

GUSTAV-HERTZ-PREIS

# Beim Austausch ertappt

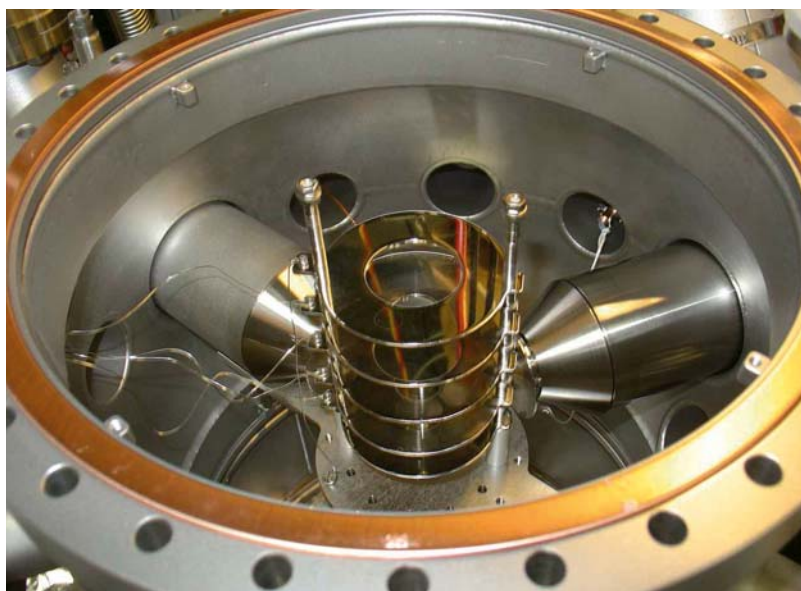
Stoßexperimente zwischen Ionen und Molekülen offenbaren einen wichtigen, neuen Reaktionsmechanismus.

Roland Wester

Eine chemische Reaktionsformel ist schnell aufgeschrieben, doch verbergen sich dahinter meist zahlreiche elementare Reaktionsschritte. Diese genau zu beschreiben und bestenfalls für die Synthese komplexer Moleküle gezielt einzusetzen, ist eine Herausforderung, der sich Chemiker und Physiker stellen müssen. Diese Aufgabe kann nur durch genaue experimentelle Beobachtungen gelingen, an denen sich theoretische Modelle testen lassen.

Der Volksmund sagt: Chemie ist, wenn es knallt und stinkt. Aber welche Energie treibt die Schallwellen? Wie entstehen die geruchsintensiven Moleküle? Und wie kann man neue Materialien herstellen, ohne dafür ein Übermaß an Energie bereitstellen zu müssen oder unnötig die Atmosphäre zu belasten? Um diese Fragen zu beantworten, würde man gerne mithilfe der bekannten Schrödinger-Gleichung ausrechnen, wie chemische Reaktionen ablaufen. Allerdings hat schon Paul Dirac festgestellt, dass wir zwar die Grundgleichungen fast der ganzen Physik und der gesamten Chemie kennen, dass die Schwierigkeit aber darin besteht, sie anzuwenden [1]. Auch achtzig Jahre nach der Formulierung der Quantenmechanik verhindern die Komplexität einer chemischen Reaktion und die Vielfalt der auftretenden Phänomene den rein analytischen Zugang immer noch. Stattdessen verlangen sie nach genauen experimentellen Beobachtungen, an denen sich die numerischen Verfahren messen lassen.

In einer Reaktion entstehen aus Atomen und Molekülen neue chemische Verbindungen. Ein bekanntes Beispiel ist die Knallgasreaktion  $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \Delta E$ . Diese Formel beschreibt die Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser unter Freisetzung von Energie, wie sie z. B. in Brennstoffzellen oder in Raketenantrieben abläuft. Die Formel verschweigt allerdings, dass in einem Gasgemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  viele elementare Schritte ablaufen müssen, damit am Ende Wasser entsteht. In diesem Fall steht die stoßinduzierte Spaltung eines Wasserstoffmoleküls am Anfang und der Transfer eines Wasserstoffatoms von einem anderen Wasserstoffmolekül auf ein OH-Radikal am Ende einer verzweigten Kette reaktiver Stoßprozesse. Noch komplexer gestaltet sich die Situation in Flüssigkeiten oder in Anwesenheit von Katalysator-Oberflächen. Auch ist zunächst eine gewisse Zündenergie notwendig, damit die Atome die



Mithilfe gekreuzter Strahlen von Molekülen (von links) und Ionen (von rechts)

lassen sich elementare molekulare Reaktionen untersuchen.

Energiebarrieren auf dem Weg zur Wassererzeugung überwinden können.

Die technische Synthese der meisten komplexen Moleküle beruht noch heute auf einer großen Vielzahl semi-empirischer Befunde und Modelle – und demonstriert damit zugleich den außerordentlichen Erfolg dieses Ansatzes in Chemie, Biomedizin und Materialwissenschaft. Trotzdem, oder gerade deshalb, ist es ein wichtiges Ziel der modernen Molekülphysik, die zugrundeliegenden dynamischen Prozesse auf atomarer Ebene aufzuklären, um neue Wege zu finden, komplexe Moleküle effizient und nachhaltig herzustellen. Gleichzeitig stellt dieses Ziel unsere Möglichkeiten

## KOMPAKT

- Um komplexe Moleküle effizient zu synthetisieren, ist es erforderlich, die zugrundeliegenden dynamischen Prozesse auf atomarer Ebene zu verstehen.
- Nukleophile Substitutionsreaktionen sind eine der wichtigsten Reaktionsklassen in der chemischen Synthese, denn sie erlauben es, eine molekulare Gruppe gegen eine andere Einheit auszutauschen und damit komplexe organische Moleküle herzustellen.
- Stoßexperimente mit langsamen Ionen und Molekülen haben erstmals gezeigt, dass die nukleophile Substitution  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{I}^-$  bei einer Relativenergie von 1,9 eV bevorzugt in kollinearere Geometrie abläuft.

Priv.-Doz. Dr. Roland Wester, Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gustav-Hertz-Preises 2009 auf der 73. Jahrestagung der DPG in Hamburg.

zum Verständnis komplexer, quantenmechanischer Dynamik auf einen genauen Prüfstand.

Bereits Generationen von Physikern und Chemikern beschäftigen sich mit der experimentellen Untersuchung elementarer molekularer Reaktionsprozesse. Als wichtiges Werkzeug haben sich dünne Strahlen aus Molekülen erwiesen, die im Vakuum miteinander kollidieren. Otto Stern führte dazu bereits in den 1920er-Jahren Pionierarbeiten durch. Doch es dauerte noch einige Jahrzehnte, bis erstmals reaktive Stöße einzelner Moleküle zu beobachten waren – zunächst vor allem von Alkali-Atomen, weil sie sich experimentell leicht nachweisen ließen.

Einen entscheidenden Durchbruch brachten die ersten präzisen Messungen zur Reaktion von Fluor mit Wasserstoff  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  [2]. Dieses Modell einer exothermen Reaktion repräsentiert gewissermaßen das „Wasserstoffatom der Reaktionsdynamik“. Die resultierenden Wirkungsquerschnitte offenbarten als Funktion von Energie und Streuwinkel eine vielfältige Dynamik, die sich mit den verfügbaren Rechnungen zu dieser Reaktion vergleichen ließen. In diesen ersten Messungen war es für die Bestimmung des Streuwinkels noch erforderlich, einen Detektor im Vakuum schrittweise von einer Winkeleinstellung zur nächsten zu bewegen. Entsprechend langwierig und schwierig gestalteten sich diese Experimente.

In den letzten Jahren ist die Präzision für das  $F + H_2$ -System kontinuierlich gestiegen, sodass heute Experiment und Theorie quantitativ beeindruckend übereinstimmen [3]. Gleichzeitig bestätigten die Untersuchungen, dass eine quantenmechanische Resonanz, die sog. Feshbach-Resonanz, diese Reaktion beeinflusst. Sie lässt sich hervorrufen, indem man die Bewegung der sich nähernden Reaktionspartner an andere interne Freiheitsgrade im Reaktionskomplex koppelt. Es ist außerordentlich schwierig, eine Feshbach-

Resonanz in chemischen Reaktionen aufzuspüren. In der Vergangenheit wurde die Existenz einer solchen Resonanz in der Reaktion  $F + H_2$  in verschiedenen theoretischen Arbeiten kontrovers diskutiert. Erst vor drei Jahren belegte eine Arbeit, dass eine Feshbach-Resonanz die bei bestimmten Relativenergien beobachteten, deutlich veränderten Streuwinkel der Reaktionsprodukte hervorruft [3].

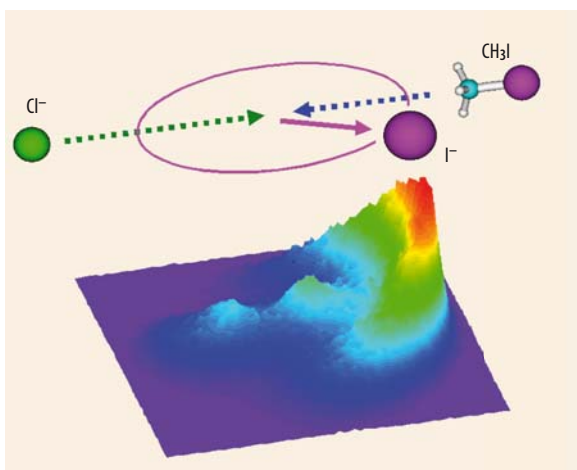
## Für mehr Verständnis

Die Arbeit an dreiatomigen Reaktionen hat unser Verständnis des Ablaufs chemischer Reaktionen deutlich vorangebracht. Die allermeisten molekularen Reaktionen, die in der chemischen Synthese, in unserer Umwelt oder in lebenden Zellen vorkommen, involvieren jedoch mehr als drei Atome. Damit wird die Dynamik nicht nur komplizierter, sondern erhält qualitativ neue Eigenschaften. Die oben beschriebenen Reaktionen beinhalten im Anfangs- und Endzustand ausschließlich zweiatomige Moleküle. Diese haben nur jeweils einen einzigen Vibrationsfreiheitsgrad, und die zugehörigen Bindungen werden während der Reaktion vollständig gebrochen oder ganz neu geknüpft. Im Gegensatz dazu gibt es in Reaktionen größerer Moleküle immer auch interne Freiheitsgrade, die nicht direkt von der Reaktion betroffen sind, aber sie trotzdem maßgeblich beeinflussen können.

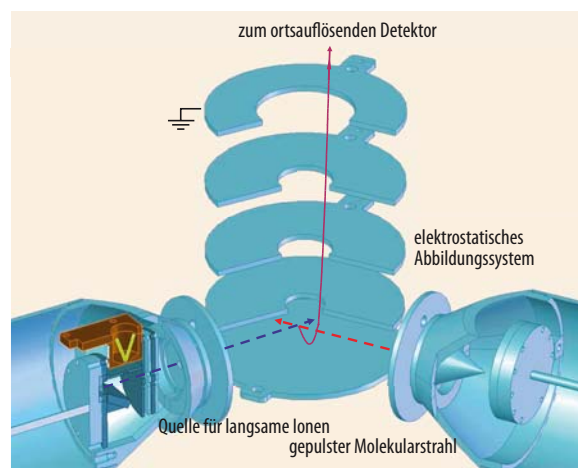
Ein Modellsystem für eine mehratomige Reaktion, die bereits viele der Eigenschaften komplexer Reaktionen zeigt, ist die elementare nukleophile Substitutionsreaktion



Nukleophile Substitutionsreaktionen zwischen zwei stoßenden Partnern, abgekürzt  $S_N2$ -Reaktionen, sind



**Abb. 1** Der differenzielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/dv_1, dv_2, dv_3$  verdeutlicht die große Wahrscheinlichkeit für nahezu kollineare Streuung des Iod-Anions für die elementare nukleophile Substitutionsreaktion bei einer Relativenergie von 1,9 eV („Berg“ rechts im Bild). Nur in etwa zehn Prozent der Fälle dreht sich bei dieser Energie das  $CH_3I$ -Molekül vor der Substitution (Nebenmaxima in der Mitte des Bildes).



**Abb. 2** Die Stoß-Experimente zwischen Ionen und Molekülen werden mit zwei langsamen, sich kreuzenden Strahlen durchgeführt. Für die langsamen Ionen haben wir dazu eine spezielle Quelle entwickelt. Eine schnell gepulste Düse injiziert die neutralen Moleküle. Der Kreuzungspunkt befindet sich im Zentrum einer elektrostatischen Linsenordnung, die die Reaktionsprodukte je nach ihrer transversalen Geschwindigkeit auf verschiedene Punkte eines ortsempfindlichen Detektors abbildet.

in der chemischen Synthese von entscheidender Bedeutung, da sie es erlauben, eine molekulare Gruppe gegen eine andere Einheit auszutauschen und so komplexe organische Moleküle zu synthetisieren. Auch in lebenden Zellen läuft diese Reaktion ab. In unserem Beispiel bindet sich ein negatives Chlor-Ion an das zentrale Kohlenstoffatom und verdrängt dabei das Iod-Atom, das – nun selbst negativ geladen – das neu gebildete Molekül verlässt (Abb. 1). Zwar sind die Wasserstoffatome gemäß dieser Summenformel eigentlich unbeteiligt, allerdings muss der ganze Wasserstoffschirm „umklappen“, um wieder eine Tetraeder-Struktur zu bilden. Die Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit den Chlor- und Iod-Anionen spielt dabei eine entscheidende Rolle für den Reaktionsablauf.

### In gekreuzten Strahlen

In den vergangenen Jahren haben wir in Freiburg verschiedene experimentelle Techniken kombiniert und weiterentwickelt, um erstmalig den Ablauf komplexer Reaktionen geladener Teilchen, wie der nukleophilen Substitution, abzubilden (Abb. 2) [4]. Unser Ziel war es, langsame Ionen mit neutralen Molekülen unter genauer Kenntnis beider Impulsvektoren zur Kollision zu bringen. Dies lässt sich mit gekreuzten Strahlen erreichen, wie sie von neutralen Reaktionen bereits bekannt sind. Allerdings liegen in neutralen Molekularstrahlen etwa  $10^{10}$  bis  $10^{12}$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$  vor, während die Coulomb-Abstoßung es verhindert, mehr als ca.  $10^4$  langsame Ionen pro  $\text{cm}^3$  zu verwenden. Dies führt zu einer drastisch kleineren Signalrate. Auch langsame Ionen zu erzeugen, gestaltete sich zunächst schwierig. Erst unterhalb von einem Elektronenvolt ist die kinetische Energie der Ionen vergleichbar mit den Anregungsenergien im Molekül, sodass interessante dynamische Effekte zu erwarten sind.

Zum Nachweis der Reaktionsprodukte, die aus der Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen entstehen, dient ein ortsauflösender Detektor auf der Basis von Mikrokanalplatten, dessen Nachweisempfindlichkeit für einzelne Ionen exakt auf die erwartete Ankunftszeit der gesuchten Reaktionsprodukte abgestimmt ist. Mit dieser Technik, die wir erstmals auf Ion-Molekül-Reaktionen angewendet haben, registrieren wir alle auftretenden Reaktionsprodukte in einem Raumwinkel von  $4\pi$ . Dies und die hohe Sensitivität waren entscheidend, um mit einer Rate von typisch 1 Hz Ion-Molekül-Reaktionen zu beobachten. Eine CCD-Kamera zeichnet auf, wo die Reaktionsprodukte auftreffen.

Um die Reaktion (1) zu untersuchen, haben wir Pakete von  $\text{Cl}^-$ -Ionen mit  $\text{CH}_3\text{I}$ -Molekülen zur Kollision gebracht [5, 6]. Nach wenigen Stunden der Datennahme zeigt sich bereits die Häufigkeitsverteilung der Produktgeschwindigkeiten. Sie repräsentiert nach Transformation ins Schwerpunktsystem des Reaktionskomplexes den differentiellen Wirkungsquerschnitt für reaktive Streuung in ein bestimmtes Raumwinkelele-

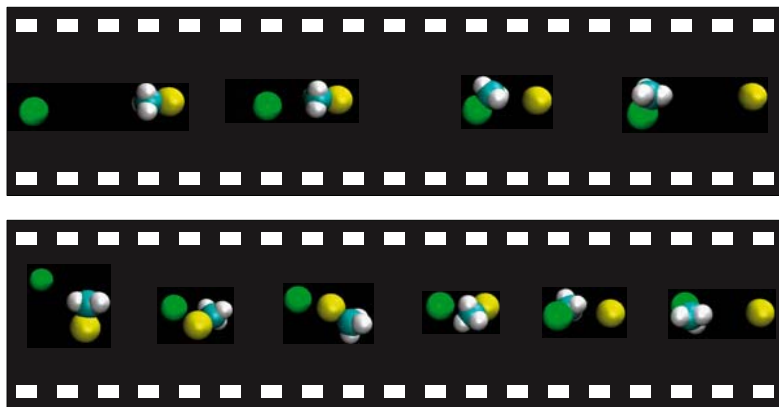


Abb. 3 Die obere Bildsequenz von numerisch berechneten klassischen Trajektorien zeigt den kollinearen Verlauf der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion aus Abb. 1. Dieser Verlauf dominiert die Reaktionswahrscheinlichkeit.

Der Kreiselmeechanismus (unten) kommt in etwa 10 % der reaktiven Trajektorien vor. Dabei dreht sich das  $\text{CH}_3\text{I}$ -Molekül vor der Substitution einmal um  $360^\circ$ .

ment bei einer bestimmten Geschwindigkeit. Für eine Relativenergie von 1,9 eV dominiert ein Maximum bei Streuwinkeln nahe  $180^\circ$  den Wirkungsquerschnitt (Abb. 1). In dem Fall stimmt die Flugrichtung des Iod-Produktes mit derjenigen des einfallenden  $\text{Cl}^-$  überein. Die Reaktion läuft demnach bevorzugt in kollinearere Geometrie ab. Dieses anschauliche Bild für eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wurde schon in den 1930er-Jahren postuliert und findet sich seitdem in jedem Lehrbuch der organischen Chemie. Wir konnten den genauen Ablauf erstmalig experimentell beobachten. Bei langsamerer Annäherung der Reaktionspartner gilt dieses einfache Bild nicht mehr: Unterhalb von etwa 0,5 eV bilden sich längerlebige Reaktionskomplexe, die zu einer vollständig isotropen Streuung führen [5].

### Eine Frage der Kombination

Um die vielen Details in den gemessenen Verteilungen zu verstehen, ist es notwendig, diese mit Rechnungen zu kombinieren. Allerdings ist die theoretische Beschreibung mehratomiger Reaktionen erheblich aufwändiger als für die eingangs beschriebenen Dreikörperprozesse. Diese Schwierigkeit ist bereits aus der Dimensionalität des Problems verständlich: Ein System aus  $N$  Atomen lässt sich nach Separation von Schwerpunktsbewegung und globaler Rotation und mittels Born-Oppenheimer-Näherung durch ein  $3N-6$ -dimensionales Wechselwirkungspotential beschreiben. Dazu ist es erforderlich, das  $3N-6$ -dimensionale Streuproblem zu berechnen. Dies gelingt heute standardmäßig nur für  $N = 3$ , also den einfachen Dreikörperfall.

Unsere  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion läuft aber in zwölf Dimensionen ab. Dafür muss man bis auf weiteres auf drastische Näherungsverfahren zurückgreifen, wie die Reduktion auf wenige wesentliche Freiheitsgrade [7] oder die Vernachlässigung der Wellennatur der Atome in klassischen zwölfdimensionalen Trajektorienrechnungen [8]. Mit letzterem Verfahren konnte die Gruppe um Bill Hase unsere Ergebnisse zur kinetischen Energie der produzierten Iod-Ionen bestätigen. Neben

dem kollinearen Reaktionsverlauf konnten wir einen weiteren Mechanismus identifizieren, der bei einer Energie von 1,9 eV mit etwa 10 % Wahrscheinlichkeit abläuft (Abb. 3). Bei diesem Kreiselmehanismus dreht sich das ankommende  $\text{CH}_3\text{I}$ -Molekül einmal um  $360^\circ$ , bevor die Substitution abläuft. Dadurch wandelt sich ein Großteil der kinetischen Energie in Rotationsenergie des  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Produkts um. Entsprechend langsam bewegen sich die erzeugten  $\text{I}^-$ -Ionen. Dies entspricht den kleinen Nebenmaxima in der Häufigkeitsverteilung bei geringen Produktgeschwindigkeiten (Abb. 1).

## Neuer Blick auf Reaktionen

Unsere Experimente haben ein neues Fenster mit Blick auf die Reaktionsdynamik fundamentaler Reaktionen aus mehreren Atomen aufgestoßen. Wir sind damit gewissermaßen zum „Lithiumatom der Reaktionsdynamik“ vorgedrungen. Wie so oft, wenn neue Beobachtungsmöglichkeiten hinzukommen, tritt Überraschendes zutage: So haben wir einen bisher unbekanntem Reaktionsmechanismus im Ablauf von  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen entdeckt. Hier warten noch weitere interessante Fragen, wie der Einfluss der Stereodynamik – also der Orientierung des  $\text{CH}_3\text{I}$ -Moleküls – auf die Reaktion und die spezifische Auflösung der Kopplung einzelner Vibrationsquantenzustände. In Zukunft sollte es möglich werden, die generelle Bedeutung von Quantenstreuressonanzen, vor allem Feshbach-Resonanzen, für chemische Reaktionen zu analysieren, von denen sich bislang nur wenige experimentell finden ließen.

Die Streuexperimente bieten sich auch für differenzielle Experimente mit größeren Systemen an, wie z. B. massenselektierte, kalte Cluster und biologisch relevante Peptidsequenzen. Sehr vielversprechend für weitere Experimente mit gekreuzten Strahlen, vor allem bei noch viel niedrigeren Energien, ist der geschickte Einsatz inhomogener elektrischer Felder, die dazu dienen, polare Moleküle abzubremesen [9]. Auch weitere theoretische Fortschritte sind notwendig, denn nur Theorie und Experiment gemeinsam kann es gelingen,

die komplexe Dynamik molekularer Reaktionen zu entschlüsseln und für analytische und technische Anwendungen nutzbar zu machen.

\*

Die große Auszeichnung mit dem Gustav-Hertz-Preis verdanke ich einem grandiosen Team von Mitstreitern über viele Jahre. Entscheidend für die Experimente war vor allem Jochen Mikosch, der diese Experimente mit mir zusammen in einem leeren Labor begonnen hat. Verstärkt haben unser Team Ulrike Frühling, Sebastian Trippel, Rico Otto und Christoph Eichhorn. Bill Hase konnten wir für die Theorie gewinnen. Vor allem aber danke ich Matthias Weidemüller für seine vielfältige Unterstützung und jede Menge anregender Diskussionen.

## Literatur

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. R. Soc. Lond. A **123**, 714 (1929)
- [2] Y. T. Lee, Nobel Lecture: Molecular Beam Studies of Elementary Chemical Processes, 1986, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1986/lee-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1986/lee-lecture.pdf)
- [3] M. Qiu et al., Science **311**, 1440 (2006)
- [4] J. Mikosch et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2990 (2006)
- [5] J. Mikosch et al., Science **319**, 183 (2008)
- [6] J. Küpper, Physik Journal, März 2008, S. 18
- [7] S. Schmatz, ChemPhysChem **5**, 600 (2004)
- [8] W. L. Hase, Science **266**, 998 (1994)
- [9] J. J. Gilijamse et al., Science **313**, 1617 (2006)

## DER AUTOR

### Roland Wester

(rechts, mit DPG-Präsident Gerd Litfin) hat in Konstanz und Heidelberg studiert und promoviert. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of California in Berkeley hat er eine Nachwuchsgruppe zur Quantendynamik von Ion-Molekül-Reaktionen an der Universität Freiburg etabliert. Dort hat er zurzeit eine Lehrstuhlvertretung inne. Seine Freizeit gehört der Familie, vor allem seinen beiden Töchtern, und – wenn noch etwas davon übrig bleibt – dem Segeln.



G. Prager