

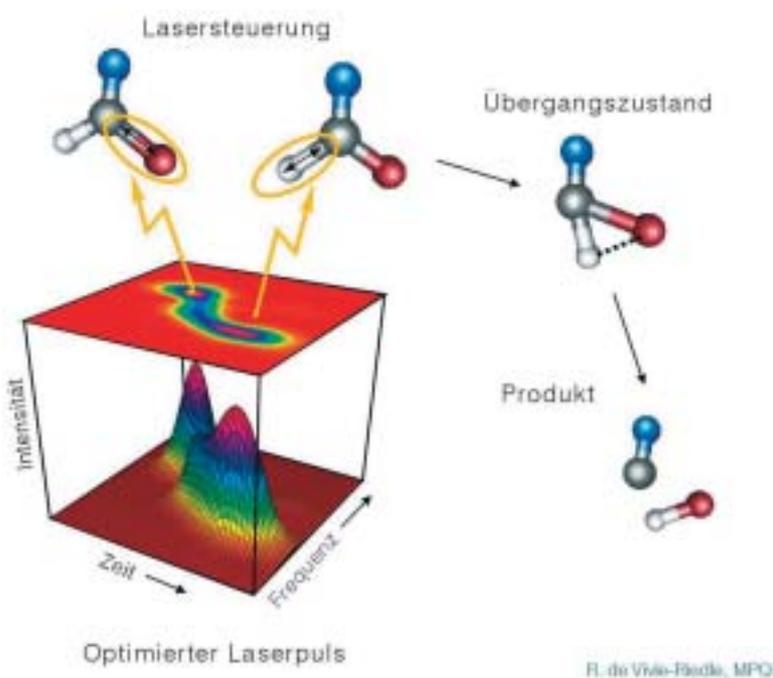
Physikalische Chemie 2002

Chemische Reaktionen lassen sich mit Laserlicht nicht nur beobachten. Inzwischen gibt es Konzepte, mit Femtosekundenlaserpulsen Moleküle auf einem bestimmten Reaktionspfad zu zwingen. Elektrochemische Methoden haben durch Elektroden im Nanometermaßstab einen Schub erhalten: Messungen an schwer zugänglichen Messorten sind nun möglich. Ideale Modellsysteme für die Nanowissenschaften sind Cluster auf Oberflächen. Heute gelingt es, sie mit der Präzision eines einzelnen Atoms zu manipulieren und zu studieren.

Abb. 1.
Kontrolle einer chemischen Reaktion mit optimierten Laserfeldern. Einzelne Schwingungen im Molekül werden selektiv und kohärent angeregt und das System wird über einen Übergangszustand, in dem neue Bindungen geformt und bestehende gebrochen werden, zu dem gewünschten Produktkanal gesteuert.

Kohärente Kontrolle chemischer Reaktionen

◆ Molekulare Prozesse bilden die mikroskopische Grundlage vieler chemischer, physikalischer und biologischer Abläufe. Bindungsbruch, -neubildung und Isomerisierungen sind oft schnell ablaufende Primärprozesse für weiterführende Reaktionen. Im Fall barriereloser Reaktionen kann die Bewegung auf der Zeitskala molekularer Schwingungen, im Femtosekundenbereich, ablaufen. Um diese Prozesse zu beobachten und zu manipulieren, sind ultrakurze Laserpulse ein ideales Werkzeug. Wie mit einer Filmkamera, die sehr kurze Belichtungszeiten ermöglicht, lassen sich die Bewegungen der einzelnen Atome in einem Molekül aufzeichnen. Die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet, die unter dem Begriff Femtochemie zusammengefasst sind, erstrecken sich inzwischen von isolierten Prototypsystemen bis hin zu biologisch relevanten Molekülkomplexen. Für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Femtochemie erhielt Ahmed H. Zewail 1999 den Nobelpreis.



Das Bestreben, über die reine Beobachtung hinaus molekulare Bewegungen und chemische Reaktionen mit Laserlicht zu manipulieren, führte zu der Idee der kohärenten Kontrolle. Ihr Ursprung lag in dem Wunsch, chemische Reaktionen mit Hilfe von Laserlicht zu kontrollieren und vor allem Reaktionen, die sich verzweigen, eindeutig und effizient zu führen. Die Synergie zwischen Theorie und Experiment war und ist

für die Entwicklung dieses Gebietes maßgebend. Der Einsatz strikter Methoden der Kontrolltheorie, sowie die Verfügbarkeit kohärenter Lichtquellen führten zu erfolgreichen Kontrollkonzepten.¹⁻⁴⁾

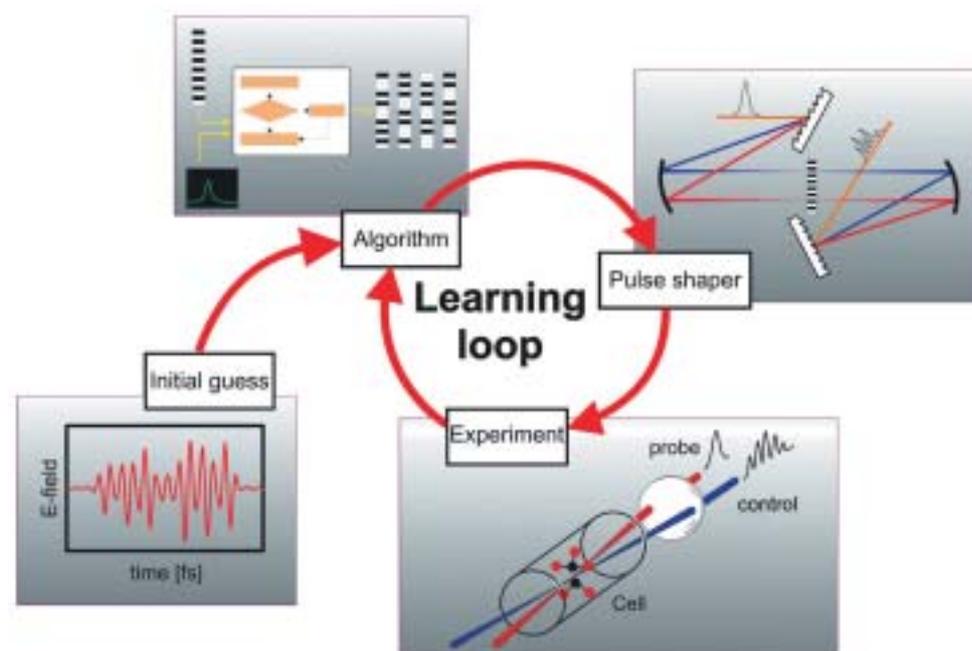
Ein leistungsfähiges Werkzeug für die Quantenkontrolle ist das adaptive Formen von Femtosekundenlaserpulsen. Hierbei ist es möglich Femtosekundenlaserpulse so zu formen, dass sie die Abläufe in mole-

kularen Systemen steuern. So ist es vorstellbar, dass eine bestimmte Pulsfolge ein Molekül selektiv anregt und es auf einen bestimmten Reaktionspfad zwingt (Abbildung 1). Unabhängig vom jeweiligen Kontrollansatz ist das grundlegende Prinzip die Manipulation von konstruktiver und destruktiver quantenmechanischer Interferenz, die zur Verstärkung oder Auslöschung bestimmter Reaktionspfade im Molekül führt. Für eine effiziente Kontrolle muss das wechselwirkende Laserfeld auf die spezifischen Eigenschaften des Moleküls und dessen Zeitverhalten reagieren können, was strukturierte, komplexe elektrische Felder voraussetzt. Im Fall der adaptiven Kontrolle wechselwirkt das optimierte Laserfeld mit der Kohärenz des Systems und überführt den Anfangszustand über eine kohärente Brücke in den Zielzustand. Die gesuchten Laserfelder werden sowohl in der Theorie als auch im Experiment in einem iterativen Prozess erzeugt. Die Idee der optimalen Kontrolle^{2,4)} wie der Weg zur experimentellen Realisierung wurden theoretisch vorgeschlagen und konzipiert.⁶⁾

„Optimal Control“-Theorie als Grundlage

◆ Die theoretischen Methoden basieren auf den Konzepten molekularer Quantendynamik und der „Optimal Control“-Theorie. Das gesuchte Laserfeld wird mit Hilfe eines Funktionals, bestehend aus dem Kontrollziel, der Schrödingergleichung für das molekulare System und dem Laserfeld über Variationsrechnung ermittelt.⁷⁾ Seine Wirkungsweise und Effizienz wurde anhand vieler Modellbeispiele und -reaktionen⁸⁾ demonstriert.

Die aktuelle Forschung befasst sich mit grundsätzlichen Fragen der Kontrolltheorie wie allgemeinen Kriterien und Aussagen zur Kontrollierbarkeit von Quantensystemen, mit der Suche nach konstruktiven Kontrollalgorithmen sowie der vollständig quantenmechanische Beschreibung der Molekül-Laser-



Wechselwirkung. Diese Themen sind relevant für alle Kontrollanwendungen, unabhängig davon, welchen Bereichen sie zuzuordnen sind.

Ein Schwerpunkt der theoretischen Arbeiten zur kohärenten Kontrolle chemischer Reaktionen liegt in der Entwicklung effizienter Algorithmen mit hohen Quantenausbeuten für komplexe molekulare Prozesse und in der Vorhersage experimentell realisierbarer Pulse. Eine gefensterte Fouriertransformation analysiert die Frequenz über Zeitstruktur des optimierten Laserfeldes, aus der sich der jeweils zu Grunde liegende Reaktionsmechanismus herausarbeiten lässt. Um die theoretischen und experimentellen Ansätze zusammenzuführen und zu überprüfen wurde als Bindeglied die optimierte Maskenstruktur vorgeschlagen⁹⁾ und verwendet. Sie ist das Abbild des modulierten elektrischen Feldes, mit deren Hilfe der Puls im Modulator geformt wird, und damit ein direktes Maß für die Komplexität der berechneten Laserfelder.

Adaptive Femtosekunden-Laserkontrolle

◆ Konzept und Strategie der optimalen Kontrolle mit modulierten Femtosekundenlaserfeldern wurden

theoretisch entwickelt und ihre effiziente Wirkungsweise demonstriert. Im Fall großer Moleküle stößt eine genaue theoretische Beschreibung an ihre Grenzen, da es oft bereits zu schwierig ist, den Hamiltonoperator zu formulieren. Als Alternative schlugen Judson und Rabitz⁶⁾ vor, das Problem experimentell zu lösen. Im Experiment wird das Laserfeld als selbstlernende Schleife optimiert (Abbildung 2). Die Schleife verbindet einen Femtosekunden-Pulsformer, einen Optimierungsalgorithmus und ein experimentelles Rückkopplungssignal. Die Moleküle kennen ihren eigenen Hamiltonoperator, d.h. ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind zugänglich. Sie übernehmen selbst die Funktion der Schrödingergleichung. Der Femtosekundenlaserimpuls wird durch eine Fouriertransformation von der Zeit- in den Frequenzbereich moduliert. Phase und Amplitude der einzelnen Frequenzkomponenten des spektral breitbandigen Impulses werden durch eine Flüssigkristallmaske beeinflusst. Die Maske besteht aus diskreten Pixeln, die einzeln über den Rechner angesprochen werden können. Nach der Modulation des Pulsspektrums findet eine Rücktransformation in die Zeit statt. Die Spannungswerte, die an den einzelnen Pixeln der Flüssig-

Abb. 2. Ein mit einem Pulsmodulator geformter Femtosekundenlaserpuls steuert das Molekül in den gewünschten Zielzustand. Um die gewählte chemische Bindung zu brechen, wird das vorgegebene Anfangsfeld iterativ in einer selbstlernenden Schleife optimiert.

kristallmaske anliegen, dienen als „Kontrollknöpfe“, mit denen der Optimierungsalgorithmus arbeitet, um eine bestimmte Reaktion optimal zu steuern. Die Optimierungsprozedur gehört zur Klasse der evolutionären Algorithmen, denen das Prinzip des „Survival of the fittest“ zu Grunde liegt. Der Vorteil dieser Algorithmen liegt darin, dass sie im Gegensatz zu deterministischen Optimierungsstrategien den zu optimierenden Phasenraum global durchsuchen und damit das globale Optimum besser finden.

Experimente mit Rückkopplungsschleife zur adaptiven Kontrolle

◆ Die ersten adaptiven Kontrollexperimente für chemische Reaktionen komplexer Moleküle wie Eisenpentacarbonyl gelangen in der Gasphase. Das Kontrollziel, Bruch zweier unterschiedlicher Bindungen, wurde über die Reaktionsprodukte definiert. Die Ausbeute der Reaktionsprodukte konnte gezielt durch die Pulsstruktur beeinflusst und optimiert werden¹⁰⁾ ohne Vorkenntnisse über das molekulare System. Allerdings konnten aus der resultierenden Pulsstruktur zunächst keine Rückschlüsse über den Kontrollmechanismus gewonnen werden.

Dies gelang für Experimente an kleinen Prototypsystemen.^{11,12)} Auch hier wurden die Lösungen von dem Algorithmus ohne Vorkenntnisse über das System gefunden. Un-

terschiedliche Strategien zur Parameterisierung der modulierten Pulse, das bedeutet gezielte Einschränkung des zu optimierenden Phasenraums, wurden erarbeitet. Mit diesem Ansatz ist es jetzt möglich, experimentell grundlegende molekulare Kontrollmechanismen herauszuarbeiten. Im Fall kleiner Alkalisysteme konnten die Vibrationsdynamik im elektronischen Grund- und angeregten Zustand kontrolliert und verschiedene Kontrollmechanismen mit dem selbstlernenden Aufbau herausgearbeitet werden. Die Dynamik ließ sich über eine Sequenz zeitlich äquidistanter Pulse steuern (Impulsive Raman Streuung), die mit der Schwingungsdynamik des Moleküls synchronisiert war. Der Einfluss phasengekoppelter Doppelpulse, die ein klassisches Kontrollschema nach Tannor und Rice⁴⁾ bilden, wurde untersucht.

Weitere Experimente gelangen mit starken optimierten Laserfeldern.¹³⁾ Hier konnte erstmals am Beispiel der Systeme Aceton, Trifluoracetone und Acetophenon der selektive Bindungsbruch und die Neuordnung chemischer Bindungen in der Größenordnung von 100 Kilokalorien pro Mol erzielt werden. Die Kontrolle mit starken Lichtfeldern läuft hauptsächlich über den dynamischen Starkshift ab, wodurch angeregte Zustände in Resonanz und damit zur Wechselwirkung und Reaktion gebracht werden können.

Erste Kontrollszenarien gelangen auch in flüssiger Phase, trotz der Erschwernis durch kurze Phasenrelaxationszeiten. Kontrollierte Raman-Anregung bestimmter molekularer Schwingungen¹⁴⁾ wurde in flüssiger Phase nachgewiesen. Die selektive Kontrolle einer Mischung verschiedener Moleküle gelang an Farbstoffmolekülen in Lösung.¹⁵⁾ Unterschiedliche Kontrollansätze wurden getestet, aber nur der Optimal-Control-Ansatz generierte genügend komplexe Laserfelder für eine chemisch selektive Anregung.

Ein weiterer Durchbruch gelang mit der erstmaligen Kontrolle einer ultraschnellen biologischen Funktion, des Lichtsammelkomplexes.

Dieser ist der erste Schritt in der bakteriellen Photosynthese.¹⁶⁾ In Lichtsammelkomplexen absorbieren spezialisierte Moleküle die verschiedenen Farben des Spektrums und transferieren sie zu einem gemeinsamen Ziel. Ein Teil der absorbierten Energie fließt allerdings in Verlustkanäle und ist für die Photosynthese verloren. Die Aufspaltung des Energieflusses wurde kontrolliert, und so konnte nachgewiesen werden, dass auch in biologischen Molekülkomplexen, die sich aus Zehntausenden einzelnen Atomen zusammensetzen, Quantenphänomene eine Rolle spielen. Denn nicht nur die Amplitude, sondern auch die Phase des Lichtfeldes ist entscheidend für den Kontrolleffekt.

Die Parameterisierung der zu optimierenden Laserfelder führte zu einer ersten Analyse des Kontrollpulses. Dessen spezielle Form ist wie ein Fingerabdruck des Moleküls und enthält viele versteckte Informationen über das System.

Zukünftige Herausforderungen

◆ Als ein neues Kontrollziel chemischer Reaktionen wurde die Trennung von Enantiomeren vorgeschlagen und theoretisch untersucht.^{17,18)} Das Konzept beruht auf der laser-gesteuerten Destillation eines Enantiomers ausgehend von einem Racemat. Die Aufgaben umfassen die Anwendung und Erweiterung der optimalen kohärenten Kontrolle zur Aufklärung mikroskopischer Reaktionsmechanismen und die selektive Produktbildung in biologischen Systemen.

Da der Ansatz der optimalen Kontrolle universal ist, wird er auf andere Forschungsgebiete erweitert werden. Dazu gehören das Kühlen interner molekularer Freiheitsgrade durch Laserlicht sowie die Informationsverarbeitung in Molekülen. Erste interessante Vorschläge gibt es bereits für die Manipulation von Bose-Einstein-Kondensaten^{19,20)} sowie für den molekularen Quantencomputer,²¹⁾ bei dem sich die logischen Operationen mit geformten Femtosekundenlaserpulsen realisieren las-



Regina de Vivie-Riedle,

Jahrgang 1958 studierte Chemie in Bonn und promovierte dort 1987 in theoretischer Chemie. Sie arbeitete als Postdoktorandin

am MPI für Quantenoptik, Garching, und am JILA, Boulder, USA. 1997 habilitierte sie sich an der FU Berlin. Von 1997 bis 2002 hatte sie eine befristete C3-Position am MPI für Quantenoptik, seit 2002 lehrt sie an der LMU München. Ihre Forschungsgebiete umfassen kohärente Kontrolle, Reaktionsdynamik, molekulare Quantencomputer und kalte Moleküle.

sen. Darüber hinaus kann die Kontrollierbarkeit schneller Reaktionen eingesetzt werden, um ultraschnelle molekulare Schalter zu bauen und damit Datenspeicherung und –transfer intelligent zu optimieren.

Regina de Vivie-Riedle
MPI für Quantenoptik, Garching
rdv@mpq.mpg.de

- 1) S. A. Rice, M. Thao, Optical control of Molecular Dynamics, Wiley, New York, 2000.
- 2) H. Rabitz et al., Science 2000, 288, 824.
- 3) M. Shapiro, P. Brumer, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. 2000, 42, 287.
- 4) D. J. Tannor, S. A. Rice, J. Chem. Phys. 1985, 83, 5013.
- 5) T. Brixner et al., Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. 2001, 46, 1.
- 6) R. S. Judson and H. Rabitz, Phys. Rev. Lett. 1992, 68, 1500.
- 7) W. Zhu, J. Botina, and H. Rabitz, J. Chem. Phys. 1998, 108, 1953.
- 8) Chem. Phys. Special Issue on „Laser Control of Quantum Dynamics“, Hrsg. von R. de Vivie-Riedle, H. Rabitz, K.-L. Kompa, 2001, Vol. 267.
- 9) T. Hornung et al., Phys. Rev. A 2002, 65, 021403 (R).
- 10) A. Assion et al., Science 1998, 282, 919.
- 11) T. Hornung, R. Meier, M. Motzkus, Chem. Phys. Lett. 2000, 326, 445.
- 12) A. Bartelt et al. in: „Femtochemistry and Femtobiology“, Hrsg. von A. Douhal, J. Santamaria, World Scientific Singapore, 2002, Seite 481.
- 13) R. Levis et al., Science 2001, 292, 709.
- 14) T. C. Weinacht et al., Chem. Phys. Lett. 2001, 344, 333; B. J. Pearson et al. in: „Femtochemistry and Femtobiology“, hrsg. von A. Douhal, J. Santamaria, World Scientific Singapore, 2002, Seite 399.
- 15) T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, G. Gerber, Nature 2001, 414, 57
- 16) J. Herek et al. Nature 2002, 417, 533
- 17) M. Shapiro et al. Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 1669
- 18) K. Hoki, D. Kröner, J. Manz, Chem. Phys. 2001, 267, 59.
- 19) S. E. Sklarz, David J. Tannor, Phys. Rev. A, arXiv: cond-mat/0209195 v1.; S. E. Sklarz et al., Phys. Rev. A, arXiv: physics/0209071 v1.
- 20) T. Hornung, Phys. Rev. A 2002, 66, 043607.
- 21) C. Tesch, R. de Vivie-Riedle, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 157901.

Mikroelektrochemie

◆ Die Anwendung elektrochemischer Methoden in der Sensorik, der medizinischen und biochemischen Analytik und den Materialwissenschaften erhält durch Systeme mit Abmessungen im Nanometerbereich einen neuen Schub. Allein in den Jahren 2001 und 2002 erschienen zu dem Thema mehr als 1000 Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften. Diese Breite zwingt dazu, sich hier auf einige wichtige Entwicklungen zu beschränken.

Die besonderen Anwendungsmöglichkeiten kleiner Elektroden ergeben sich aus dem Zugang zu bisher unzugänglichen Messorten durch immer kleinere Abmessungen und durch den von sphärischer Diffusion dominierten Massentransport. Häufig sind diese Bedingungen bei Elektroden mit Durchmessern kleiner als 30 µm erfüllt. Die sphärische Diffusion führt dazu, dass sich schnell stationäre Ströme bei hohen Stromdichten in ruhenden Lösungen einstellen und das Signal gegenüber variierenden Konvektionsverhältnissen unempfindlich wird.

Bisher ist allerdings experimentell nicht gesichert, ob sich bei weiterer Verkleinerung der Elektroden

die genannten Effekte nur verstärken oder ob auch neue Erscheinungen auftreten. Letzteres ist dann zu erwarten, wenn die Elektrodengröße und damit zusammenhängend die Diffusionsschicht kleiner werden als die diffuse elektrochemische Doppelschicht.

Methodische Entwicklungen

◆ Die Betonung des Begriffs Nanoelektrode entspringt sicher der Schwierigkeit, solche Elektroden reproduzierbar herzustellen. Gerade hier gibt es Durchbrüche. Neben den länger verfolgten Strategien, verjüngte Drähte oder Fasern mit einer Isolation zu versehen, erlauben inzwischen lasergeheizte Kapillarzylindergeräte, geschmolzene Edelmetalldrähte mit erweichtem Quarz oder Glas auf Durchmesser von wenigen Nanometern auszuziehen.¹⁾

Die elektrochemische Rastermikroskopie (SECM, Scanning Electrochemical Microscopy) erfreut sich ungebrochener Aufmerksamkeit. Richtungsweisende Arbeiten und der Stand, der in den letzten zehn Jahren erreicht wurde, sind in einem Buch zusammengefasst.²⁾ Mit kommerziell verfügbaren Geräten findet die Methode zunehmend Anwendungsfelder außerhalb der Grundlagenforschung. Insbesondere in der Bioanalytik, für materialwissen-

Abb. 1.
Links: Integrierte AFM-SECM Spitze mit 850 nm Elektrode und remodeliertem Dorn (350 nm); rechts: Simultane Abbildung einer GaAs-Probe mit 14 µm breiten Au-Streifen mit Abstand 10 µm, oben: AFM-Topographie, unten: elektrochemische Aktivität. (C. Kranz, B. Mizai-koff Georgia Tech, Atlanta, und A. Lugstein, E. Bertagnolli, TU Wien, 2002)

