

Press release**Max-Planck-Institut für Struktur und Dynamik der Materie****Dr. Joerg Harms**

03/29/2017

<http://idw-online.de/en/news670517>Research results
Chemistry, Physics / astronomy
transregional, national**Flipper auf atomarem Niveau****Wissenschaftler des MPI für Struktur und Dynamik der Materie (MPSD) am CFEL (Center for Free-Electron Laser Science) in Hamburg und von der Universität Edinburgh haben für die Photodissoziation von Triiodid-Anionen (einer klassische Lehrbuchreaktion.) einen neuen Zwischenzustand entdeckt.**

Die Photodissoziation von Triiodid Anionen ($[\text{I}_3]^-$) ist eine klassische Lehrbuchreaktion, die sowohl in Lösung als auch in der Gasphase umfassend untersucht wurde. Das Sondieren der ultraschnellen Dynamik dieser Reaktion im festen Zustand war jedoch aufgrund der partiellen Reversibilität der Reaktion und ihrer Empfindlichkeit gegenüber experimentellen Bedingungen als schwierig erachtet worden. Ein Team von Wissenschaftlern des MPSD am CFEL in Hamburg und der Universität Edinburgh haben jetzt durch ein verbessertes Probenhandling ein neues Reaktionszwischenprodukt entdeckt, das Tetraiodidradikalanion ($[\text{I}_4]^-$), welches als Ergebnis der eindeutigen Ordnung von $[\text{I}_3]^-$ im Kristallgitter gebildet wurde, um das dissoziierende Jod-Atom zu leiten, - in einem Prozeß der an eine Newtonsche Wiege in Quantengröße erinnert. Die Ergebnisse sind jetzt in Nature Chemistry veröffentlicht.

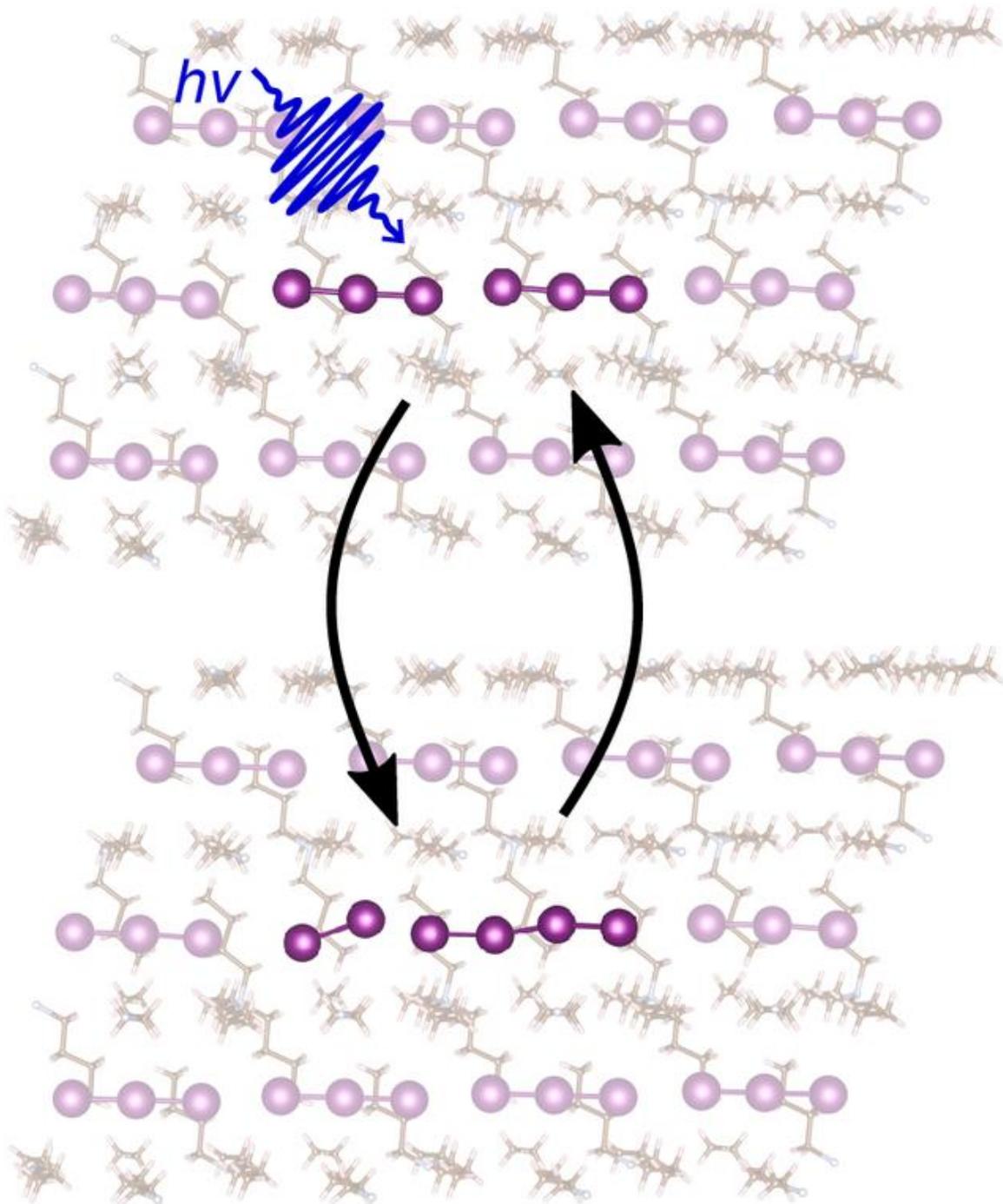
In Lösung dissoziieren die Triiodidanionen überwiegend in Iodradikal ($[\text{I}]^\cdot$) und Diiodid ($[\text{I}_2]^\cdot$) Radikale. Das umliegende Lösungsmittel spielt bei der Trägheitsbegrenzung der Reaktionsprodukte eine passive Rolle, die letztlich einer geminaten und nicht-geminaten Rekombination unterliegen. In dem geordneten Ionengitter der Tetra-n-butylammonium-Triiodid-Kristallen wurde im Gegensatz dazu ein dramatisch unterschiedliches Verhalten gefunden. Hierbei beschränkt die lokale Geometrie die Reaktion und damit wird das primäre Photoprodukt, Iodradikal ($[\text{I}]^\cdot$), durch das Gitter geführt, um eine Bindung mit einem benachbarten ($[\text{I}_2]^\cdot$), zu bilden, was zu einem sekundären Reaktionsprodukt dem Tetraiodid-Radikal-Anion ($[\text{I}_4]^\cdot$) führt, was bisher nicht für diese Reaktion beschrieben wurde. Wie in der Abbildung gezeigt, sind die Reaktanten buchstäblich in dem Gitter ausgerichtet um dieses Vier-Atom-Zwischenprodukt zu bilden. "Die dissoziierten Iodatome kollidieren in einer Newtonschen Wiege (einfaches Kugelstoßpendel) in Quanten Dimension mit anderen Triiodidmolekülen, um dieses neuartige Reaktionsprodukt zu bilden", erklärt Dwayne Miller, und er fügt hinzu: " Am wichtigsten ist, dass wir gezeigt haben, dass das Gitter den Reaktionsweg der Festkörper-Photochemie kohärent auf Femto- bis Pikosekunden-Zeitskalen leitet."

Dieses Phänomen konnte nur dank neuer Proben-, Datenerfassungs- und Analysetechniken die am MPSD in Hamburg entwickelt wurden, sowie theoretische Berechnungen, durchgeführt an der Universität Edinburgh, beobachtet werden, um die elektronischen und vibrierenden Zuordnungen der verschiedenen Reaktionsteilnehmer zu unterstützen, die bislang die detaillierteste Auflösung der Reaktionszwischenstufen sowie die kohärenten Modi, welche die Triiodid-Photodissoziationsreaktion treiben, ermöglichten.

"Diese Beobachtungen bieten einen anderen konzeptionellen Rahmen um über Reaktionsprozesse nachzudenken und können einen Weg zeigen, wie man chemische Systeme an ein Bad als Mittel zur Erhöhung der Längenskalen unter chemischer Kontrolle koppelt ", schließt Miller ab.

URL for press release: <http://www.mpsd.mpg.de/en/research/ard/ard> - Webseite der Forschung von Prof. Miller

URL for press release: <https://dx.doi.org/10.1038/nchem.2751> - Original Publikation bei Nature Chemistry



Darstellung der Photodissoziation von Triiodid, initiiert durch einen Laserpuls und die sekundäre Reaktion, die zu dem neuen 4-Atom-Zwischenprodukt führt, gefolgt von der Rekombinationsreaktion.

Bild aus R. Xian et al. Nat. Chem. (2017), DOI: 10.1038/nchem.2751

