

Explodierende Molekülhaufen

Mit hochintensiven Laserpulsen lassen sich winzige Cluster von Atomen oder Molekülen zur Explosion bringen. Dabei verraten diese ungewöhnlichen Aggregate wichtige Details über den Ablauf chemischer Reaktionen.

Von Lutz Poth, Eric S. Wisniewski und A. Welford Castleman jr.

Beim Wort »Cluster« denken Wissenschaftler je nach ihrer Fachrichtung an höchst unterschiedliche Dinge. Der Strukturchemiker wird ein Polyeder aus Kugeln und Stäbchen vor Augen haben, das eine so genannte Koordinationsverbindung darstellt, während der Astrophysiker damit eine Häufung von Sternen oder Galaxien meint. Informatiker wiederum verstehen darunter zusammengeschaltete Computer. Doch für uns Physikochemiker hat der Ausdruck Cluster eine sehr spezielle Bedeutung. Er bezeichnet eine Ansammlung von schwach gebundenen Atomen oder Molekülen, deren Größenverteilung je nach Herstellungstechnik variiert werden kann. Derart kleine Aggregate verhalten sich nicht wie makroskopische Festkörper, Flüssigkeiten oder Gase; darum betrachtet man sie oft als einen eigenen Aggregatzustand.

Weil Cluster so klein sind, liegen die Teilchen, aus denen sie sich zusammensetzen, überwiegend an der Oberfläche. Außerdem entstehen auf Grund ihrer geringen Größe diskrete Energiezustände, das heißt typische Quanteneffekte. Das Spannende an der Clusterforschung ist, dass sie einen experimentellen Zugang zu fundamental neuen Phänomenen erschließt. Außerdem schlägt sie, da sie einen Zwischenzustand zwischen Gasen und Festkörpern untersucht, eine Brücke zwischen den beiden. Für praktische Anwendungen könnten Cluster eines Tages

in neuen Materialien als winzige Bausteine im Nanometerbereich (millionstel Millimeter) dienen.

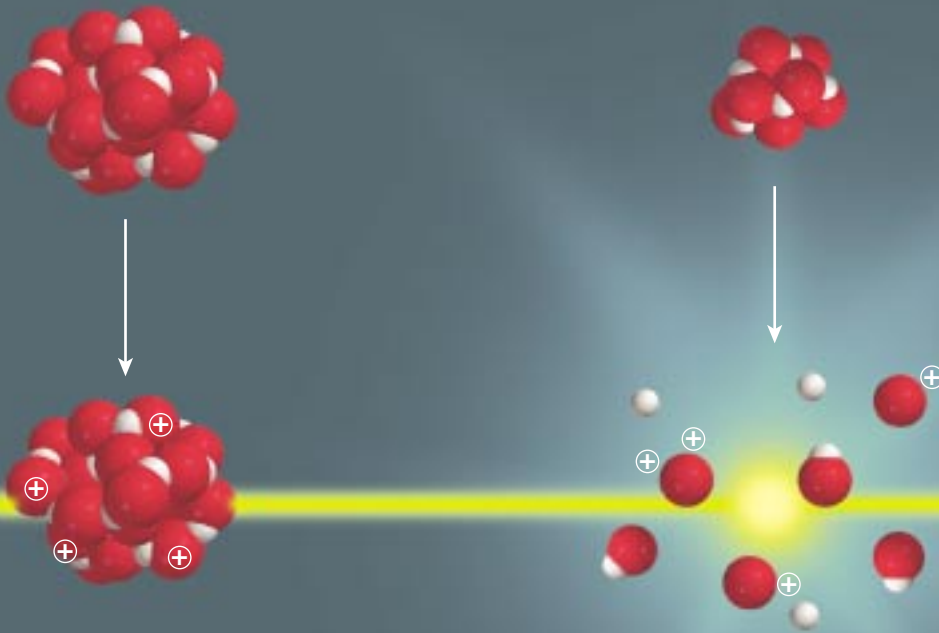
Doch bevor sich solche Visionen verwirklichen lassen, muss das einzigartige physikalische und chemische Verhalten der Cluster näher erforscht werden. Da die Prozesse, um die es hier geht, extrem rasch ablaufen, braucht man zur direkten Beobachtung spezielle Techniken. Wir betrachten hier die Clusterdynamik, insbesondere das einzigartige Phänomen der so genannten Coulomb-Explosion.

Gleich und Gleich gesellt sich ungerne

Zu den schnellsten chemischen Prozessen zählen die, an denen geladene Komponenten beteiligt sind. Am kürzesten dauern Reaktionen mit Elektronentransfer, doch solche mit anderen geladenen Reaktionspartnern brauchen kaum länger. Uns interessiert vor allem eine Wechselwirkung zwischen ionisierten Atomen oder Molekülen. Auf Grund ihrer elektrischen Ladung beeinflussen ionisierte Partikel einander über vergleichsweise große Entfernungen. Ihre Wechselwirkung ist meist stark und vollzieht sich häufig sehr schnell. Wie die gleichnamigen Pole eines Spielzeugmagneten stoßen sich auch Teilchen gleicher Ladung ab. Wenn nun plötzlich auf engstem Raum eine Ansammlung gleich geladener Teilchen erzeugt wird, kann ihre gegenseitige Abstoßung zu einer regelrechten Explosion führen; sie wird Coulomb-Explosion genannt – nach dem französischen Physiker und Ingenieur

Charles Augustin de Coulomb (1736–1806), der als Erster die Gesetze der elektrischen Anziehung und Abstoßung formulierte. Cluster neigen besonders zu solchen Prozessen, wenn sie dem hochintensiven Strahlungsfeld von extrem kurzen Laserpulsen ausgesetzt werden. Das Verhalten während der Coulomb-Explosion liefert Daten über die zeitliche Entwicklung der kurzlebigen Übergangszustände, die im Verlauf einer chemischen Reaktion auftreten.

Wie sich die Abstoßung von gleichen Ladungen in Clustern auswirkt, ist seit Jahren bekannt, aber die Spuren des Vor-



Werden Cluster – schwach gebundene Ansammlungen von einigen Atomen oder Molekülen – mit starken Laserpulsen schlagartig ionisiert, so führt die plötzliche Abstoßung der eng benachbarten gleichnamigen Ladungen zur Coulomb-Explosion. Geschieht dies während einer chemischen Reaktion, so geben die Fragmente Auskunft über Reaktionszwischenprodukte. Im Bild raubt der Laserstrahl dem großen Cluster (links) vier Elektronen, und ebenso dem kleinen Cluster (rechts): Beide sind plötzlich vierfach positiv geladen. Doch während der große Cluster über ausreichend starke Kohäsionskräfte verfügt, erleidet der kleine Cluster eine Coulomb-Explosion.

TOM DUNNE / AMERICAN SCIENTIST

gangs waren zunächst wenig aussagekräftig. Bis vor kurzem wurden Coulomb-Phänomene lediglich in intakten Clustern beobachtet, die so groß waren, dass sie mehr als ein Ladungszentrum trugen und darum in einem Massenspektrometer nachweisbar waren. In diesen Fällen waren die Ladungen so weit voneinander entfernt, dass ihre Abstoßung nicht ausreichte, den Cluster völlig zu sprengen. Hingegen existieren explosive Clustersorten zu kurz für einen Nachweis im Spektrometer. Manchmal konnte man stabile Cluster durch geschicktes Ionisieren und Aufheizen mittels Laser destabi-

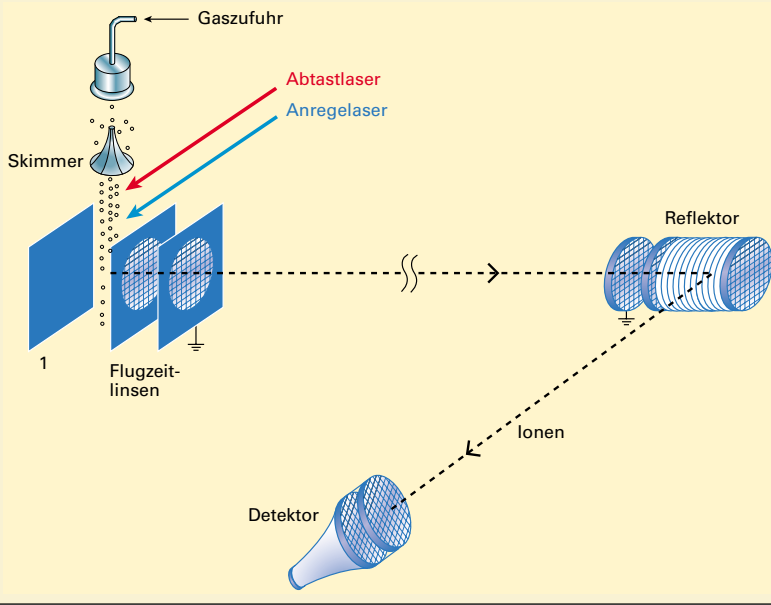
lisieren und zum Verdampfen bringen. Dabei entstanden mitunter so kleine Aggregate mit so dicht eingebetteten Ladungen, dass sie einen spaltungähnlichen Zerfall erlitten. Daran konnte man zwar einige Folgen der Coulomb-Effekte beobachten, aber nicht die eigentliche Explosion.

Mehrfachionisierung durch ultrakurze Laserpulse

Seit Mitte der 1970er Jahre wird die Wirkung starker Laserfelder auf Atome, Moleküle oder Werkstoffe erforscht. Intensive Laserpulse können offenbar

Mehrfachionisationen auslösen, indem sie aus einzelnen Atomen zahlreiche Elektronen herausschlagen; allerdings ist der genaue Mechanismus noch umstritten. Mitte der 1980er Jahre wurden durch Ionisierung einzelner neutraler Atome mehrfach geladene Partikel erzeugt wie Helium²⁺ (He²⁺, ein Heliumatom, dem zwei Elektronen fehlen), Neon²⁺ und Xenon⁵⁺. Auf ähnliche Weise gelangte man zu Argon⁸⁺, Krypton⁸⁺, Europium⁶⁺, Ytterbium⁵⁺, He⁴⁺ und sogar Uran¹⁰⁺. Aus dem zweiatomigen Molekül N₂ entstanden in einem intensiven Laserfeld einfach geladener Stickstoff ▷

Mit Laserpulsen auf der Spur des Ions



Das Flugzeitspektrometer misst die Zeit, die ein ionisiertes Teilchen benötigt, um den Detektor zu erreichen. Ein elektrischer Schirm (1) sorgt dafür, dass auch Teilchen, die sich ursprünglich vom Detektor weg bewegen, zu ihm reflektiert werden. Aus der Verzögerung, mit der diese Teilchen beim Detektor ankommen, geht die kinetische Energie der Partikel hervor. Bei Anrege-Abtast-Experimenten setzt der eine Laserpuls die Reaktion in Gang, und ein zweiter – über einen längeren Weg geführter – Puls spürt Femto- bis Pikosekunden (10^{-15} bis 10^{-12} Sekunden) später die Reaktionsprodukte auf.

▷ (N^+) sowie die Mehrfach-Ionen N^{2+} und N^{4+} . Die Coulomb-Explosion einzelner Jodwasserstoff-Moleküle (HI) lieferte geladene Jodfragmente bis hinauf zu +5. Auch andere zweiatomige Moleküle wie

Kohlenmonoxid, Sauerstoff und Wasserstoff wurden untersucht. Kürzlich ergab die intensive Bestrahlung des Moleküls Uranhexafluorid (UF_6) die Ionen U^+ , U^{2+} und U^{3+} .

Vor einigen Jahren beobachteten wir ein unerwartetes Phänomen: Hochintensive Laserpulse erzeugten selbst bei geringem Strahlungsfluss augenblicklich Cluster mit hohen Ladungen. Der Schlüssel zu diesem Effekt war der Einsatz ultrakurzer Laserpulse mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich (1 Femtosekunde = 10^{-15} Sekunden). Um solche Zeitspannen zu begreifen, stelle man sich 25 Fußballfelder vor, die ein Meter hoch mit grobem Sand bedeckt sind. Wenn wir nun die Summe all dieser Sandkörner mit einer Sekunde gleichset-

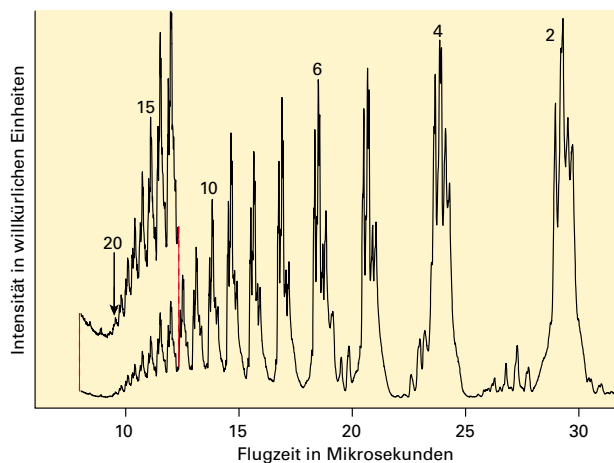
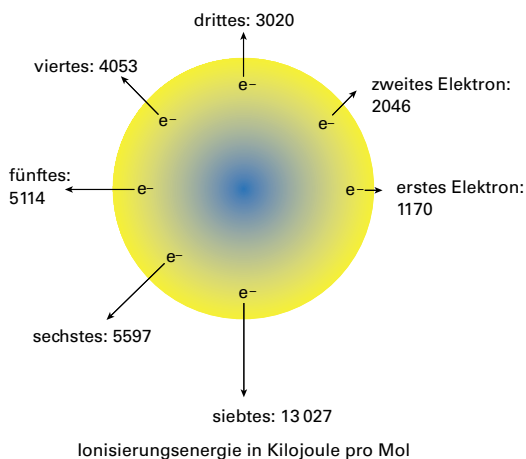
zen, dann entspricht eine Femtosekunde einem einzigen Sandkorn – wirklich eine extrem kurze Zeiteinheit! Richtet man einen intensiven Femtosekunden-Puls auf einen Cluster, so gehen fast augenblicklich zahlreiche Elektronen verloren, und es entsteht ein hoch geladenes Aggregat, das sofort explodiert.

Aufschlussreiche Clusterfragmente

Wie neue Experimente zeigen, verhalten sich Moleküle oft völlig anders, sobald sie zu einem Clusterensemble gehören. Gegenwärtig erzeugt man meist gebündelte oder gar gepulste Strahlen von atomaren und molekularen Clustern und setzt sie intensivem Laserlicht aus. Wenn die Coulomb-Explosion die Aggregate dann in atomare und molekulare Fragmente zertrümmert, können die Bruchstücke unterschiedlich starke Ladungen tragen und kinetische Energien bis zu einigen tausend – bei hoher Ladung bis zu

Die zum Entfernen eines Elektrons aus der Atomhülle erforderliche Energie nimmt mit jedem Ionisierungsschritt drastisch zu. Bei Xenon erfordert das Beseitigen des siebten Elektrons gut zehnmal so viel Energie wie das des ersten. Die Autoren raubten dem Xenon mit intensiven, sehr kurzen Laserpulsen bis zu zwanzig Elektronen. Die Zahlen auf den Peaks bezeichnen die Anzahl der entfernten Elektronen.

Energiereicher Verlust von Elektronen



millionen – Elektronenvolt (eV) erreichen. Mit den heute gebräuchlichen Hochleistungslasern werden bei einer Coulomb-Explosion sogar manchmal Röntgenstrahlen freigesetzt.

Um den Ursprüngen solcher Prozesse auf die Spur zu kommen, ist das Flugzeitmassenspektrometer ein geeignetes Werkzeug. Es misst die Zeit, die ein ionisiertes Teilchen benötigt, um die Strecke zwischen Ionenquelle und Detektor zurückzulegen (Bild auf der linken Seite oben). Bei der Coulomb-Explosion geben die Cluster in alle Richtungen gleichmäßig hoch geladene Atome ab, aber gemessen werden nur die Atome, die sich längs der Achse des Massenspektrometers bewegen. Wir richten unser Flugzeitspektrometer so ein, dass auch die Partikel, die sich vom Detektor fort bewegen, elektrisch zu ihm reflektiert werden. Sie müssen dabei einen weiteren Weg zurücklegen als jene, die direkt zum Detektor wandern, und kommen deshalb später dort an.

Der Unterschied in den Ankunftszeiten ist ein Maß für die Abstoßungskraft im Moment der Explosion und für die kinetische Energie der Fragmente. In deren Massenspektren erscheinen die Coulomb-Explosionen als deutliche Spitzen. Die bei der Explosion direkt zum Detektor hin ausgestoßenen Ionen erzeugen ein breites Signal bei einer frühen Ankunftszeit, während die entgegengesetzt emittierten und reflektierten Ionen etwas später ankommen und einzelne scharfe Peaks verursachen (Bild S. 67 oben).

Solange die Laserleistung nicht ausreicht, zahlreiche Elektronen herauszuschlagen, finden sich in den Massenspektren von Ammoniakmolekülen lediglich ionisierte Moleküle (NH_3^+); erst bei höherer Leistung erscheinen einige mehrfach geladene Stickstoffatome sowie H^+ -Ionen. Werden hingegen nicht separate Moleküle – »Monomere« –, sondern Ammoniak-Cluster in intensiven Laserfeldern ionisiert, nimmt die Produktion mehrfach geladener Stickstoffionen deutlich zu und es wird viel mehr kinetische Energie frei. Zusätzlich entstehen intakte Clusterionen, die durch so genannte Kovarianzanalyse – ein statistisches Verfahren, das von den physikalischen Eigenschaften von Produkten auf ihre gemeinsame Herkunft schließt – einem bestimmten Ursprungscluster zugeordnet werden können.

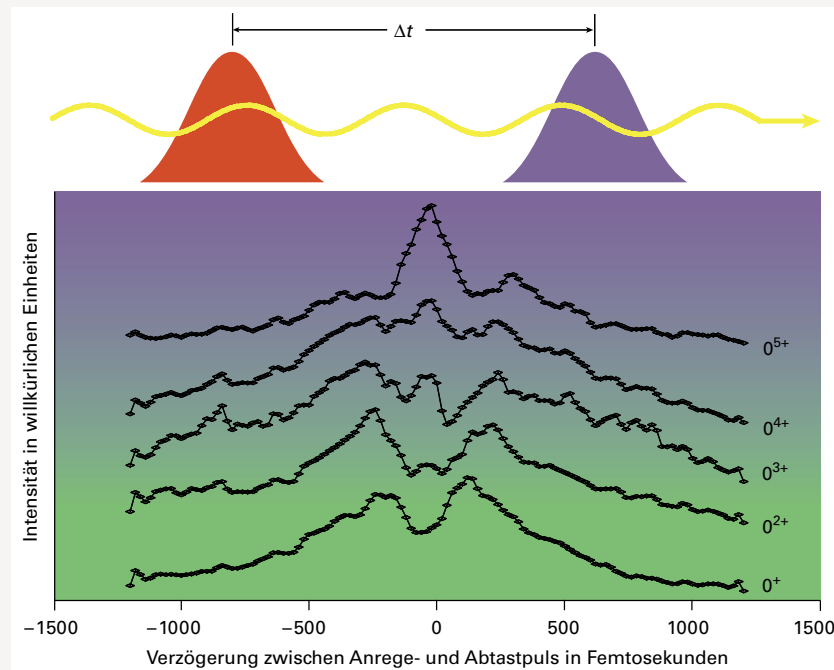
Wie hochionisierte Fragmente entstehen

Im Anrege-Abtast-Experiment wird je nach der Verzögerung Δt zwischen Anrege-Laserpuls (blaue Glockenkurve oben) und Abtastpuls (rote Glockenkurve) der Ablauf einer Coulomb-Reaktion anhand unterschiedlicher Fragmenttypen deutlich. Hier entstehen bei der Coulomb-Explosion von Aceton-Clustern mehrfach ionisierte Sauerstoffatome (O^+ bis O^{5+}). Zwei Details ihrer Spektren unterstützen das so genannte Ionisationszündungsmodell; es erklärt die Bildung ungewöhnlich hoch geladener Fragmente nach einer Coulomb-Explosion durch Wechselwirkung mit bereits vorhandenen Ionenkernen.

Erstens erkennt man bei Verzögerung null eine tiefe Delle in der O^+ -Kurve, die sich jedoch mit zunehmender Ionisierung

hochstülpt und schließlich bei der O^{5+} -Kurve in einen scharfen Peak verwandelt. Das stützt die Annahme, dass die enge Nachbarschaft bereits stark ionisierter Teilchen die Ionisation begünstigt.

Zweitens gibt es bei langen Verzögerungszeiten, insbesondere bei den höher geladenen Teilchen, eine Art Schwebungsmuster, das auf Ladungsresonanzionisation schließen lässt – das heißt auf einen Quanteneffekt, bei dem die Ionisationsrate in nichtlinearer Weise vom Abstand zwischen den Kernen abhängt. Da die Kernabstände mit wachsender Verzögerungszeit zunehmen, ändert sich die lokale Wellenfunktion und somit die Ionisationsrate des betreffenden Ladungszustands.

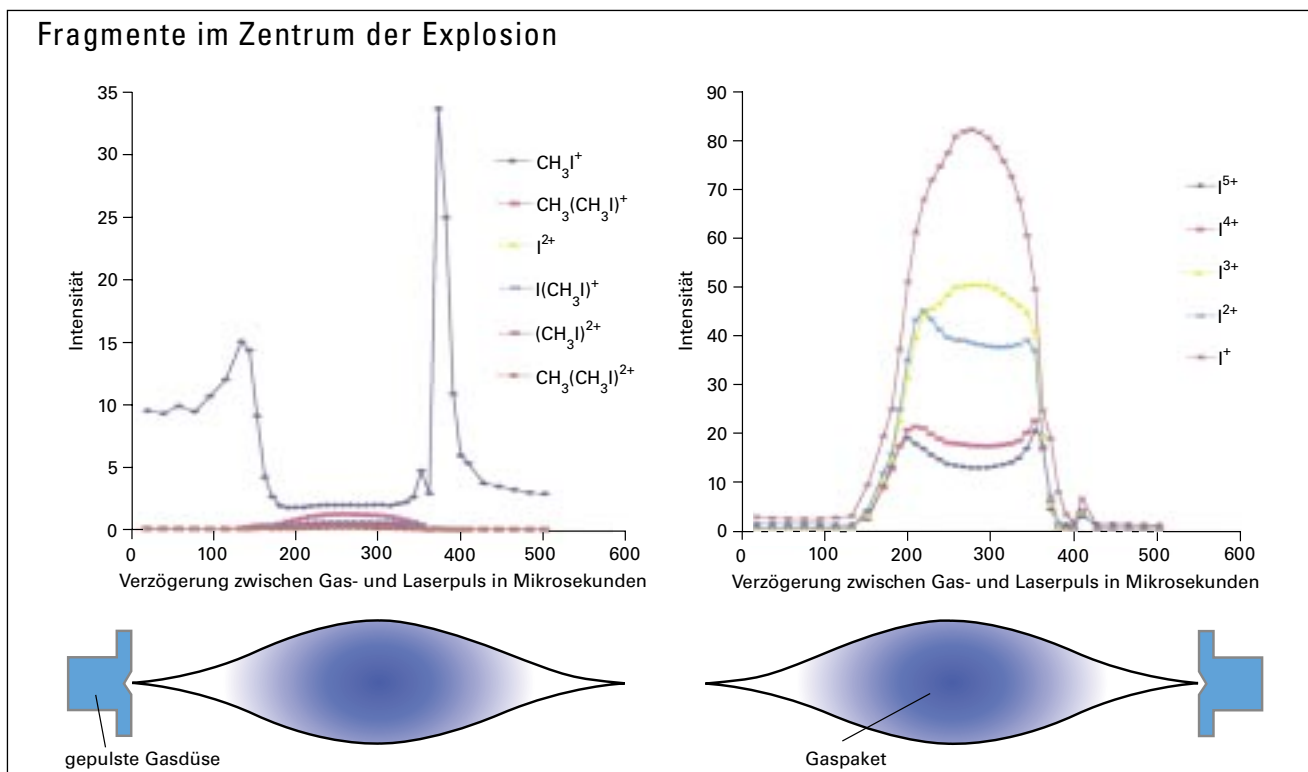


ANNETTE DE FERRARI

Ähnlich wie die Ammoniak-Cluster erzeugen auch HI-Cluster sowie kombinierte HI-Argon-Cluster bei Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserpulsen hoch geladene Jodatome bis zu I^{17+} und Argon-Atome bis zu Ar^{8+} . Überraschenderweise verlieren diese beiden Atome ihre gesamten Valenzelektronen. Der Kovarianzanalyse zufolge gehen die I^{n+} -Ionen aus der Coulomb-Explosion von HI-Clustern hervor, während die Ar^{n+} von explodierten HI-Ar-Clusterkombinationen stammen. Bei diesen Reaktionen werden kinetische Energien von mehreren hun-

dert eV frei. Um die Rolle der Cluster direkter nachzuweisen, kann man den Zeitpunkt variieren, zu dem Laser- und Molekularstrahl sich kreuzen. Dadurch wird es möglich, gezielt nach einem Zusammenhang zwischen der Art der geladenen Teilchen und dem Auftreten von Clustern zu suchen. Wie sich zeigt, treten bei mäßiger Laserleistung tatsächlich die meisten hoch geladenen Ionen genau dann auf, wenn im Molekularstrahl Cluster vorherrschen.

Für die mehrfach geladenen Fragmente, die beim Bestrahlen von Mole- ▷



Bei der Coulomb-Explosion gepulster Pakete von Methyljodid entstehen aus den Clustern stark ionisierte Teilchen. Weil sich die Cluster vorwiegend im Zentrum des Pakets ausbilden, treten die für Coulomb-Explosionen typischen ionisierten Fragmente nur in der Mitte des Pulses auf (rechts). Hingegen zeigen sich ionisierte Moleküle von nicht geclusterten Methyljodid-Paketen vorwiegend am Anfang und am Ende des Pulses (links).

▷ kühlen oder Clustern mit starken optischen Feldern entstehen, kommen zwei verschiedene Ionisationsmechanismen in Frage. Das Modell der kohärenten Elektronenbewegung (*Coherent Electron Motion Model*, CEMM) postuliert, dass durch Feldionisation freigesetzte Elektronen sich kollektiv wie Quasiteilchen verhalten und auf diese Weise die Anzahl der Ionisationsereignisse erhöhen. In diesem Modell wird die Bildung hoch geladener Ionen mehr oder weniger durch Elektronenstöße erklärt.

Warum die hohe Ladung?

Die Alternative heißt Ionisationszündungsmodell (*Ionization Ignition Model*, IIM). Demnach entstehen hochionisierte Zustände, weil die Ionisierungsschwelle durch bereits in nächster Nachbar-

schaft vorhandene Ionenkerne abgesenkt wird. In diesem Modell unterliegen die Elektronen der so genannten Ladungsresonanz-Ionisation (*Charge-Resonance Ionization*, CREI), die sehr stark vom Abstand zwischen den Kernen abhängt. Demnach gehen bei der Ionisation mit wachsenden Kernabständen sukzessive Elektronen verloren. Eine Variante namens dynamische Ladungsresonanz-Ionisation berücksichtigt zusätzlich das Zeitverhalten des Laserpulses und seine Kopplung an die Kernbewegungen im Cluster.

In unserem Labor führten wir an Aceton-Clustern so genannte Anrege-Abtast-Versuche (*pump-probe experiments*) durch: Ein Femtosekunden-Laserpuls einer bestimmten Wellenlänge regt das System an und unmittelbar danach wird mit Laserlicht einer anderen Farbe das Massenspektrum des Systems analysiert. Dabei zeigten sich typische zeitliche Oszillationen in der Bildung mehrfach geladener Kohlenstoff- und Sauerstoffatome durch Coulomb-Explosion. Dies spricht für den Mechanismus der Ladungsresonanz-Ionisation und somit für das Ionisationszündungsmodell (siehe Kasten auf der vorigen Seite).

Allerdings stützen andere Indizien, die vor allem auf den kinetischen Energien der mehrfach geladenen Fragmente (zwischen einigen zehn und hunderten

eV) beruhen, beide Modelle gleichermaßen. Viele Forscher glauben jetzt, dass das Ionisationszündungsmodell für kleine Clustersysteme gilt, während das Modell der kohärenten Elektronenbewegung auf große Aggregate zutrifft, deren Größe ungefähr der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts entspricht.

Femtochemie: Momentaufnahmen chemischer Prozesse

In allen Chemielehrbüchern wird beschrieben, wie chemische Reaktionen zwischen Reaktanden zur Bildung von Produkten führen. Dabei konzentriert sich die Darstellung auf die Reaktionskinetik, die im Wesentlichen verfolgt, wie sich die Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Endprodukten zeitlich verändern.

Obwohl wir damit wertvolle Informationen erhalten, erfahren wir wenig darüber, wie sich Anlagerung und Dissoziation auf molekularer Ebene vollziehen. Zudem werden die wichtigen Übergangszustände völlig ignoriert. Um chemische Reaktionen vollständig zu verstehen, würden wir gern in Echtzeit verfolgen können, wie Bindungen wirklich aufbrechen und sich neu bilden. Dies ist erst seit ungefähr einem Jahrzehnt möglich.

Die Schnelligkeit und der Größenmaßstab chemischer Reaktionen machen

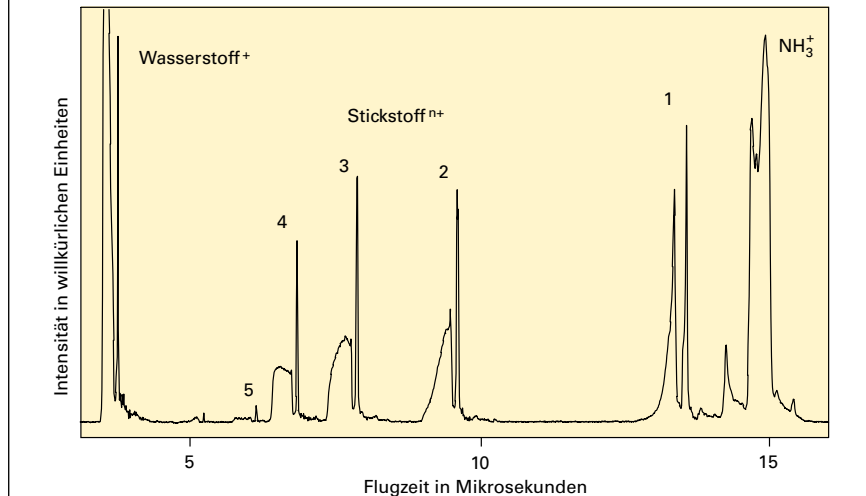
TOM DUNNE / AMERICAN SCIENTIST

Wenn Ammoniak-Monomere und -Cluster durch intensive Laserpulse zur Coulomb-Explosion gebracht werden, erzeugen nur die Cluster mehrfach geladene Stickstoffatome – mit Ankunftszeiten von 5 bis 10 Mikrosekunden (10^{-6} Sekunden). Das Monomer (mit einer Ankunftszeit von rund 15 Mikrosekunden) wird zwar ionisiert, zerplatzt aber nicht in Stickstoff- und Wasserstofffragmente. Die Zahlen bezeichnen den Ionisationsgrad des Stickstoffs.

das Vorhaben extrem schwierig. Atome bewegen und binden sich billionenfach schneller als ein Lidschlag. Um atomare Bindungen von einigen Nanometern Länge und Kernbewegungen von rund tausend Metern pro Sekunde zu erfassen, muss die zeitliche Auflösung des Beobachtungsapparats bei wenigen Femtosekunden liegen.

Erst seit die optische Physik ultraschnelle Lasertechniken hervorgebracht hat, konnten Chemiker daraus

Wie ein Ammoniak-Cluster zerplatzt



Werkzeuge zur direkten Beobachtung entsprechend kurzer Prozesse entwickeln. In der Femtochemie, für deren Grundlegung Ahmed Zewail 1999 den Chemie-Nobelpreis erhielt, werden chemische Reaktionen mit Anrege-Laserpulsen passender Energie in Gang gesetzt; dann wird der Verlauf der Reaktion

durch Fluoreszenz oder Ionisation mittels entsprechend verzögerter Abtastpulse untersucht (siehe Spektrum der Wissenschaft 12/1999, S. 12).

Die Femtochemie von Clustern ist besonders interessant, weil ihre Übergangszustände oft länger andauern. Zum Beispiel macht es einen deutlichen Un- ▷

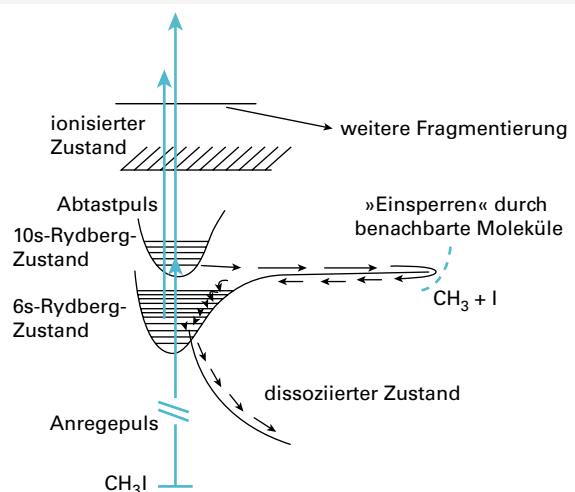
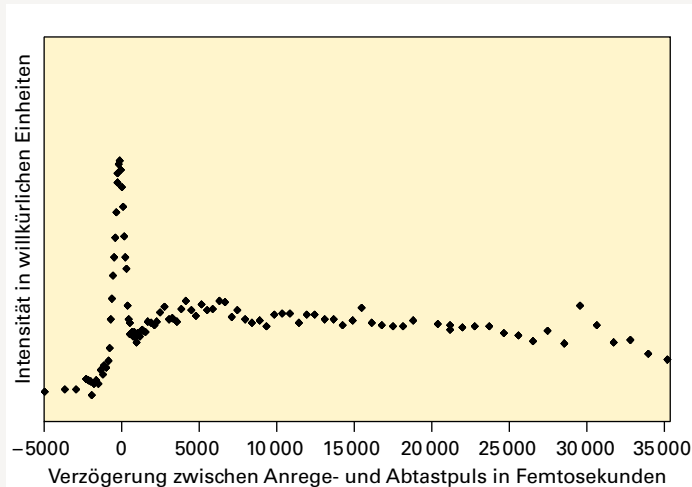
Details einer chemischen Reaktion

Durch Variation der Verzögerungszeit des Abtastpulses entsteht ein detailliertes Bild einer Reaktion. Die Kurve (links) zeigt den Anrege-Abtast-Verlauf bei Methyljodid; die variierende Intensität weist auf Zwischenzustände hin, die rechts skizziert sind.

Zunächst wird das Methyljodid durch den Anregepuls in den 10s-Rydberg-Zustand versetzt. Dessen Lebensdauer ist im Cluster verlängert, weil die Energieniveaus durch die Nähe zu den anderen Molekülen im Cluster verschoben sind und der Rydberg-Zustand schwächer an den dissoziativen Zustand gekoppelt ist. Nach ungefähr 5000 Femtosekunden wird das Signal wieder stärker: Der Rydberg-Zustand dissoziiert schließlich

doch und es entstehen angeregte Jodatome. Sie werden aber durch Energieaustausch mit benachbarten Molekülen quasi eingesperrt. Durch dieses »Caging« am Entkommen gehindert, rekombinieren die Jodatome wieder und es entsteht Methyljodid im niedrigeren 6s-Rydberg-Zustand. Die Ionisierung von Molekülen in diesem Zustand verursacht ein erhöhtes Ionensignal bis zu Verzögerungszeiten um die 60 Pikosekunden.

Letztlich verlieren die Methyljodid-Moleküle durch innere Schwingungen sukzessive doch so viel Energie, dass ihr Zustand sich mit dem Dissoziationszustand kreuzt und sie endgültig dissoziieren.



▷ unterschied, ob ein einzelnes Methyljodid-Molekül – ein Monomer – oder ein Cluster aus zwei Molekülen – ein Dimer – auf denselben elektronischen Zustand angeregt wird (Bild S. 66). Insbesondere

Die Molekülmodelle zeigen, wie das Dimer von 7-Azaindol durch sukzessiven Transfer von Protonen (grün) über einen Zwischenzustand in eine geringfügig umgruppierte Anordnung – ein Tautomer – übergeht. Indem die Autoren diese Tautomerisierung mittels Coulomb-Explosion anhielten, konnten sie das Zwischenprodukt mit 119 atomaren Masseneinheiten (amu) direkt nachweisen. Die beiden Spektren (unten) zeigen das Verhältnis der Monomere mit 118 und 119 amu zur Zeit null (links) sowie 1000 Femtosekunden nach Reaktionsbeginn (rechts). Der Peak bei 119 amu im rechten Spektrum beweist, dass tatsächlich ein Zwischenzustand auftritt und die Reaktion schrittweise abläuft.

unterscheiden sich die Verlaufskurven der Methyljodid-Ionen, die aus den Dimer-Clustern stammen, deutlich von denen für Monomere. Durch Messungen bei verschiedenen Verzögerungszeiten können wir verfolgen, was dabei im Einzelnen geschieht (siehe Kasten auf der vorigen Seite).

Wir wollten aber nicht nur den Mechanismus der Coulomb-Explosion verstehen, sondern auch praktische Anwendungen finden. Insbesondere versuchten wir, mit selektiv eingesetzten Coulomb-Explosionen die Abfolge der Zwischenprodukte einer schnellen chemischen Reaktion zu erforschen.

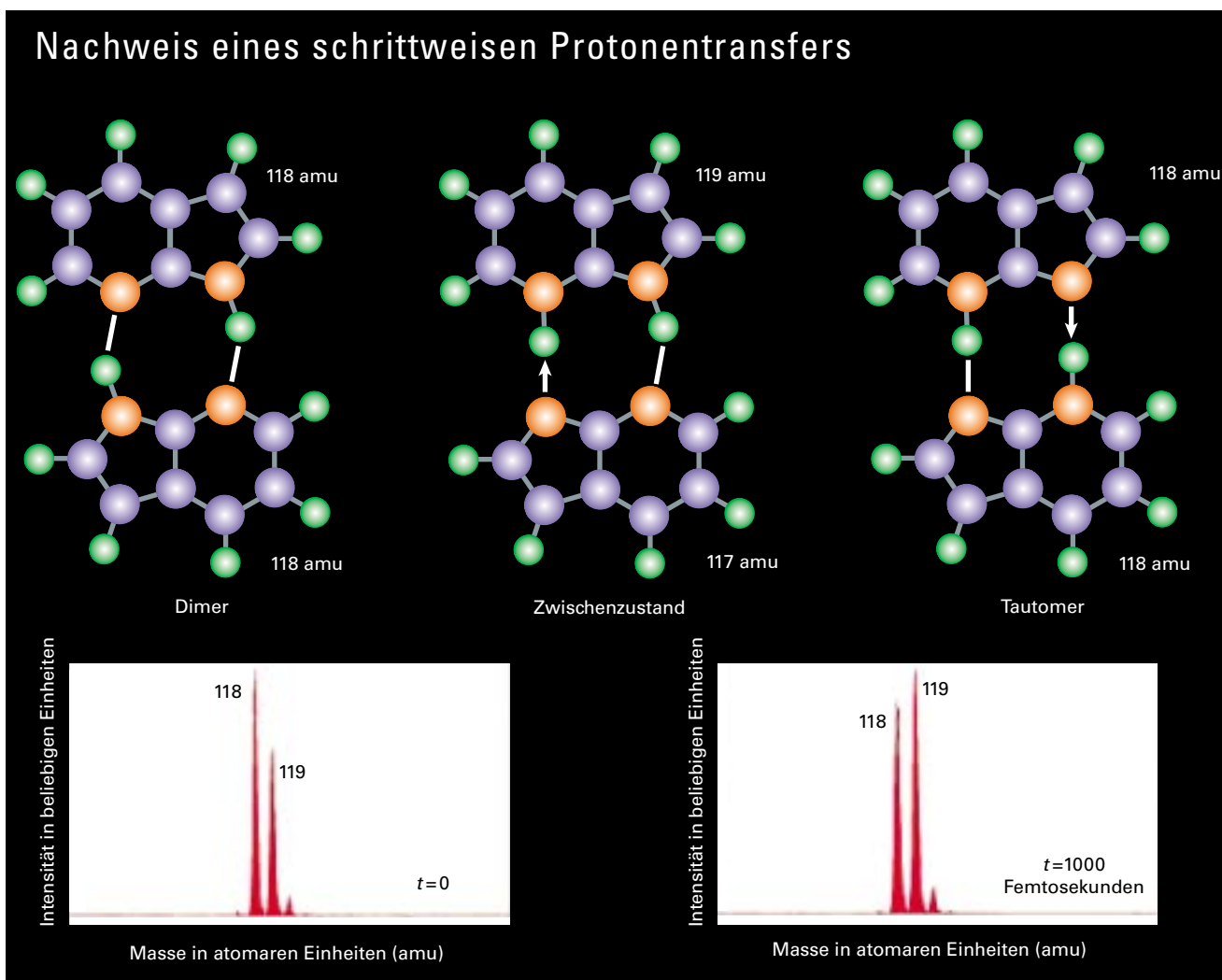
Arretierte Zwischenzustände

Nach Beginn der Reaktion lösten wir mit einem hochintensiven Abtastpuls zu bestimmten Zeiten Coulomb-Explosionen der Reaktionszwischenprodukte aus. Die auf diese Weise festgehaltenen Zwischenprodukte wurden mit einem Flugzeitspektrometer direkt nachgewiesen. Ei-

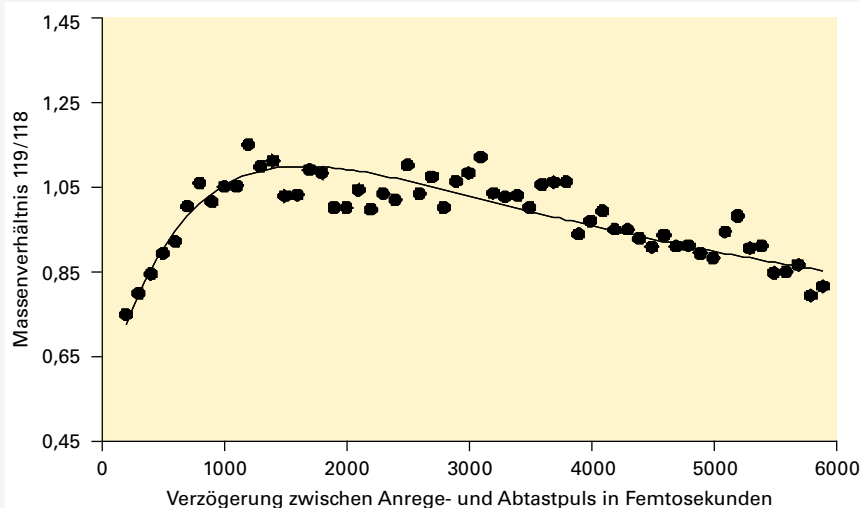
ne besonders interessante Anwendung betrifft eine Hypothese von James Watson und Francis Crick, den beiden Entdeckern der Struktur des Erbmoleküls DNA. Nach ihrer Theorie macht ein Protonentransfer innerhalb von DNA-Basenpaaren diese für Punktmutationen anfällig. Durch den Protonentransfer entsteht ein modifiziertes Basenpaar – ein so genanntes Tautomer –, und infolgedessen wird eine Paarung ungeeigneter Basen wahrscheinlicher.

Der Gruppe um Zewail gelang erstmals durch ein Anrege-Abtast-Experiment an einem Modellsystem, dem Dimer von 7-Azaindol, der Nachweis, dass der Protonentransfer schrittweise vor sich geht. Indem wir zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Auslösen des Protonentransfers eine Coulomb-Explosion des Reaktionszwischenprodukts auslösten, konnten wir den Vorgang genauer aufschlüsseln (Bild unten).

Es gäbe dabei im Prinzip zwei Möglichkeiten. Im einen Fall bildet sich ein



Erst die Coulomb-Explosion des 7-Azaindol-Dimers liefert ein detailliertes Szenario der Tautomerisierung. Das zeitlich variierende Mengenverhältnis der Monomere mit 119 und 118 amu signalisiert einen Protontransfer mit einer Reaktionszeit von rund 600 Femtosekunden, bei dem das Monomer 119 entsteht, sowie einen zweiten, langsameren Protontransfer mit rund 5000 Femtosekunden Reaktionszeit, der es wieder abbaut. Der Nachweis solcher Übergänge gelingt erst, seit die Coulomb-Explosion zeitliche Auflösungen bis zu 20 Femtosekunden ermöglicht.



ANNETTE DE FERRARI

Zwischenzustand, bei dem zwei Protonen an ein Monomer gebunden sind. Dadurch entstehen Zwischenprodukte mit 119 und 117 atomaren Masseneinheiten (amu, für *atomic mass units*), und die Chance für fehlerhafte Paarungen steigt. In einem zweiten Reaktionsschritt wandert dann das zweite Proton vom Molekültyp mit 119 amu zurück zum 117-amu-Typ und es gibt wieder zwei gleiche Hälften zu je 118 amu. Im anderen Fall läuft der Transfer konzertiert ab – das heißt, die Protonen tauschen gleichzeitig die Plätze. Dann entsteht bei der Bildung des Tautomers kein Zwischenprodukt.

Eine handliche chemische Zeilupe

Nur durch den Coulomb-Prozess, der Moleküle mit unterschiedlichem Masse-Ladungs-Verhältnis binnen 20 Femtosekunden zu trennen vermag, lassen sich die Zwischenprodukte nachweisen. Da das Verhältnis von Fragmenten mit 119 amu zu solchen mit 118 amu mit der Verzögerungszeit zwischen Anregung und Nachweis variiert, ist klar, dass die Tautomerisierung in diesem Modellsystem einem schrittweisen Mechanismus folgt (Bild oben). In ähnlicher Weise wird man, so vermuten wir, die Dynamik einer breiten Palette von Reaktionen bald besser untersuchen können als mit traditionellen ultraschnellen spektroskopischen Methoden.

Am Lawrence Livermore National Laboratory wurde versucht, mittels Cou-

lomb-Explosion die Kernfusion von Deuterium-Clustern nachzuweisen. Daraus könnte eine handliche Neutronenquelle hervorgehen.

Auch für die detaillierte Messung der Struktur von kleinen Molekülen wird die Coulomb-Explosion verwendet. Dabei wird das untersuchte Ion – zum Beispiel CH^{4+} – in einer großen Van-de-Graaff-Maschine auf eine kinetische Energie von 200 000 eV pro amu beschleunigt. Dann trifft es auf eine extrem dünne Targetfolie, wobei es innerhalb einiger hundertstel Femtosekunden sämtliche Bindungselektronen verliert. Die Produkte der nachfolgenden Coulomb-Explosion durchdringen die Folie und werden von einem orts- und zeitauflösenden Detektor nachgewiesen. Aus den Messdaten lässt sich die Struktur des Ausgangsmoleküls ableiten.

In ähnlicher Weise können vermutlich auch kleine Cluster erforscht werden. Da sie eher zur Coulomb-Explosion neigen, reichen schon geringere Energien aus. Kompakte Titan-Saphir-Festkörperlaser liefern immer kürzere Pulse und höhere Pulsenergien, mit denen interessante Probleme in Chemie, Physik und Biologie erforscht werden können (Spektrum der Wissenschaft 11/2000, S. 66).

Durch Laseranregung von Proben auf wohl definierte elektronische Zustände vermag man etwas über die ursprüngliche Anordnung der Kerne herauszufinden, denn die Elektronen gehen viel schneller verloren als die Kerne sich bewegen. Da es immer einfacher wird,

auf diese Weise die Struktur und Reaktionsdynamik von Clustern zu untersuchen, dürfen wir in naher Zukunft vielfältige Anwendungen erwarten. \triangleleft



Lutz Poth arbeitet als Chemiker in der Abteilung Performance, Pigments and Colors der Ferro GmbH in Frankfurt/Main. Er promovierte an der Technischen Hochschule in Darmstadt und war Postdoktorand bei A. Welford Castleman jr. an der Pennsylvania State University. **Eric S. Wisniewski** promovierte 2002 bei Castleman und ist nun als Chemiker für die US-Regierung tätig. **A. Welford Castleman jr.** ist Professor für Chemie und Physik an der Pennsylvania State University. Zu seinen Schwerpunkten zählt die Erforschung von Clustern als Bausteine für Nano-Materialien.



© American Scientist Magazine (www.americanscientist.org)

Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science. Von A. Douhal und J. Santamaria. World Scientific Publishing Company, Singapore 2002

Dynamics of Coulomb Explosion and Kinetic Energy Release in Clusters of Heterocyclic Compounds. Von D. A. Card et al. In: Journal of Chemical Physics, Bd. 116, S. 3554 (2002)

Arresting Intermediate States in a Chemical Reaction on a Femtosecond Time Scale: Proton Transfer in Model Base Pairs. Von D. E. Folmer et al. In: Chemical Physics Letters, Bd. 287, S. 1 (1998)

Weblinks zu diesem Thema finden Sie bei www.spektrum.de unter »Inhaltsverzeichnis«.