

Beim Schlendern erwischt

Die Echtzeitdynamik von Molekülfragmenten stößt in neue Reaktionsbereiche vor.

Jochen Küpper

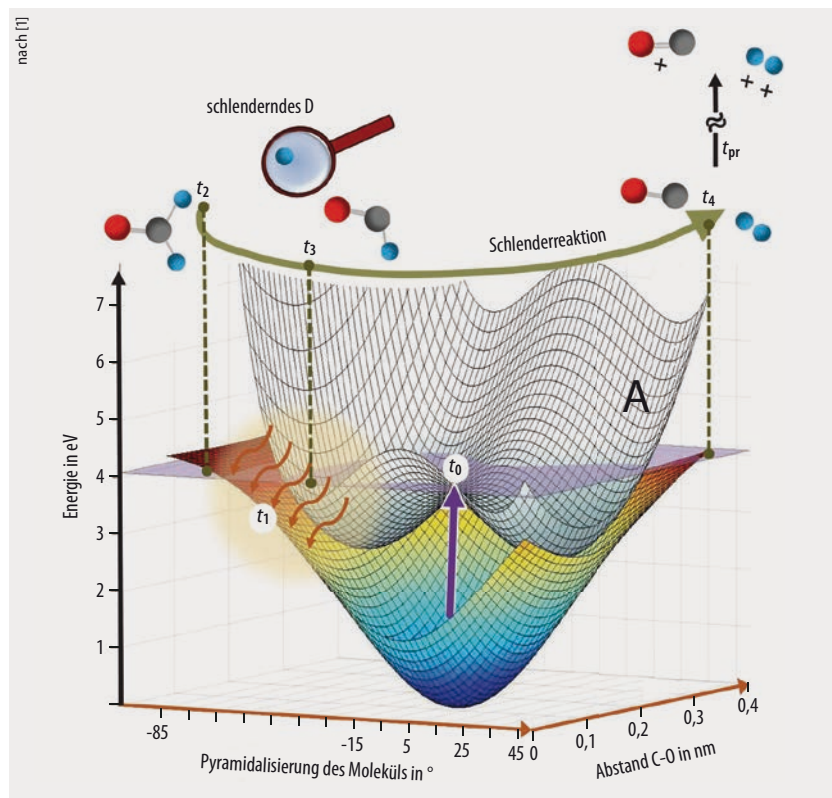


Abb. 1 Im Reaktionssystem von Formaldehyd-Molekülen ließ sich der Ablauf des „roaming“ (Schlendern, **Abb. 2c**) untersuchen: Ultrakurze UV-Pulse regen die Moleküle im Grundzustand bei t_0 in den Zustand A an, diese konvertieren zurück in heiße hoch-schwingungsangeregte Niveaus des Grundzustands (t_1), wo dann die Reaktionsdynamik abläuft ($t_2 - t_4$). Dabei kann es u. a. zu der oberhalb der Potentialkurven skizzierten Schlenderreaktion kommen. Die Produkte werden zu verschiedenen Zeiten mittels eines weiteren ultrakurzen Laserpulses und einer Impulsabbildung der entstehenden Ionen nachgewiesen (vgl. Text). Die Pyramidalisierung gibt an, wie weit das eine Proton aus der Ebene der drei anderen Atome heraus ist.

Die Dynamik chemischer Reaktionen auf intrinsischen Längen- und Zeitskalen von Pikometern und Femto- bis Attosekunden beobachten zu können, ist ein lang gehegter Traum in der Molekül- und chemischen Physik. Damit ließe sich etwa die Bildung und das Aufbrechen von Bindungen oder Isomerisierungen sowie die Faltung biologischer Makromoleküle verstehen. Detaillierte Informationen lassen sich vor allem in der Gasphase gewinnen, wobei sowohl reaktive Stöße zwischen zwei Molekülen untersucht werden als auch durch Photonen angestoßene unimolekulare Prozesse. Nun haben Tomoyuki Endo et al. die ersten zeitauf-

gelösten Ergebnisse zur ultraschnellen Dynamik einer speziellen Klasse von Reaktionen, dem „roaming“ (Schlendern), dokumentiert [1] (**Abb. 1**).

Allgemein nimmt man bei der Beschreibung chemischer Reaktionen an, dass die Moleküle sich entlang intrinsischer Reaktionskoordinaten auf dem kürzesten und (lokal) steilsten Pfad auf der Potentialenergiefläche bewegen – entlang des Minimumenergiepfads von den Edukten über einen eventuellen Übergangszustand zu den Produkten. Damit sind zunächst zwei Arten von Reaktionsabläufen bei der Dissoziation eines Moleküls zu erwarten: Entweder kommt es zu einem

direkten Bindungsbruch, bei dem sich zwei hochenergetische Fragmente bilden (**Abb. 2a**). Oder es entsteht ein neues stabiles Molekül nach Überwindung eines Übergangszustands (**Abb. 2b**). Dieses wichtige Konzept der chemischen Reaktionsdynamik haben Henry Eyring and Michael Polanyi 1931 in Berlin entwickelt. Seit einigen Jahrzehnten werden auch die Details von Reaktionen untersucht, die nicht dem Minimumenergiepfad folgen, insbesondere die genannten Schlenderreaktionen (**Abb. 2c**). Hier wird zunächst eine Bindung gebrochen wie im direkten Mechanismus, die Fragmente separieren aber nicht sofort, sondern schlendern gewissermaßen umeinander herum.

Ein prototypisches Beispiel für dieses Verhalten ist die Photodissoziation von Formaldehyd (H_2CO) [2]: In einem der Reaktionskanäle bricht eine C-H-Bindung, das entstandene Proton verlässt aber den HCO-Reaktionspartner nicht, sondern schlendert um diesen herum. Die Signatur sind hoch schwingungsangeregte H_2 -Produkte, die sich bei großem Abstand aus der Reaktion des schlendernden H-Atoms mit HCO bilden, zusammen mit langsam rotierenden CO-Koprodukten. Ähnliche indirekte Prozesse wurden in molekularen Stoßexperimenten beobachtet [3], bei denen sich ein Partner während des Stoßes zunächst komplett um die eigene Achse dreht. Ein grundsätzliches Problem all dieser Untersuchungen ist, dass die Experimente nur die Eigenschaften der Edukte, d. h. der Ausgangsmoleküle, und Produkte messen und die Dynamik nur indirekt aus komplexen Simulationen extrahierbar ist.

Zeitaufgelöste Messungen ergaben, dass diese Schlenderprodukte innerhalb von rund 100 bis 250 Femtosekunden entstehen [4], konnten jedoch den Schlenderprozess selbst nicht auflösen. Nun haben Endo et al. diesen Prozess für die Dissoziation

von D_2CO zeitaufgelöst untersucht, um zu ermöglichen, den Schlenderpfad der Wasserstoffatome (D) direkt zu beobachten [1] (**Abb. 1**): Ein kurzer UV-Puls (304 nm, 200 fs) regte die Moleküle elektronisch an, die sehr schnell in heiße Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands konvertierten und dann entlang aller drei Produktpfade zerfielen: direkte Dissoziation zu $D + DCO$, molekulare Dissoziation zu $D_2 + CO$ und Schlendern des D um das HCO, wobei letztlich sowohl eine Rekombination zum Edukt als auch der Zerfall in $D + DCO$ oder $D_2 + CO$ ablaufen können.

Zur Abbildung der augenblicklichen Geometrie des Reaktionssystems, also der Positionen der Atome im Molekül zu einer gegebenen Zeit während der Reaktion, nutzten die Autoren die Ionenimpulsabbildung nach Starkfeldmehrfachionisation und folgender Coulomb-Explosion des Systems. Hierbei wird das Reaktionssystem mit einem kurzen, nichtresonanten, starken Laserpuls zwei- oder dreifach ionisiert, wodurch das System aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Ladungen in verschiedene Fragmente explodiert, etwa $D^+ + D^+ + CO^+$. Aus deren gemessenen Impulsen lässt sich auf die Geometrie zum Zeitpunkt der Ionisation schließen. Diese Methode kam bereits vielfach zum Einsatz, um ultraschnelle Moleküldynamik abzubilden. Sie stellt einen experimentell relativ einfachen, aber sehr robusten Ansatz zur Messung von „Molekülfilmern“ dar [5]. So wurde sie genutzt, um die ultraschnelle Dynamik der vergleichbaren direkten Photodissoziation von $OCS \rightarrow CO + S$ zu verfolgen [6].

Zwar ließen die experimentellen Daten zu D_2CO [1] keine einfache direkte Inversion zu. Eine eindeutige funktionale Berechnung der Geometrie aus den Ionenimpulsen oder gar eine Zuordnung zu den verschiedenen Reaktionskanälen war also nicht möglich. Diese Zuordnung erreichten die Autoren, indem sie die Ionenimpulse mit ausführlichen Computersimulationen des gesamten Prozesses verglichen. Damit ließ sich aus den Messdaten erschließen, wie sich die verschiedenen Reaktionskanäle zeitlich entwickeln. Für den Schlenderprozess ergaben sich Zeitskalen von 300 bis

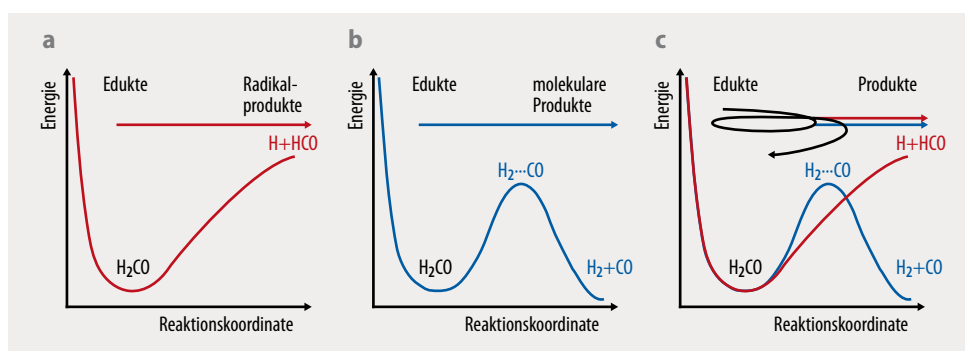


Abb. 2 Die typischen Dissoziationsreaktionen und entsprechenden Reaktionspfade lassen sich anhand der Potentialenergieflächen am Beispiel des Formaldehyds (H_2CO) verfolgen. Dabei handelt es sich um den direkten Bruch einer Bindung in zwei energetische Fragmente/Radikale (a, $H + HCO$), den Zerfall über eine Übergangszustandsbarriere in zwei stabile Moleküle (b, $H_2 + CO$) und das sogenannte Schlendern (c), das zu den molekularen Produkten, den Radikalprodukten oder zurück zu den Edukten führen kann.

500 Femtosekunden. Weiterhin erlaubte es die direkte Verfolgung der schlendernden D-Atome, „frustrierte“ Dissoziationspfade zu beobachten, bei denen die anfängliche Dissoziation abbricht und das schlendernde Fragment letztlich mit seinem Partner zum Ausgangsmolekül rekombiniert.

Die große Herausforderung bleibt es, die ultraschnellen Prozesse chemischer Reaktionen über die direkte Abbildung der zeitabhängigen Geometrien mit Pikometer-Auflösung zu verfolgen, wie dies prinzipiell per kohärenter Röntgen- oder Elektronenbeugung möglich wäre [7, 8]. Doch reichen die Signal/Rausch-Verhältnisse solcher Ansätze noch nicht aus, um die selten auftretenden und nur schwach streuenden schlendernden Wasserstoffatome zu beobachten. Vielversprechend ist hier die laserinduzierte Elektronenbeugung (LIED) [9]. Diesen Ansatz verfolgt meine Arbeitsgruppe am bereits angesprochenen ultraschnellen OCS -Zerfall [6], wo wir z. B. die Bindungslängen des OCS -Moleküls mit einer Genauigkeit von fünf Pikometern messen konnten [10]. Analysen im Molekülkoordinatensystem erhöhen dabei den Informationsgehalt der Messungen erheblich [5, 7, 8]. LIED ist als hochauflösende Beugungsmethode relativ sensitiv für H-Atome. Das kommt der Untersuchung der prototypischen Schlenderreaktionen, etwa an Formaldehyd, entgegen.

Die aktuelle Arbeit demonstriert eindrucksvoll, dass verbesserte Experimente zur zeitaufgelösten Reaktionsdynamik auch komplexerer Mechanismen wichtig und machbar

sind. Vor allem zeigt sie die Möglichkeit, auch seltenere sekundäre Kanäle chemischer Reaktionen mittels Ultrakurzzeitphysik zu verfolgen, um ein vollständiges Bild der Reaktionsabläufe zu erhalten.

Weitere Entwicklungen zur direkten Beobachtung der zeitabhängigen Atompositionen könnten die aufwändigen Simulationen eliminieren, die zur Auswertung der hier durchgeführten Ionenimpulsmessungen nötig war. Verbesserte Verfahren werden große Datensätze der verschiedenen parallelen Kanäle vieler chemischer Reaktionen liefern, welche die Entwicklung einer zeitabhängigen Beschreibung als dynamische Basis chemischer Reaktionsmechanismen ermöglichen werden.

- [1] T. Endo et al., *Science* **370**, 1072 (2020)
- [2] D. Townsend et al., *Science* **306**, 1158 (2004)
- [3] J. Mikosch et al., *Science* **319**, 183 (2008)
- [4] N. Ekanayake et al., *Nat. Commun.* **9**, 5186 (2018)
- [5] E. T. Karamatskos et al., *Nat. Commun.* **10**, 3364 (2019)
- [6] E. T. Karamatskos et al., *Faraday Discuss.* (2020), DOI: 10.1039/d0fd00119h
- [7] J. Yang et al., *Science* **361**, 64 (2018)
- [8] J. Küpper et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 083002 (2014)
- [9] C. I. Blaga et al., *Nature* **483**, 194 (2012)
- [10] E. T. Karamatskos et al., *J. Chem. Phys.* **150**, 244301 (2019)

Der Autor

Prof. Dr. Jochen Küpper, Center for Free-Electron Laser Science (CFEL), Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY und Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg