

## Chemie am Unschärfelimit\*\*

Ahmed H. Zewail\*

Am zeitlichen Limit für chemische (und biologische) Prozesse ist die Femtochemie-Zeitauflösung für die Beobachtung der Dynamik atomarer Vorgänge von fundamentaler Bedeutung. Mag auch die Unschärferelation der Quantenmechanik dazu Anlass gegeben haben, dieses Paradigma anzuzweifeln: Mit dem leistungsfähigen Konzept der Kohärenz der gekoppelten Unschärfen wurden neue Limits der räumlichen und zeitlichen Auflösung zugänglich. Die Anwendungsmöglichkeiten, die sich in diesen nun analysierbaren Bereichen der Dynamik ergeben, sind vielfältig und umfassen alle Gebiete der Molekülwissenschaften. Das Ziel dieses Essays ist es – mit dem Fokus auf der Welt der Moleküle, ob einfach oder komplex –, die Konzepte vorzustellen und die neuen Erkenntnisse zu diskutieren, die sich am Unschärfelimit für die Dynamik auf der atomaren Skala ergeben.

Das Wissen unterliegt in unserem Universum manchmal Unschärfen. In unserem täglichen Leben sind uns die klassische Mechanik und ihre Anwendung zur Beschreibung *makroskopischer* Systeme vertraut – der Bewegung von Objekten mit genauer Kenntnis davon, wo sich das Objekt befindet (Ort,  $x$ ) und wohin es sich bewegt (Impuls  $p$  oder Geschwindigkeit  $v$ ). Im Unterschied dazu können wir in der *mikroskopischen* Welt, für die die Gesetze der Quantenmechanik gelten,<sup>[2]</sup> Ort und Impuls nicht gleichzeitig mit der gleichen Genauigkeit bestimmen. Solche Quanteneffekte hinterlassen ihre Spuren auch bei Phänomenen, die im ganz Großen, in der Kosmologie, auftreten. Mechaniker beider Welten, der klassischen wie der gequandelten, behelfen sich damit, dass sie zwei der leistungsfähigsten und am schwersten zu begreifenden Konzepte akzeptieren: die Unschärferelation und den Welle-Teilchen-Dualismus der Materie. Teilchen, selbst Moleküle, können sich wie Wellen verhalten. Die

Dualität gilt gleichermaßen für das Licht: Wellen können sich wie Teilchen verhalten.

Im 19. Jahrhundert zeigte Maxwell, dass Licht elektromagnetische Wellen sind (1864). Einstein dagegen beschrieb das Licht als teilchenähnlich (1905), mit einem von G. N. Lewis "Photon" genannten Energiequant. (Die Vorstellung von der Quantelung hat ihren Ursprung in den frühen Arbeiten (1900) von Planck, der die Energie  $E$  mit der Frequenz  $\nu$  einer Strahlung über die Beziehung  $E = h\nu$  verküpfte, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist.) Die Verbindung zur Dualität der Materie gelang de Broglie in einer brillanten Analogie (1924), in der er den Wellencharakter von Teilchen erkannte. Die Wellenlänge ergibt sich danach einfach aus Gleichung (1).

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = h/p \quad (1)$$

Deutlicher wird die Komplementarität der beiden Beschreibungen durch Einführung des Kohärenzkonzepts. Wie Young vor zwei Jahrhunderten (1801) in seinen Experimenten zeigte, bei denen Licht, das sich hinter einem Doppelspalt ausbreitete, zu Streifen auf einem Schirm führte, können zwei oder mehr Wellen durch kohärentes Addieren ihrer Amplituden ein Interferenzmuster bilden. Diese Überlagerung (Superposition) führt zu einer im Raum ( $\Delta x$ ) lokalisierten Wellenschar. Für alle Wellen genügt die Schar im Allgemeinen der Beziehung  $\Delta x \Delta k \approx 1$ , wobei  $k$  die resultierende Wellenzahl ist. Mit dem Dualitätsausdruck [Gl. (1)] ergibt sich daraus  $\Delta x \Delta p = \hbar$ . Für Lichtwellen wird dieses Verhalten, das man auch bei Elektronen beobachtet hat, in der populärwissenschaftlichen Literatur ausführlich diskutiert. Es verkörpert viele abstrakte Konzepte aus der mikroskopischen Welt (wie die Superposition von Wellen, die Frage nach Teilchen- und/oder Wellenverhalten, Quantenmessungen, die Quantenelektrodynamik und die Unschärferelation) sowie aus der Verbindung zu makroskopischen Systemen – Stichwort Schrödingers Katze.

Für die Materie können Superpositionen analog denen von Lichtwellen aus den Materiewellenfunktionen gebildet werden. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (1926) führt zu Wellenfunktionen und deren bezüglich der Position,  $x$ , räumlich diffusen Wahrscheinlichkeitsverteilungen. Werden aber diese Wellen kohärent mit wohldefinierter Phase addiert, so geschieht etwas Bemerkenswertes: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird räumlich *lokalisiert*. Schrödinger zeigte dies

[\*] Prof. A. H. Zewail  
Arthur Amos Noyes Laboratory of Chemical Physics  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
Fax: (+1) 626-792-8456  
E-mail: zewail@caltech.edu

[\*\*] Dieser Essay ist eine erweiterte Version eines kürzlich in der neuen Rubrik Concepts von *Nature* veröffentlichten Beitrags.<sup>[1]</sup> Auf Anregung der Redaktion der *Angewandten Chemie* liegt hier der Schwerpunkt auf der Chemie, und es werden die für das Verständnis der Moleküldynamik wichtigen Zusammenhänge zwischen Theorie und Experiment herausgestellt.

1926 anhand der Quantenzustände eines harmonischen Oszillators. Das resultierende Wellenpaket mit seiner De-Broglie-Wellenlänge hat das für ein klassisches Teilchen wesentliche Merkmal: eine Trajektorie in Raum und Zeit mit wohldefinierter (Gruppen-)geschwindigkeit und -position – eine klassische sich bewegende Murmel, aber bei atomarer Auflösung! Für ein freies Teilchen ( $E=p^2/2m$ ) ist die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets ( $dE/dp$ ) einfach  $v$ , die klassische Geschwindigkeit.

Die Zuordnung eines Wellencharakters zu einer Teilchenbewegung durch die De-Broglie-Beziehung, die, wie aus Obigem folgt, zu  $\Delta p = \hbar \Delta k$  führt, ist vollständig in Einklang mit der Mechanik von Heisenberg (1925), die für sämtliche Quantensysteme die Unschärfe von Messungen festlegt – eine Ungenauigkeit in der Position (mit einer Standardabweichung  $\sigma_x \equiv \Delta x$ ) und eine im Impuls (mit einer Standardabweichung  $\sigma_p \equiv \Delta p$ ), die über  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$  verknüpft sind. Bei Erfüllung der Gleichheitsbeziehung bezeichnet man das Wellenpaket als unschärfe- oder transformationslimitiert. In ähnlicher Weise – und dies ist der springende Punkt – gibt es eine Unschärfe in der Energie, wenn diese über eine endliche Zeitspanne hinweg gemessen wird ( $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$ ). Mit der Femtosekunden-Zeitauflösung ist es möglich, das Experiment so zu steuern, dass die Bedingungen ( $\Delta x/x < 1$  und  $(\Delta p/p) < 1$ ) gelten. Der Schlüssel dazu ist die kohärente Superposition und die Untersuchung des kohärenten Zustands (des Wellenpakets) in Übereinstimmung mit diesen gekoppelten Unschärfen (Abbildung 1).

Dynamische Prozesse in der Chemie und in der Biologie sind Bewegungen der Atome während einer chemischen/biologischen Umwandlung. Die Geschwindigkeit der Atombewegung beträgt etwa  $1 \text{ km s}^{-1}$ ; zur Verfolgung dynamischer

Prozesse auf einer Strecke von  $1 \text{ \AA}$  benötigt man daher eine Zeitspanne von etwa 100 fs. Die reinen Atombewegungen während einer Reaktion und des Durchlaufens der Übergangszustände – der Konfigurationen zwischen Reaktanten und Produkten – können nicht ohne räumliche und zeitliche Auflösung auf der Femtosekunden-Zeitskala verfolgt werden. Daher können wir nur auf dieser Zeitskala die fundamentalen Prozesse Bindungsbruch und Bindungsbildung direkt beobachten. Hierin besteht die zentrale Aufgabe der Femtochemie.<sup>[3]</sup>

Wenn die Konzepte so klar sind, wie entwickelte sich dann die Auffassung, die Quantunschärfe könne die Bedeutung der Femtosekunden-Auflösung einschränken? Zwei Argumentationslinien beherrschten das Denken.

Die eine hängt mit der Unschärferelation  $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$  zusammen: Auf der Femtosekunden-Zeitskala ist die Energieunschärfe „riesig“ und wird angesichts der Messstandards hochauflösender Spektroskopien in der Energiedomäne als schlecht angesehen. Ein 50-fs-Puls (volle Halböhnenbreite) beispielsweise hat eine Energiebreite  $\Delta E$  von  $294 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sigma_i = 21.2 \text{ fs}$ ,  $\sigma_E = 125 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sigma_E \sigma_i = \hbar/2$ ). Es hat also den Anschein, als würden wir die gequantelten Schwingungs-Rotations-Zustände von Molekülen durch Femtosekunden-Anregung oder durch Femtosekunden-Abtasten „ruinieren“! Die zweite basiert auf der Verbreiterung (dem Spreading) des lokalisierten Wellenpakets in mikroskopischen Systemen, von der man annahm, dass sie infolge intra- und intermolekularer Wechselwirkungen ausgeprägt ist.

Auf der Grundlage dieser beiden Argumente wurden Vorhersagen gemacht, dass eine Femtosekunden-Auflösung für Untersuchungen an chemischen und biologischen Systemen nur von begrenztem Nutzen sein würde. Hätte man die Energiezustände inkohärent erzeugt, so hätten die Argumente tatsächlich gegriﬀen – aber offensichtlich haben sie das nicht. Im Energiebereich der Wellenpakete ergibt sich aufgrund der Dispersion in der Zeitdomäne eine Dephasierungs- oder Spreading-Zeit, die länger ist als die charakteristische Zeit der Kernbewegungen – einmal mehr erweist sich die Unschärfe als günstig für uns!

Ein Gauß-Wellenpaket aus freien Teilchen mit dem Minimalwert des Unschärfeprodukts,  $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ , weist auch eine Gauß-Verteilung des Impulses auf, womit sich der Beitrag der Impulsunschärfe zur Verbreiterung des sich fortpflanzenden Wellenpakets einfach ausdrücken lässt. Gleichung (2) gibt

$$t_s = \Delta x(0)/\Delta v = 2m\Delta x^2(0)/\hbar \quad (2)$$

uns ein Gefühl für die Zeit, die für eine merkliche Verbreiterung (um  $\sqrt{2}$  oder ca. 40%) benötigt wird ( $t=0$  ist der Zeitpunkt der minimalen Unschärfe,  $m$  ist die Masse und  $\Delta v = \Delta p/m$ ). Wenn ein Wellenpaket aus freien Teilchen durch einen ultrakurzen Lichtpuls so ausgelöst wird, dass es den Minimalwert des  $\Delta x \Delta p$ -Unschärfeprodukts annimmt, lässt sich der Zusammenhang zwischen der Pulsdauer und der räumlichen Breite des Wellenpakets berechnen. Dieser stellt sich als recht einfach heraus:  $\Delta x = \langle v \rangle \Delta t$ .

Die Größe von  $\hbar$ ,  $2.1091453 \times 10^{-34} \text{ Js}$ , bedeutet, dass die wegen der Unschärferelation geforderte Verschwommenheit auf den normalen makroskopischen Längen- und Impulsska-

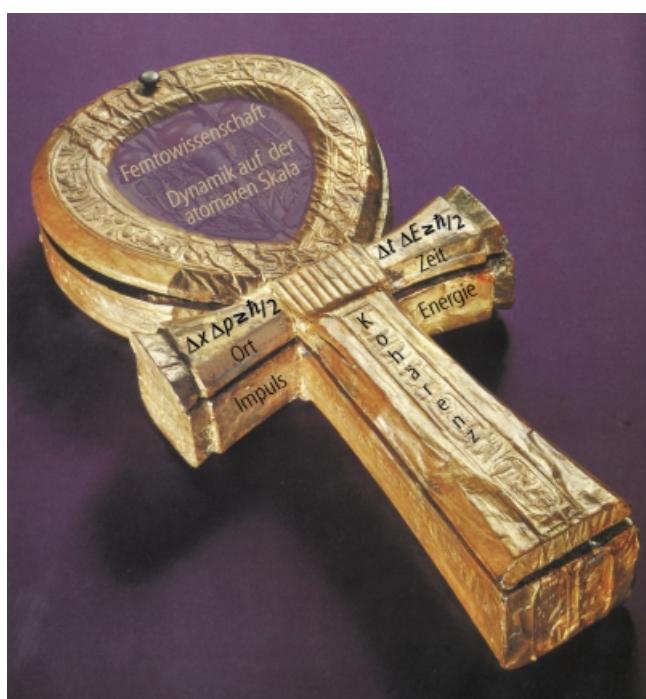


Abbildung 1. Das „Ankh“, das Symbol des ewigen Lebens in der altägyptischen Religion, trägt hier die Codes – Kohärenz und gekoppelte Unschärfen –, die die Rätsel der Zusammenhänge zwischen der Unschärfe der Quantenmechanik und der Femtowissenschaften entschlüsseln.

len nicht wahrnehmbar ist, auf der atomaren Skala aber bedeutend wird. Wird zum Beispiel der ursprüngliche Ort eines stationären, 200 g schweren Apfels mit der Genauigkeit eines Bruchteils der Wellenlänge von sichtbarem Licht angegeben, sagen wir  $\Delta x = 10 \text{ nm}$ , dann wird die Ortsunschärfe des Apfels erst nach  $4 \times 10^{17} \text{ s}$  oder 12 Milliarden Jahren, d.h. dem Alter des Weltalls, um etwa 40% zugenommen haben. Bei einem Elektron dagegen, mit einer um 29 Größenordnungen kleineren Masse, wäre bei einer auf  $1 \text{ \AA}$  genau vorgenommenen Lokalisierung bereits nach 0.2 fs die Ortsunschärfe 40%. Des Weiteren lässt sich folgern, dass die größere Masse von Atomkernen zu Wellenpaketen führt, die sich um Größenordnungen langsamer verbreitern als Elektronen-Wellenpakete – und in der Tat ist hier die Verbreiterung auf der Femtosekunden-Zeitskala unbedeutend.

Wir sollten uns die Konsequenzen vergegenwärtigen, die sich aus unseren beiden Unschärferelationen ergeben: Über ein kleines  $\Delta t$  führt der Weg zu kleinem  $\Delta x$  und damit zu *Lokalisierung!* Was man sich außerdem merken sollte, ist das Verhältnis von  $\Delta E$  zu Bindungsenergien – für einen 50-fs-Puls beträgt  $\Delta E$  etwa  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , was nur ein Bruchteil typischer Bindungsenergien von etwa  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$  ist.

Experimentell wurden die Dynamik von Molekülen auf der atomaren Skala und deren Reaktionen in allen stofflichen Phasen beobachtet und untersucht. Die analysierten Phänomene überstreichen die Bandbreite vom ganz Einfachen bis zum Hochkomplexen, von zweiatomigen Molekülen bis zu Proteinen und von der Gasphase zu kondensierten Medien. Die Physik lässt sich am Beispiel von Natriumiod (NaI) veranschaulichen (Abbildung 2). Im zweiatomigen NaI ändert sich der Charakter der chemischen Bindung (kovalent oder ionisch) mit der Zeit, bevor die Bindung schließlich unter Bildung der Atome Na und I bricht. Nach Übertragung eines Elektrons findet erneut Bindungsbildung statt.

In Experimenten am Caltech wurde beobachtet, dass das Wellenpaket periodisch oszilliert (Resonanzbewegung) und sich damit während des gesamten Reaktionsverlaufs teilchenartig verhält. Das Wellenpaket erwies sich als sehr robust, mit einer relativ kleinen Verbreiterung (Dephasierung). Das Moleküleensemble verhält sich synchron und bewegt sich wie ein Einzelmolekül. Theoretisch – durch Superposition der Wellenfunktionen mit passenden Phasen – lässt sich bestätigen, dass das anfängliche Wellenpaket hoch lokalisiert ist ( $<0.3 \text{ \AA}$ ) und über viele Gangperioden intakt bleibt. Die De-Broglie-Wellenlänge ist ebenfalls mit der Sub-Ångström-Lokalisierung vereinbar:  $\lambda \approx 0.1 \text{ \AA}$  (aus  $p = 8.1 \times 10^{-18} \text{ erg s cm}^{-1}$  bei  $E = 5300 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Art der Bewegung ist in Einklang mit dem oben angegebenen  $\Delta x/x$ -Kriterium mit einem Wert von ungefähr 0.1. Mit dem gleichen Konzept können Experimente in kondensierter Phase und in biologischen Systemen beschrieben werden, und in jeder stofflichen Phase sind kohärente Bewegungen beobachtet worden.

Warum ist die Kohärenz robust? Die Beobachtung von Bewegung in realen Systemen erfordert nicht nur die Bildung lokalisierter Wellenpakte in jedem einzelnen Molekül, sondern auch eine geringe Streuung in den Positionen der Wellenpakte, die sich in den typischerweise Millionen bis Milliarden von Molekülen bilden, an denen die Messung durchgeführt wird. Den Schlüssel zum Erreichen dieses

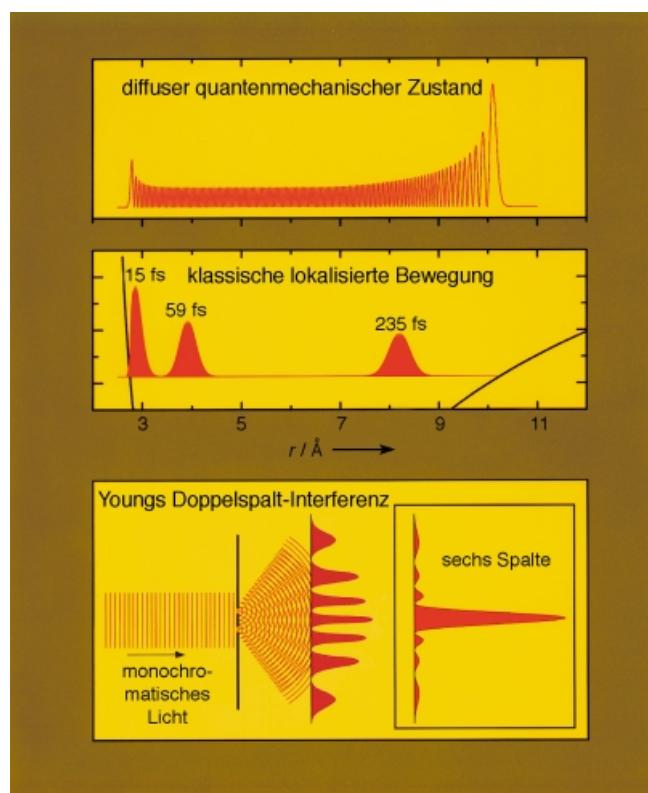


Abbildung 2. Vergleich von lokalisierter (Wellenpaket) und diffuser Repräsentation (Wellenfunktion) molekularer Systeme. Gezeigt sind die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen am NaI-System. Oben: Ortsdichtefunktion des stationären Zustands bei einer Energie von  $5300 \text{ cm}^{-1}$ . Mitte: Das bei etwa der gleichen Energie und im gleichen Potential gebildete Wellenpaket – kovalent unterhalb von  $r=3 \text{ \AA}$  und ionisch jenseits von  $r=9 \text{ \AA}$  (schwarze Kurven). Das Wellenpaket wurde durch einen 15-fs-Puls erzeugt, und seine Entwicklung mit der Zeit ist dargestellt; man beachte die Schmalheit des Wellenpaketes. Unten: Prinzip der Doppelspalt-Interferenz nach Young (1801) sowie das Resultat, das man mit sechs statt zwei Spalten bei gleichem Gesamtabstand erhält: je mehr Interferenzkanäle existieren, desto mehr Lokalisierung tritt auf.<sup>[6a]</sup>

Zustandess liefern die wohldefinierte Anfangsgleichgewichtskonfiguration der Moleküle vor der Anregung und das „augenblickliche“ Auslösen des Wellenpaketes durch den Femtosekundenblitz. Durch die räumliche Beschränkung des Anfangsgrundzustandes des Systems (typischerweise ca.  $0.05 \text{ \AA}$ ) ist gesichert, dass alle Moleküle, jedes mit seiner eigenen Kohärenz innerhalb der Zustände, die sein Wellenpaket bilden, ihre Bewegung in einem Bindungslängenbereich beginnen, der viel kleiner ist als der Bereich, den die eigentliche Bewegung ausfüllt (typischerweise  $5\text{--}10 \text{ \AA}$ ). Das Auslösen mit einem Femtosekundenblitz stellt sicher, dass dieser enge Bindungslängenbereich während des gesamten Präparationsprozesses erhalten bleibt. Sofern die molekularen und Ensemble-Kohärenzen nicht durch intra- und/oder intermolekulare Störungen zerstört werden, lässt sich daher die Bewegung des Ensembles durch eine Einzelmolekülulatraktorie beschreiben.

Auf der Welch-Konferenz von 1972 diskutierten Eugene Wigner und Edward Teller lebhaft über die Bedeutung des Unschärfeprinzip für die Picosekunden-Zeitauflösung. Wie wir allerdings gesehen haben, ist das Unschärfeprinzip überhaupt kein Paradoxon, auch nicht für die kürzere

Femtosekunden-Zeitskala und ganz sicher nicht für die Dynamik physikalischer, chemischer und biologischer Vorgänge. Die Kohärenz im Femtosekundenbereich, der Zeitskala für die Schwingungen einer Bindung, ist für die Bildung lokalisierter, molekularer Strukturen fern vom Gleichgewichtszustand wesentlich, die sich dann, in vollständigem Einklang mit der Unschärferelation, als Funktion der Zeit entwickeln. Bei solch ultrakurzen Zeitspannen zeigt sich uns durch die Macht der Kohärenz der klassische Charakter der Bewegung in Quantensystemen.

Die Bedeutung der Kohärenz wurde auch bei der Realisierung des Masers nicht richtig eingeschätzt. Charles Townes stieß bei dessen Verwirklichung auf Bedenken, die mit der Unschärferelation argumentierten: Es hieß, dass sich die Moleküle etwa eine zehntausendstel Sekunde im Hohlraumresonator des Masers befinden und dass es deswegen unmöglich ist, die Frequenz der Strahlung auf einen engen Bereich zu begrenzen. Die Kohärenz der Photonen bei der stimulierten Emission hat diese Bedenken wegewischt (siehe beispielsweise Lit. [4]).

Wenn wir die Grenze vom Femtosekunden- zum Attosekundenbereich überschreiten, müssen wir uns wieder die entscheidende Rolle der Kohärenz ins Gedächtnis rufen, ansonsten droht die Gefahr, dass die Anwendbarkeit der Attosekundenspektroskopie für die Untersuchung der Elektronendynamik wegen der (nun noch größeren) Energieunschärfe ebenso in Frage gestellt wird, wie dies für den Femtosekundenbereich anfänglich geschehen ist.

#### Forschen für die Zukunft

Mit dem, was jetzt an räumlicher und zeitlicher Auflösung möglich ist, werden derzeit aufregende Erkenntnisse über die Dynamik komplexer Molekülstrukturen gewonnen. Einer der wichtigsten Fortschritte in den letzten Jahren ist die Entwicklung ultraschneller Elektronen- und Röntgenbeugungsmethoden, mit denen sich die zeitliche Entwicklung der gesamten molekularen Struktur erfassen lässt. Dieser Ansatz wird zu einer Vielzahl von Anwendungen in der Chemie und in der Biologie führen, denn er eröffnet neue Perspektiven für die direkte Verknüpfung von Struktur und Funktion.

Am Caltech haben wir den Fokus auf die Entwicklung der ultraschnellen Elektronenbeugung (UED) gerichtet; für neuere Arbeiten sei auf Lit. [5], zit. Lit., verwiesen. Bei der UED wird ein Femtosekunden-Laserpuls zum Auslösen der Reaktion verwendet; während jedoch bei anderen ultraschnellen spektroskopischen Methoden das Fortschreiten der Reaktion mithilfe von Laserpulsen verfolgt wird, setzt man hier ultrakurze Elektronenpulse ein. Die aufgenommenen Beugungsmuster liefern dabei die Veränderung der Molekülstruktur in Echtzeit.

Für erfolgreiche UED-Untersuchungen musste eine Reihe von experimentellen Herausforderungen bewältigt werden: 1) die Bestimmung des Zeitnullpunkts der Reaktion, der Überlappungszeit zwischen

Pump- und Abtastpuls, zum zeitlichen Verfolgen der Umwandlung; dies ist keine triviale Aufgabe, da die Elektronen und Photonen unterschiedlich schnell sind und man *in situ* detektieren muss; 2) der geringe Elektronenfluss, der benötigt wird, um die raumladungsinduzierte Verbreiterung des Elektronenpulses mit der Zeit zu minimieren; 3) die geringe Streuung und Empfindlichkeit als Folge des Fehlens einer weitreichenden Ordnung (wie sie üblicherweise in Festkörpern auftritt) und der niedrigen Moleküldichte in Gasen.

Die UED wurde im vergangenen Jahrzehnt so weit entwickelt,<sup>[5]</sup> dass sie nun die direkte Abbildung kurzlebiger Molekülstrukturen, die im Verlauf einer Reaktion auftreten, ermöglicht; die Empfindlichkeit für chemische Veränderungen beträgt ungefähr 1% oder besser. Zwischen- und Produktstrukturen können in Echtzeit mit einer räumlichen und zeitlichen Auflösung von rund 0.01 Å bzw. 1 ps beobachtet werden; die Dauer der Elektronenpulse konnte bis auf 500 fs gesenkt werden. An einem cyclischen Kohlenwasserstoff (ohne Schweratome) konnte beispielsweise die elektrocyclische Ringöffnung nach Femtosekunden-Anregung direkt beobachtet werden.

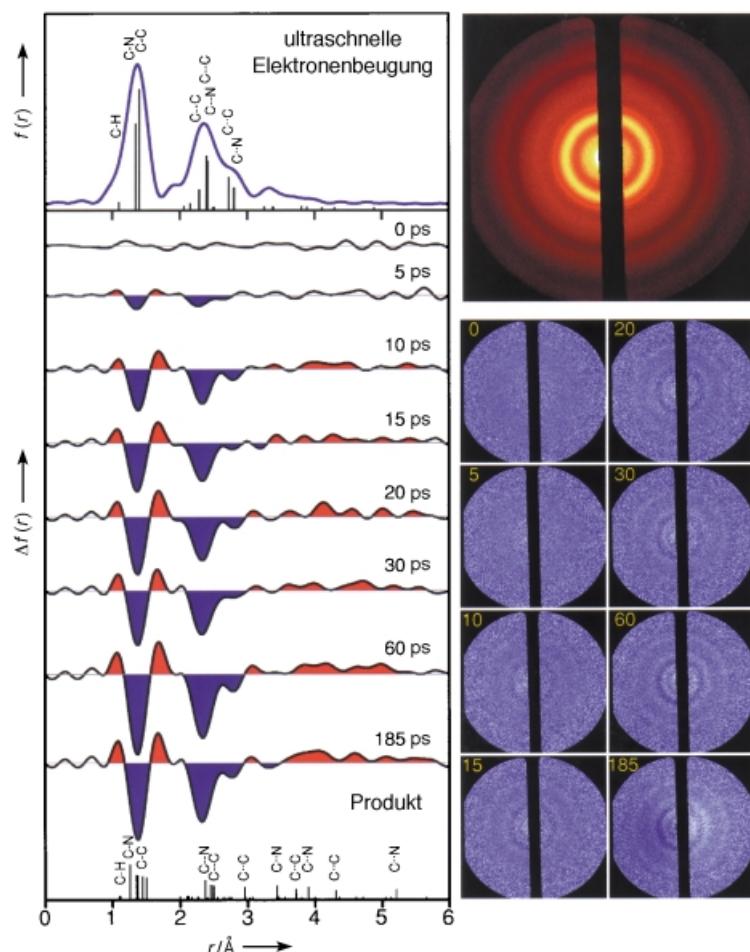


Abbildung 3. Ultraschnelle Elektronenbeugung am Beispiel von Pyridinringöffnungsprozessen.<sup>[6b]</sup> Die experimentell erhaltenen Bilder (rechts) liefern die zeitliche Änderung der Molekülstruktur und zeigen die Entwicklung während der Umwandlung. An der Änderung der radialen Verteilungsfunktion  $f(r)$  (links) lässt sich direkt das Verschwinden der „alten“ und die Bildung der „neuen“ Bindungen bei der strahlungsgenossenen Umwandlung ablesen. Viele andere Systeme sind mit UED auf ähnliche Weise untersucht worden.

Auf ähnliche Weise untersuchten wir die reaktive Zwischenstufe bei der Umwandlung von Ethan- in Ethylderivate, die Ligandendissoziation in Pentacarbonyleisen, die Valenzisomerisierung aromatischer Moleküle und Nichtgleichgewichtsstrukturen in energetisch hoch angeregten Schwingungszuständen. Als exemplarisch für diese Entwicklung sei das Studium von Ringöffnungsprozessen an isoliertem Pyridin genannt. Mit der UED-Technik können wir in Echtzeit das Verschwinden „alter“ und das Auftreten „neuer“ Bindungen beim Übergang der Molekülstruktur von der des Reaktanten zur Zwischenstufe und schließlich zu den Produkten beobachten (Abbildung 3). Mit den erreichten Fortschritten wurden neue Maßstäbe in der Detektionsempfindlichkeit, der Vielseitigkeit der Anwendung und der Auflösung gesetzt. Der theoretischen und experimentellen Weiterentwicklung der UED für die Anwendung in noch komplexeren Systemen ist, unter anderem, unsere derzeitige Forschungstätigkeit gewidmet.

Ein zweites, viel versprechendes Forschungsgebiet sind komplexe biologische Systeme – mit den neuen Limits für die zeitliche und räumliche Auflösung. Es wurden bereits wichtige Beiträge zur Femtobiologie geliefert: Untersuchung der elementaren Schritte beim Sehprozess, bei der Photosynthese, bei der Proteindynamik sowie beim Elektronen- und Protonentransport in DNA. In den Proteinen der photosynthetischen Reaktionszentren und Antennen – in Hämoglobinen, Cytochromen und Rhodopsin – finden Femtosekundenereignisse wie Bindungsbruch, Torsion oder Elektronentransfer statt. In diesen komplexen Systemen konnte man globale und kohärente Kernbewegungen nachweisen.

Möglicherweise ist die Komplexität nicht so kompliziert, wie wir denken. Um die einzigartige Chemie und Effizienz der Proteine zu erreichen, wird die das aktive Zentrum umgebende organisierte Struktur genutzt, die Einschränkungen hinsichtlich der Übergangszustände und des Energieflusses mit sich bringt. Die „frühen“ Femtosekundenereignisse sind daher entscheidend für das Verständnis der Funktion komplexer Systeme, indem sie den für die biologische Dynamik wichtigen strukturellen Aufbau widerspiegeln. Unsere Studien in diese Richtung konzentrierten sich bisher auf die Dynamik der DNA-Torsion, den Elektronentransfer in DNA-Aggregaten, DNA-Basenpaar-Mimetika und die Protein-Ligand-Dynamik. Kürzlich wurden von uns Untersuchungen zur Dynamik der molekularen Erkennung von Wirkstoffen wie dem Cytostatikum Daunomycin (und Adriamycin) durch DNA sowie von Wirkstoffen und Vitaminen

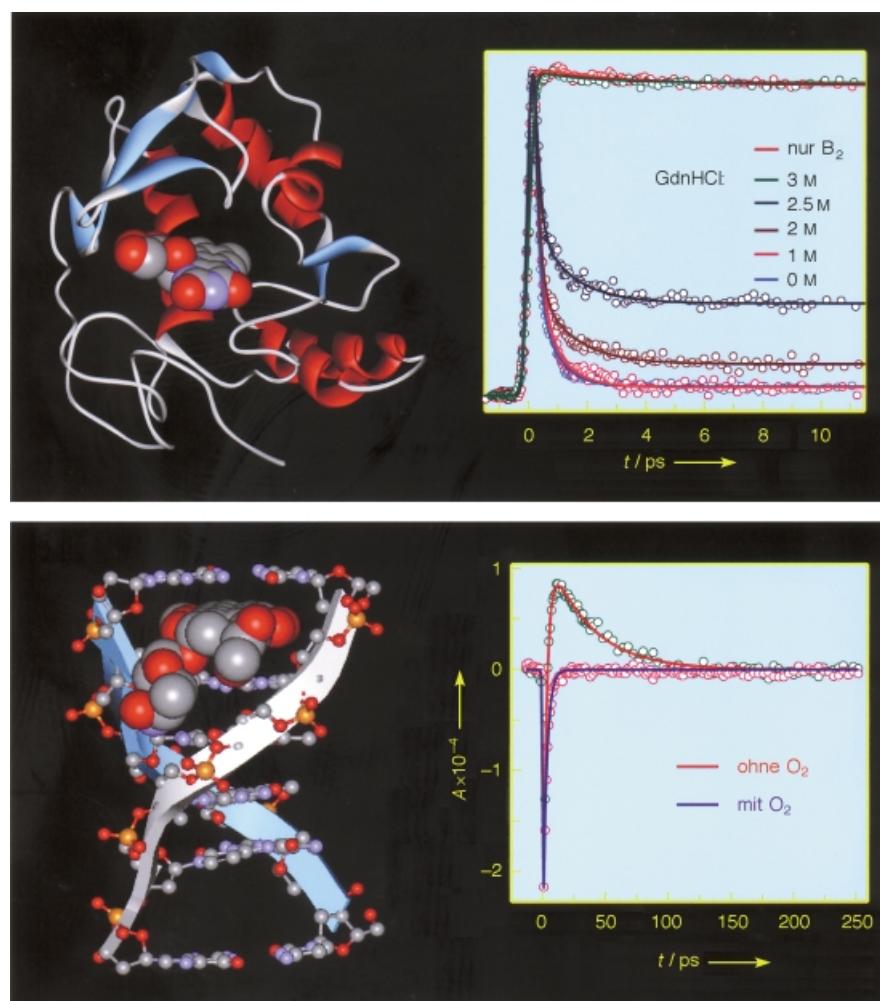


Abbildung 4. In jüngster Zeit am Caltech mit UED untersuchte biologische Systeme: DNA-Nukleotid (dGTP) mit Daunomycin (unten) und Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>) mit einem daran bindenden Protein (oben) in wässrigen Pufferlösungen.<sup>[6c]</sup> Die dargestellten Femtosekunden-Transitorien belegen den direkten Elektronentransfer und den Einfluss von molekularem Sauerstoff. Oben ist zusätzlich der Einfluss des Protein-entfaltenden Denaturierungsmitels GdnHCl auf die Dynamik der Ladungstrennung gezeigt.

durch Proteine abgeschlossen, bei denen es uns gelang, die elementaren Schritte zu beobachten. Beispielsweise erhellt die beobachtete Ladungstrennungsdynamik von DNA-Nukleotiden in Wirkstofflösungen (Abbildung 4) den Mechanismus, mit dem die erhöhte Cytotoxizität des Wirkstoffs in Gegenwart von Sauerstoff und Licht, die man bei Experimenten mit Zellen festgestellt hat, erklärt werden kann. – Das Ziel ist es, eine molekulare Grundlage für klinische Beobachtungen zu schaffen.

Für die Zukunft werden neue Anwendungsbeispiele erwartet. Die Art und Steuerung enzymatischer Reaktionen, die katalytische Funktion von Übergangszuständen sowie das Design künstlicher biologischer Funktionen scheinen viel versprechende Forschungsbereiche für Dynamikstudien zu sein. Auch die Verfolgung der zeitlichen Änderung großer biologischer Strukturen mit atomarer Auflösung wird derzeit angestrebt. Das ultimative Ziel ist es, alle räumlichen und zeitlichen Koordinaten zu bestimmen. Die gewaltigen Auswirkungen auf offene Fragestellungen, z.B. nach der Proteinfaltung und der molekularen Erkennung, liegen auf der Hand.

Die neuen Limits für die zeitliche und räumliche Auflösung sollten wir uns auch in der Forschung zu folgenden Themen zunutze machen: 1) die Steuerung chemischer Reaktionspfade mit genau festgelegten zeit-, phasen- und polarisationsspezifizierten Pulsen; 2) das Überschreiten der Grenze zum Attosekundenbereich für Untersuchungen der Elektronenbewegung (1991 beschrieben wir die Absicht, solche Bewegungen im Benzolmolekül zu beobachten – dies könnte nun in naher Zukunft möglich sein); 3) die Ausweitung der Femtochemiestudien auf Einzelmoleküle und neue Extremwerte von Druck und Temperatur (Mikro- bis Nanokelvin durch Laserkühlung oder sehr niedrige Temperaturen durch Verwendung von Heliumclustern) zur Erforschung der Dynamik außerhalb unserer üblichen Umgebungsbedingungen. Dies sind Entwürfe, die auf dem basieren, was wir kennen – doch auch auf künftige „Unschärfen“, die zu ungeahnten Durchbrüchen führen, sind wir vorbereitet.

---

[1] „The Uncertainty Paradox—The fog that was not“: A. H. Zewail, *Nature* **2001**, *412*, 279.

- [2] F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Barnes & Noble, New York, **1974**.
- [3] „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers“: A. H. Zewail in *Les Prix Nobel (The Nobel Prizes 1999)*, Almqvist and Wiksell, Stockholm, Schweden, **2000**, S. 110–203; A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2688–2738 („Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse“); *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2586–2631.
- [4] C. H. Townes, *How the Laser Happened*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [5] „Direct Imaging of Transient Molecular Structures with Ultrafast Diffraction“: H. Ihee, V. Lobastov, U. Gomez, B. Goodson, R. Srinivasan, C. Y. Ruan, A. H. Zewail, *Science* **2001**, *291*, 385.
- [6] a) Ein Teil von Abbildung 2 wurde Lit. [3] entnommen, der Rest einem zusammen mit J. S. Baskin veröffentlichten Beitrag (J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 737); b) Abbildung 3 entstammt einem zusammen mit V. A. Lobastov, R. Srinivasan, B. M. Goodson, C.-Y. Ruan und J. S. Feenstra verfassten Beitrag (*J. Phys. Chem. A*, im Druck); c) Abbildung 4 wurde aus zwei zusammen mit X. Qu, C. Wan, H.-C. Becker und D. Zhong (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, im Druck) bzw. D. Zhong (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 11867) verfassten Beiträgen übernommen. Ich danke Spencer Baskin, Dongping Zhong, Xiaogang Qu und Vladimir Lobastov für ihre Hilfe bei der Anfertigung der Abbildungen 2–4.