

PRESSEMITTEILUNG

Femto-Schnappschüsse von der Reaktionskinetik

Berlin, 2. April 2015

Bindungsverhalten von Eisenpentacarbonyl entschlüsselt. Anwendung als Katalysator für die Speicherung von Sonnenenergie

Weitere Informationen:

Dr. Philippe Wernet

Institut Methoden und
Instrumentierung der Forschung
mit Synchrotronstrahlung
Tel.: +49 (0)30-8062-13448
wernet@helmholtz-berlin.de

Pressestelle

Dr. Antonia Rötger

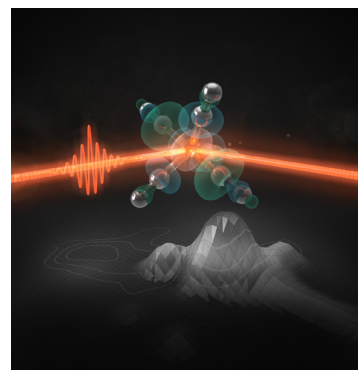
Tel.: +49 (0)30-8062-43733
Fax: +49 (0)30-8062-42998
antonia.roetger@helmholtz-berlin.de

Nach sechs Jahren Arbeit ist es einem internationalen Team aus elf Forschungseinrichtungen gelungen, Schritt für Schritt zu entschlüsseln, wie Licht auf die Außenelektronen einer Metallkomplexverbindung wirkt und die Verbindung als Katalysator aktiviert. Sie hatten dafür, nach vorbereitenden Arbeiten an BESSY II, ein eigenes Experiment am US-amerikanischen Linearbeschleuniger SLAC entwickelt, das eine Zeitauflösung bis zu 100 Femtosekunden ermöglicht. Mit quantenchemischen Berechnungen gelang es ihnen, die Daten zu interpretieren und ein detailliertes Bild von Zwischenstufen und Reaktionskinetik zu gewinnen. Die Arbeit, die nun in Nature erschienen ist, könnte bei der Entwicklung neuartigen Katalysatoren für die chemische Speicherung von Sonnenenergie helfen.

Alle Pflanzen tun es: Sie speichern mit Hilfe einer Metallkomplexverbindung die Sonnenenergie in Form von Kohlenwasserstoffen. Auch für unsere Energieversorgung wäre es ideal, wenn wir Sonnenlicht chemisch speichern könnten. Doch dafür müssten wir besser verstehen, was genau geschieht, wenn Photonen auf Moleküle treffen. Die wesentlichen Prozesse laufen dabei auf Zeitskalen von nur wenigen hundert Femtosekunden (eine Femtosekunde = 10^{-15} s) ab. Nun ist es einem internationalen Forschungsteam erstmals gelungen, die Entstehung der chemischen Bindungen, die sich ultraschnell aufbauen, auf der Skala von Elektronenorbitalen zu verfolgen. „Wir konnten ermitteln, wie einfallende Photonen die äußeren Elektronen einer Metallcarbonylverbindung neu ordnen. Die Ergebnisse könnten uns helfen, in Zukunft solche Prozesse zielgerichtet zu nutzen, um Sonnenlicht effizienter in chemische Energie umzuwandeln“, erklärt Dr. Philippe Wernet, Erstautor der nun in Nature erschienenen Publikation.

Ballett der Valenzelektronen bei Eisenpentacarbonyl

Ihre Messungen führten sie an Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) durch, einer Metallkomplexverbindung, in der ein Eisen-Atom von fünf Kohlenmonoxid-Gruppen umgeben ist. Die gelbe Flüssigkeit wird als Grundstoff für die Synthese von metallorganischen Verbindungen gebraucht und kommt auch als Katalysator in Frage. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ besitzt 18 äußere Elektronen, sogenannte Valenzelektronen, und ist damit inert wie ein Edelgas. Durch Licht lässt sich das Molekül „aktivieren“: Photonen trennen dabei eine CO-Gruppe und damit zwei äußere Elektronen ab, so dass das verbleibende $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - Molekül nur noch 16 Valenzelektronen besitzt und reaktiv wird; So aktiviert wird das Molekül zum Beispiel eingesetzt, um Methan zu Methanol umzuwandeln. Reaktiv ist die Verbindung aber nur, solange die



Nachdem eine Carbonylgruppe abgetrennt wurde, wirkt das verbleibende Molekül (Eisentetracarbonyl) als Katalysator. Nun konnten die Wissenschaftler die darauffolgenden extrem raschen Prozesse erstmals experimentell beobachten: Dafür verfolgten sie die Entwicklung der äußeren Orbitale mit einem Röntgenlaser und interpretierten die so erhaltenen Energielandkarten mit quantenchemischen Berechnungen.

Illustration: SciStyle Thomas Splettstößer

Valenzelektronen in einer bestimmten Konfiguration sind, dem Singlett-Zustand. Sind sie dagegen im Triplett-Zustand, bleibt das Molekül inert und geht keine weiteren Verbindungen ein, so die Gesetze der Quantenchemie. Mit dem Experiment konnte diese Gesetzmäßigkeit nun auch überprüft werden.

Ein Jahr Aufbau, 60 Stunden Messzeit, vier Jahre Auswertung

An dem Forschungsprojekt waren 21 Forscherinnen und Forscher aus elf Forschungseinrichtungen beteiligt, viele davon im Rahmen des Helmholtz Virtuellen Instituts „Dynamic Pathways in Multidimensional Landscapes“. Das Team um Prof. Dr. Alexander Föhlisch, der seit 2009 das HZB-Institut für Instrumentierung und Forschung mit Synchrotronstrahlung leitet und an der Universität Potsdam lehrt, brachte seine Expertise in zeitaufgelöster resonanter inelastischer Röntgenstreuung ein. Doktorand Kristjan Kunnus und Privatdozent Philippe Wernet bauten das Experiment zusammen mit der Gruppe um Prof. Dr. Simone Techert auf, die damals am MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen zeitaufgelöste chemische Experimente und Probenumgebungen an Röntgenstrahlungsquellen entwickelt hat und inzwischen am DESY forscht und eine Professur mit dem Göttingen Research Campus inne hat. Nach eingehenden Tests an BESSY II wurde der gesamte experimentelle Aufbau verschifft und am Röntgen-Freie-Elektronen-Laser LCLS am SLAC National Laboratory in Kalifornien wieder aufgebaut.

Realisiert wurde ein sogenanntes Anregungs-Abfrage-Experiment: Dabei regt ein sehr kurzer Laserblitz im sichtbaren Wellenlängenbereich die äußeren Elektronen des Moleküls an und nach einer genau definierten Zeitspanne von wenigen hundert Femtosekunden treffen Röntgenpulse auf die Probe, die die Antwort des Systems abfragen. „Wir haben Ende 2009 mit dem Aufbau des Experiments begonnen und konnten dann im Herbst 2010 rund 60 Stunden messen“, erinnert sich Wernet.

Erst die aufwändige Modellierung macht die Daten verständlich

In den folgenden Jahren arbeiteten Michael Odelius und seine Doktorandin Ida Josefsson, Uni Stockholm, daran, das Molekül und seine Anregungszustände mit quantentheoretischen Berechnungen zu modellieren. Erst diese Berechnungen ermöglichten die Interpretation der Daten, bis hin zu detaillierten Aussagen zu den chemischen Wechselwirkungen innerhalb des Systems. „Wir hatten ja im Grunde vierdimensionale Datensätze erzeugt, mit den Koordinaten Einfallende Energie, Transferierte Energie sowie Intensität, und zwar mit unterschiedlichen Zeitabständen zwischen Anregung und Abfrage, erst diese sehr aufwändigen theoretischen Berechnungen machten es möglich, unsere Daten mit chemischen Prozessen in Verbindung zu bringen“, erklärt Kristjan Kunnus.

Ausblick:

Die Ergebnisse zeigen auch, inwieweit die Spinzustände der Elektronen darüber bestimmen, ob Moleküle durch Sonnenlicht in angeregte Zustände übergehen oder nicht. Dies ist eine wichtige Frage, da sich gezeigt hat, dass ultraschnelle Übergänge zwischen Singlett- und Triplett-Zuständen vorkommen und tatsächlich beide möglichen Spinzustände vertreten sind. Die Messungen sind ein erster Schritt hin zur Entwicklung einer multidimensionalen Röntgenspektroskopie mit gepulsten Röntgenquellen wie Freien-Elektronen-Lasern oder auch dem geplanten BESSY-VSR, um die chemische Dynamik an Molekülen im Detail zu untersuchen. „Wenn wir die Reaktionskinetik genau verstehen, können wir gewünschte Reaktionen begünstigen, zum Beispiel, um Sonnenenergie chemisch zu speichern“, so Wernet.

Das **Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB)** betreibt und entwickelt Großgeräte für die Forschung mit Photonen (Synchrotronstrahlung) und Neutronen mit international konkurrenzfähigen oder sogar einmaligen Experimentiermöglichkeiten. Diese Experimentiermöglichkeiten werden jährlich von mehr als 2500 Gästen aus Universitäten und außeruniversitären Forschungseinrichtungen weltweit genutzt. Das Helmholtz-Zentrum Berlin betreibt Materialforschung zu solchen Themen, die besondere Anforderungen an die Großgeräte stellen. Forschungsthemen sind Materialforschung für die Energietechnologien, Magnetische Materialien und Funktionale Materialien. Im Schwerpunkt Solarenergieforschung steht die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen im Vordergrund, aber auch chemische Treibstoffe aus Sonnenlicht sind ein wichtiger Forschungsgegenstand. Am HZB arbeiten rund 1100 Mitarbeiter/innen, davon etwa 800 auf dem Campus Lise-Meitner in Wannsee und 300 auf dem Campus Wilhelm-Conrad-Röntgen in Adlershof.

Das HZB ist Mitglied in der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren e.V., der größten Wissenschaftsorganisation Deutschlands.