

Das All im Labor

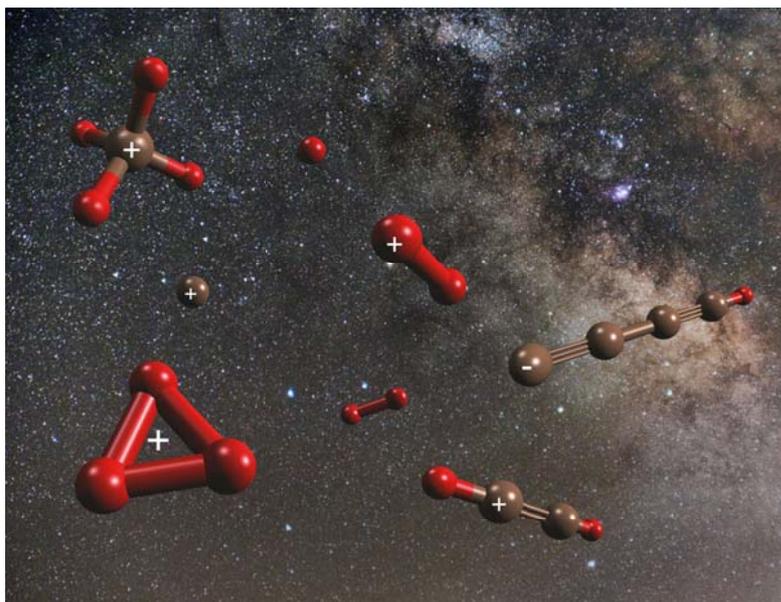
Speichereperimente mit kalten Ionen geben Aufschluss darüber, wie Moleküle im Weltraum entstehen.

Stephan Schlemmer, Oskar Asvany und Roland Wester

Lange Zeit dachte man, dass bei sehr tiefen Temperaturen keine chemischen Reaktionen stattfinden können. Dass dies nicht so ist, beweist die Vielzahl der zum Teil sehr komplexen Moleküle, die sich in kalten Regionen des Weltalls nachweisen lassen. Kalte Ionenfallen erlauben es, die reichhaltige Chemie der Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen, ihre Reaktionsdynamik und ihre Abhängigkeit von den Quantenzuständen zu untersuchen.

Der weite Raum zwischen den Sternen, das interstellare Medium, ist nicht leer. Dort befinden sich Gaswolken, die bei Dichten von 10^3 bis 10^6 Teilchen pro Kubikzentimeter und Temperaturen von fünf bis fünfzig Kelvin überwiegend aus Wasserstoff bestehen. Trotz dieser harschen Bedingungen entstehen dort neue Moleküle. Mittlerweile gelang es Astronomen, über 150 verschiedene Moleküle zu identifizieren, darunter elementare Moleküle wie Wasserstoff (in Form von H_2 und H_3^+) oder Wasserdampf (H_2O) sowie komplexere Verbindungen wie Ethanol (C_2H_5OH) oder Aminoacetonitril (NH_2CH_2CN), ein Vorläufermolekül zur Aminosäure Glycin. Interessanterweise finden sich auch stark deuterierte Moleküle (z. B. D_2H^+ , ND_3 oder CD_3OH).

Bei der Entstehung dieser Moleküle spielen Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen eine wesentliche Rolle. Dies liegt daran, dass die kosmische Teilchenstrahlung und ultraviolettes Licht die vorhandenen Atome und Moleküle kontinuierlich vor allem positiv ionisieren. Während chemische Reaktionen zwischen neutralen Molekülen normalerweise nur bei Energiezufuhr ablaufen, existieren bei Kollisionen von Ionen mit neutralen Partnern oft schnelle Reaktionswege ohne Energiebarriere, die selbst bei tiefsten Temperaturen zu neuen Verbindungen führen. Die Ausgangssubstanzen sind dabei vor allem die Überreste des Urknalls, Wasserstoff und Helium. Die ersten Sterne lieferten allerdings schon bald viele weitere Elemente, erzeugt durch Kernfusion oder in Supernovae. So entstehen z. B. Kohlenwasserstoffmoleküle im interstellaren Medium durch sequenzielle Reaktionen mit H_2 . Zusammen mit der katalytischen Chemie auf eisbedeckten Staubkörnern tragen Ionen-Molekül-Reaktionen so zur Entwicklung des interstellaren Mediums bei und beeinflussen damit maßgeblich die Entstehung neuer Sterne, die dem Kollaps der kalten Wolken folgen.



Die Chemie des interstellaren Mediums wird wesentlich durch Ionen bestimmt.

Möchte man die interstellaren Moleküle und die einzelnen Reaktionswege verstehen, so führt kein Weg an Laborexperimenten vorbei. Diese erlauben es, den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeiten quantitativ zu bestimmen. Mit durchstimmbaren Laserquellen wird es außerdem möglich, diese Reaktionen nicht nur zustandsspezifisch zu untersuchen, sondern auch die spektralen Fingerabdrücke der Ionen hochaufgelöst zu messen, die für die Entdeckung im Weltall unabdingbar sind. Zusammen mit astronomischen Beobachtungen und astrochemischen Modellen steht somit ein empfindliches Werkzeug zur Verfügung, um die im interstellaren Medium herrschenden Bedingungen (vor allem Temperatur und Dichte, aber

KOMPAKT

- Reaktionen zwischen neutralen Molekülen und Ionen sind dafür verantwortlich, dass sogar bei tiefsten Temperaturen im Weltall neue Moleküle entstehen.
- Um diese Reaktionen im Labor zu untersuchen, hat sich besonders die lineare 22-Pol Falle bewährt.
- Der Prozess der Strahlungsassoziation ermöglicht es, endotherme Reaktionen zu „überspringen“. Dadurch ist die Synthese einfacher Kohlenwasserstoffe im interstellaren Medium möglich.
- Laserinduzierte Reaktionen erlauben es zudem, mit nur einigen Hundert Ionen ein Spektrum der Ionen aufzuzeichnen.

Prof. Dr. Stephan Schlemmer und Dr. Oskar Asvany, I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln, Zülpicher Str. 77, 50937 Köln; Dr. Roland Wester, Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg

auch chemische Zusammensetzung) zu bestimmen und so die Entwicklung des interstellaren Mediums und der darin entstehenden Sterne auf kosmischen Zeitskalen zu verstehen.

Für Molekülphysiker ist dies jedoch nicht der einzige Grund, solche Reaktionen zu betrachten. Bei tiefen Temperaturen offenbaren sich nämlich auch interessante quantenmechanische Effekte wie der Tunneleffekt, die Diskretheit der molekularen (Rotations-) Zustände und die Nullpunktenergie der Molekülschwingung der beteiligten Reaktionspartner. Außerdem erlauben es kontrollierte Stoßbedingungen, auf das zugrundeliegende zwischenmolekulare Potential zu schließen, das in Kombination mit der Schrödinger-Gleichung den Stoßprozess beschreibt. Im einfachsten Fall hängt das Potential nur vom Abstand der Stoßpartner ab. In polyatomaren Prozessen ist das Potential allerdings eine multidimensionale Potentialfläche ähnlich einer Gebirgslandschaft. Der Ausgang des Stoßprozesses hängt neben der detaillierten Formgebung der Gipfel, Täler und vor allem der Pässe dieser Landschaft sehr empfindlich davon ab, welche Gesamtenergie zur Verfügung steht und in welcher Richtung sich die Stoßpartner auf dieser Landschaft „auf den Weg machen“. Das Ziel besteht darin, die Reaktionsdynamik auf dieser mikroskopischen Ebene zu verstehen und durch gezielte Präparation der Stoßpartner sogar zu steuern.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität muss man die meisten Ionen im Ultrahochvakuum in eine Falle einsperren, um sie kontrolliert untersuchen zu können. Einer der bekanntesten Ionenspeicher ist die in den 50er-Jahren entwickelte Paul- oder Quadrupolfalle, bei der hochfrequente elektrische Quadrupolfelder die Ionen in der Fallenmitte halten [1]. Zur Kühlung der

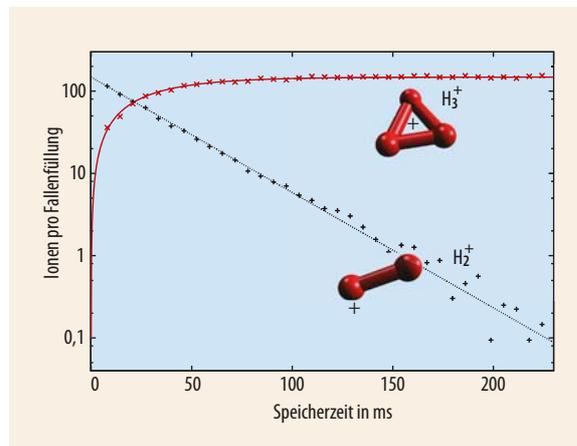


Abb. 1 Um die Zeitabhängigkeit der Reaktion $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ zu untersuchen, wurden etwa 140 H_2^+ -Ionen in die H_2 -gefüllte Falle gebracht, die dann exponentiell „wegreagieren“, während gleichzeitig H_3^+ entsteht.

Ionen dient ein Puffergas aus Helium, das durch Stöße mit der Speicherwand deren Temperatur annimmt. Die wenigen gespeicherten Ionen sind wiederum in das Heliumgas eingebettet, das die Ionen, aufgrund seiner niedrigen Kondensationstemperatur, bis auf etwa 4 K kühlen kann. Allerdings muss man besonders bei leichten Ionen eine Multipolfalle benutzen, die durch eine hohe Anzahl von Polen einen weiten feldfreien Bereich aufweist. Nur so lässt sich ein Aufheizen der Ionen aufgrund der Hochfrequenzfelder vermeiden. Unter den Multipolfallen hat sich in den letzten Jahren in vielen Labors die von Dieter Gerlich (TU Chemnitz) entwickelte lineare 22-Polfalle als Standardinstrument durchgesetzt (Infokasten). Dieses Instrument ist sehr kompakt und lässt sich, auf einen kommerziellen Kryostaten montiert, effektiv kühlen. Reaktionen der gespeicherten Ionen werden untersucht, indem man den gewünschten neutralen Reaktionspartner in kontrollierter Menge der Ionenfalle zuführt.

Stöße mit neutralen Molekülen

Eine der elementarsten Ionen-Molekül-Reaktionen ist die exotherme Reaktion $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$. Durch sie entsteht in Wasserstoff-Plasmen und damit auch im interstellaren Medium das dreiatomige Wasserstoff-Ion. J. J. Thomson wies im Labor H_3^+ bereits 1912 massenspektroskopisch nach [2], allerdings ließ die spektroskopische Identifizierung im Weltall noch achtzig Jahre auf sich warten. Um diese Reaktion zu untersuchen, wird die Falle bei fester Temperatur T homogen mit Wasserstoffgas der Teilchendichte n sowie einigen H_2^+ -Ionen gefüllt. Anschließend zählt man nach einer variablen Speicherzeit die Anzahl verbliebener H_2^+ -Ionen und entstandener H_3^+ -Produkte (Abb. 1). Aufgrund fehlender Barrieren ist diese Reaktion auch bei tiefen Temperaturen (13 K) sehr schnell.

Eine charakteristische Größe, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, ist der Wirkungsquerschnitt σ . Eine einfache Abschätzung beruht darauf,

LINEARE 22-POLFALLE

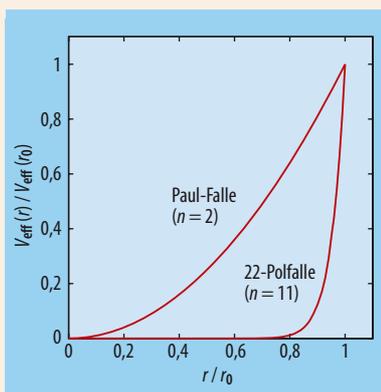
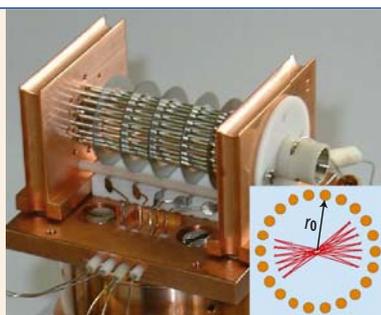
Die 22-Polfalle hat ihren Namen von 22 ca. vier Zentimeter langen Stangen, die einen Zylinder mit Radius $r_0 = 5$ mm umschreiben. Legt man Gleichspannungen $\pm V_0$ mit alternierenden Vorzeichen an die Stangen, so entsteht im Inneren ein statisches Multipolfeld

$$V(r, \varphi) = V_0 (r/r_0)^n \cos(n\varphi).$$

Lässt man nun dieses Potential mit einer hochfrequenten (MHz) Kreisfrequenz Ω sinusförmig oszillieren, so werden die Ionen in der Nähe der Elektroden reflektiert (Inset). Die Bewegung der Ionen in der Falle lässt sich durch ein effektives Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = (n^2 q^2 V_0^2) / (4 m \Omega^2 r_0^2) (r/r_0)^{2n-2}$$

beschreiben. Durch die hohe Multipolarität ($n=11$) der 22-Polfalle ist dieses mechanische Potential nahe den Elektroden sehr steil. Der resultierende weite feldfreie Bereich im Inneren des Speichers ist für die Puffergaskühlung insbesondere von leichten Ionen essenziell.



dass die Reaktion nur dann stattfinden kann, wenn sich die Stoßpartner bis auf atomare Größenordnungen, meist einige Zehntel Nanometer, annähern und damit überhaupt chemisch umwandeln können. Das Langevin-Modell geht davon aus, dass sich einfach geladene Ionen und polarisierbare Moleküle gegenseitig einfangen aufgrund der dominierenden elektrostatischen Anziehung zwischen ihnen, die proportional zu $-\alpha/r^4$ ist mit dem Abstand r und der Polarisierbarkeit α . Daraus ergibt sich der Langevin-Wirkungsquerschnitt, $\sigma \propto 1/v \sqrt{\alpha/\mu}$, mit der reduzierten Masse des Zweiteilchensystems μ und der Relativgeschwindigkeit v . Da dieses Modell Energiebarrieren und andere Details der Wechselwirkung bei kleinen Abständen vernachlässigt (Abb. 2), liefert es nur eine Obergrenze für den tatsächlichen Wirkungsquerschnitt.

Reaktionen in einem thermischen Ensemble wie in einem Speicherexperiment laufen nicht bei konstanter Relativgeschwindigkeit v , sondern bei konstanter Temperatur ab. Maßgeblich ist dann der Ratenkoeffizient $k = \langle \sigma v \rangle$ (in Einheiten von cm^3/s), der sich durch Mittelung über die thermische Geschwindigkeitsverteilung ergibt. Interessanterweise folgt aus dem Langevin-Wirkungsquerschnitt, dass der entsprechende Ratenkoeffizient temperaturunabhängig und konstant ist: $k_L \propto \sqrt{\alpha/\mu}$. Eine dennoch gemessene Temperaturabhängigkeit kann somit viel über das Wesen des zwischenmolekularen Potentials verraten.

Der in Abb. 1 gezeigte Zerfall gehorcht der Ratengleichung $dN/dt = -k n N$ mit der Anzahl N der H_3^+ -Ionen und dem gesuchten thermischen Ratenkoeffizienten k . Der gemessene Ratenkoeffizient stimmt sehr gut mit dem Langevin-Ergebnis $k_L = 2,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ überein. Die Reaktionswahrscheinlichkeit, definiert als Verhältnis von gemessener zu Langevin-Rate, liegt also trotz der tiefen Temperaturen praktisch bei maximalen 100 % und bleibt es bis weit oberhalb der Raumtemperatur. Die Temperaturunabhängigkeit des Ratenkoeffizienten dieser elementaren exothermen Reaktion deutet daher auf einen Potentialverlauf wie in Abb. 2 hin, allerdings ohne Barriere ($E_a = 0$).

Der auf diese Weise gebildete protonierte Wasserstoff H_3^+ ist selbst ein universeller Protonendonator. Das Proton ist nur schwach an das H_2 -Molekül gebunden und geht daher wiederum mit sehr großer Wahrscheinlichkeit beim nächsten Stoß auf ein anderes Molekül weiter. H_3^+ bildet so den Anfang der reichen Ionenchemie im Weltraum. In den meisten Fällen trifft ein H_3^+ -Ion im interstellaren Medium auf ein anderes H_2 -Molekül oder, seltener, auf HD. Man sollte meinen, dass dann alles bleibt wie es ist, selbst wenn das Proton übertragen wird. Bei niedrigen Temperaturen spielen aber auch kleine Energiedifferenzen eine Rolle. Die Reaktion $\text{H}_3^+ + \text{HD} \rightarrow \text{H}_2\text{D}^+ + \text{H}_2$ ist durch die Differenz der Nullpunktsenergien der beteiligten Moleküle leicht exotherm, $\Delta E/k_B = 232 \text{ K}$. Da dieser Wert groß ist im Vergleich zu den Temperaturen dichter Wolken von 10 K, reichert sich in kalten Umgebungen Deuterium massiv in H_3^+ an. Durch den schnellen Protonen- und Deuteronentransfer überträgt sich diese Anreicherung

auf andere Moleküle. Das Verhältnis der Häufigkeiten deuterierter zu hydrogenierter Moleküle liefert daher ein sehr empfindliches Thermometer für die Astrochemie. In extrem kalten Umgebungen (bei ca. 5 K) kann es vorkommen, dass dieses Verhältnis sogar den Wert 1 leicht übersteigt. Weitere Faktoren wie die verschiedenen Kernspinmodifikationen des H_2 -Moleküls beeinflussen die Anreicherung allerdings sehr empfindlich. Die Reaktionen $\text{H}_3^+ + \text{H}_2/\text{HD}$ sind bis heute lückenhaft verstanden, was auch daran liegt, dass quantenmechanische Streurechnungen sogar für dieses einfach erscheinende System mit nur fünf Kernen und vier Elektronen bis heute fehlen.

Schwere Reaktionspartner

Chemisch komplexer werden die Reaktionen, wenn schwerere Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff beteiligt sind. Die Reaktionen $\text{CH}_4^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{H}$ [3] (Abb. 3) und $\text{NH}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^-$ [4] sind Beispiele für exotherme Transferreaktionen, bei denen ein H-Atom übertragen wird. Die zweite Reaktion zeigt, wie die meisten Anion-Molekül-Reaktionen, eine komplexe Potentiallandschaft, die im Gegensatz zu Abb. 2 durch mindestens zwei Minima und eine intermediäre Potentialbarriere gekennzeichnet ist. Bei Zimmertemperatur ist die Wahrscheinlichkeit für diese Reaktion nur etwa 2 %, während sich mit 98 % Wahrscheinlichkeit nur kurzzeitig ein NH_4^- -Komplex bildet, der dann wieder zerfällt ohne zu reagieren. Auch $\text{CH}_4^+ + \text{H}_2$ reagiert nur relativ langsam. In beiden Fällen nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit mit abnehmender Temperatur stark zu, da die jeweiligen Reaktionspartner zunehmend mehr Zeit in intermediären Komplexen verbringen (Abb. 4). Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, die Reaktionsbarriere zu überschreiten bzw. zu durchtunneln und Reaktionsprodukte zu bilden. In der Falle lassen sich diese Reaktionen bis zu Temperaturen von wenigen Kelvin untersuchen. Interessanterweise knickt die Wahrscheinlichkeit der Reaktion von NH_2^- unterhalb von 20 K deutlich ab. Das dadurch entstehende Maximum lässt sich im Rahmen eines klassischen Streuprozesses nicht beschreiben, es

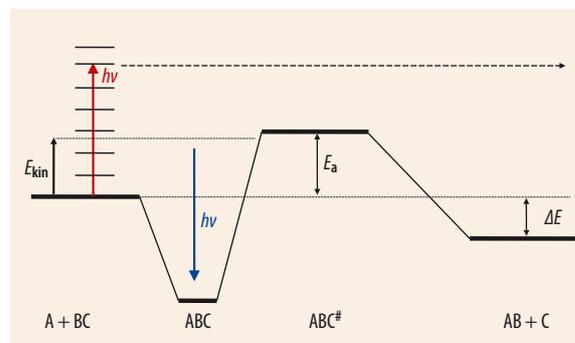


Abb. 2 Verläuft eine chemische Reaktion $A + BC \leftrightarrow AB + C$ exotherm, so wird die Energie ΔE frei. Während der Umwandlung muss allerdings der „Pass“ (ABC^\ddagger , Höhe E_a) überwunden werden. Dazu kann ein Laser z. B. den Reaktanten BC zusätzliche innere Energie zuführen (vgl. Text).

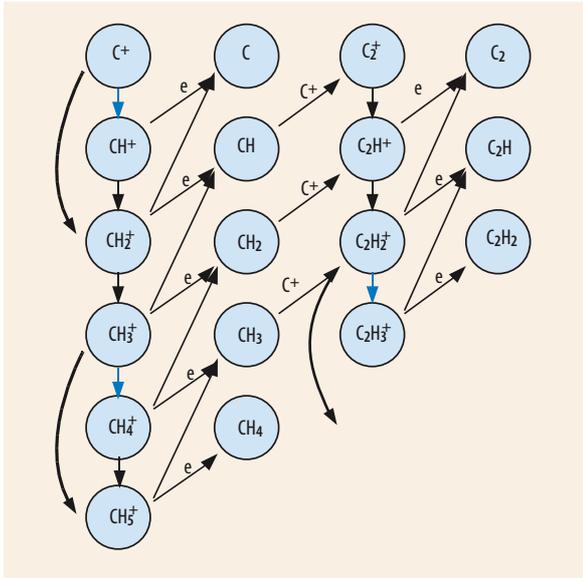


Abb. 3 In diesem vereinfachten Netzwerk zur Bildung von Kohlenwasserstoffmolekülen deuten die unbeschrifteten Pfeile Reaktionen mit molekularem Wasserstoff an. Falls eine Energiebarriere eine Reaktion verhindert (kleine blaue Pfeile), kann die Reaktion über die viel langsamere Anlagerung des Wasserstoffmoleküls, die sog. Strahlungsassoziaton (lange Pfeile), ablaufen. Die anderen Pfeile symbolisieren die Neutralisation mit freien Elektronen und Reaktionen mit C^+ .

könnte vielmehr eine erste Signatur für eine neue, nur quantenmechanisch beschreibbare Reaktionsdynamik bei tiefen Temperaturen sein.

Die bisher genannten Reaktionen sind alle exotherm und haben keine ausgeprägten Barrieren, sodass sie bei tiefen Temperaturen schnell ablaufen. Aber selbst wenn eine chemische Reaktion einen „Pass“ überwinden muss, gibt es bei tiefen Temperaturen Möglichkeiten, das chemische Netzwerk fortzuführen. Beispielsweise hat die Reaktion $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$ eine Potentialbarriere von etwa 0,4 eV, sodass sie im kalten interstellaren Medium nicht stattfinden kann (blauer Pfeil in **Abb. 3**). Da CH^+ auch nicht effektiv in Stößen mit atomarem Wasserstoff gebildet wird, stellt sich die Frage, wie bei tiefen Temperaturen überhaupt einfache Kohlenwasserstoffe entstehen können, wenn schon der erste Reaktionsschritt nicht ablaufen kann. Beim Stoß von C^+ mit H_2 bildet sich ein intermediärer CH_2^+ -Stoßkomplex (ABC in **Abb. 2**). Dieser hat bei den tiefen Temperaturen eine relativ lange Lebensdauer und kann folglich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch spontane Emission eines Photons (blauer Pfeil in **Abb. 2**) stabilisiert werden. Dieser Prozess heißt Strahlungsassoziaton und ist in **Abb. 3** durch lange Pfeile gekennzeichnet. In einer Multipol-Ionenfalle gelang es erstmals, die Strahlungsassoziaton bei astronomisch relevanten Temperaturen und Drücken zu beobachten [5]. Der gemessene Ratenkoeffizient ist etwa sechs Größenordnungen kleiner als die Langevin-Rate, d. h. nur in jedem millionsten Stoß kann der erste Kohlenwasserstoff entstehen. Dennoch ist dieser Prozess wichtig für die Bildung komplexer organischer Moleküle im interstellaren Medium.

Spektroskopie mit laserinduzierten Reaktionen

Speichereperimente mit kalten Ionen haben wesentlich zu unserem heutigen Verständnis der chemischen Netzwerke des interstellaren Mediums beigetragen, auch wenn es für viele Reaktionen noch sehr viel detaillierterer, möglichst zustandsspezifischer Informationen bedarf. Neue Methoden öffnen eine Tür in diese Richtung und erlauben es, die beteiligten Ionen zu spektroskopieren. Dabei untersucht man, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit ändert, wenn Laser und andere schmalbandige Lichtquellen innere Zustände der Ionen anregen.

Als erstes Beispiel betrachten wir die Ablösung eines Elektrons von einem Anion. Diese Photoablösung (Photodetachment) findet je nach Elektronenaffinität bereits mit sichtbarem oder nahem ultravioletten Licht statt, ohne dass ein neutrales Atom oder Molekül als Stoßpartner zur Verfügung stehen muss. Deshalb lassen sich Anionen im Weltraum nur in nennenswerten Häufigkeiten nachweisen, wenn sie von Sternenlicht abgeschirmt sind. Nach dem ersten Nachweis 2006 in kalten Wolken und Hüllen von kohlenstoffreichen Sternen [6] sind mittlerweile fünf verschiedene kettenförmige Kohlenstoffanionen im Weltall bekannt. Um ihre gemessenen Häufigkeiten und ihre Zerstörung in den interstellaren sog. photonendominierten Regionen zu verstehen, sind quantitative Laborexperimente wichtig. So ist z. B. bei OH^- das Elektron mit nur 1,83 eV relativ schwach gebunden, sodass das rote Licht eines Diodenlasers ausreicht, um das Elektron abzulösen [7]. Aus der Abnahme der gespeicherten Anionen mit bzw. ohne Laser (**Abb. 5**) lässt sich der absolute Wirkungsquerschnitt für Elektronenablösung mit 5 % absoluter Genauigkeit bestimmen [8].

Unter geeigneten Umständen lassen sich Ionen-Molekül-Reaktionen in einer Falle dazu nutzen, Spektroskopie an den beteiligten Ionen durchzuführen. So verläuft z. B. die Reaktion $C_2H_2^- + H_2 \rightarrow C_2H_3^- + H$ bei Temperaturen unter 100 K sehr langsam, da der Reaktionsverlauf sogar leicht endotherm ist. Die gemessene

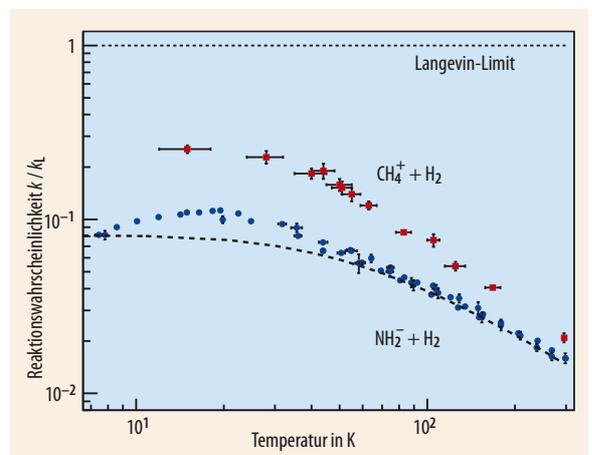


Abb. 4 Die Reaktionen von CH_4^+ bzw. NH_2^- mit Wasserstoffmolekülen sind zwar exotherm, aufgrund der komplexen Potentialenergielandschaften steigen die Ratenkoeffizienten bei tiefen Temperaturen aber an (vgl. Text).

Ausbeute der im Ionendetektor gezählten $C_2H_3^+$ -Ionen ist folglich klein. Die resonante Anregung der $C_2H_2^+$ -Ionen vor der eigentlichen Reaktion (in Abb. 2 mit einer Energieleiter von Zuständen innerer Anregung und dem roten Pfeil symbolisiert) kann nun den Reaktionsverlauf beschleunigen und somit die Zählrate erhöhen. Dieser Prozess heißt laserinduzierte Reaktion (LIR) [9]. Dabei erhält man ein Spektrum der Mutterionen, indem man die Anzahl der Produktionen als Funktion der Laserfrequenz misst (Abb. 6). Die Kombination kalter Ionen mit einer schmalbandigen Strahlungsquelle ermöglicht eine ausgezeichnete Auflösung.¹⁾

Aufgrund des Einzelionennachweises ist LIR sehr empfindlich, und einige Hundert gespeicherte Mutterionen reichen schon aus, um ein Spektrum aufzuzeichnen. Während man bei der klassischen Absorptionsspektroskopie beobachtet, wie eine Vielzahl von Molekülen in einer Absorptionzelle das Licht abschwächt, detektiert LIR die molekulare Veränderung, die einzelne Lichtquanten an den gespeicherten Molekülen herbeiführen. Somit gehört LIR zu den „action spectroscopy“-Methoden. Neben der großen Empfindlichkeit haben diese den Vorteil, dass die Massenselektion ein Gemisch an Ionen wie in Gasentladungszellen verhindert. Durch die Puffergaskühlung ist die Temperatur außerdem wohldefiniert, sodass die Spektren aufgrund der geringeren Besetzung höherer Zustände wesentlich einfacher und die Intensitäten höher sind.

Als Besonderheit kommt bei LIR noch hinzu, dass der Stoß mit dem neutralen Partner ein wesentlicher Bestandteil der Detektionsmethode ist. Somit lassen sich Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit der in einen wohldefinierten Zustand angeregten Ionen treffen, ein wichtiger Schritt in Richtung zustandsselektiver Chemie. So kann z. B. ein Vergleich des LIR-Spektrums mit einem reinen Absorptionsspektrum zeigen, wie die Reaktionsgeschwindigkeit vom Rotationszustand des v_3 -angeregten $C_2H_2^+$ abhängt (Abb. 6). Die Variation der an dem LIR-Prozess beteiligten Parameter liefert weitere Informationen. Misst man die Abhängigkeit des Signals von der Dichte des Reaktionspartners H_2 , so zeigt sich, dass für kleinere Dichten und damit kleinere Stoßraten das angeregte

$C_2H_2^+$ -Ion durch Abgabe eines Photons spontan relaxieren kann. Durch diesen Konkurrenzprozess nimmt das LIR-Signal ab. Aus diesen Messungen ergab sich die Strahlungslebensdauer des v_3 -Schwingungszustandes zu etwa 3 ms [9].

Einen wesentlichen Beitrag haben die „action spectroscopy“-Methoden zur Entschlüsselung des geheimnisvollen CH_5^+ -Ions geleistet. Der Kohlenstoff kann eigentlich nur vier der fünf Protonen binden. In CH_5^+ teilen sich daher zwei Protonen und der Kohlenstoffkern zwei Elektronen und etablieren eine sog. Dreizentren-Zweielektronen-Bindung (3c-2e-Bindung). Obwohl dieses Molekül sehr stabil ist und schon vor über fünfzig Jahren massenspektroskopisch entdeckt wurde, blieb seine genaue Struktur lange unklar. Spektren lagen nicht vor, und quantenmechanische Rechnungen waren zu ungenau, um die niedrigen intramolekularen Potentialbarrieren vorherzusagen. Spekulationen gingen daher sogar soweit, diesem Molekül jegliche Struktur abzusprechen. Demnach wären die fünf Protonen ständig um den C-Kern „geschwirrt“. Erste experimentelle Hinweise auf die Struktur lieferte 1995 die Gruppe von Yuan Tse Lee mit der Prädissoziationsspektroskopie der $CH_5^+(H_2)_n$ -Cluster [10]. Die Infrarotanregung der massenselektierten Cluster im C-H-Streckschwingungsbereich bei 3 μm wurde durch den Verlust einer oder mehrerer angelagerter H_2 -Moleküle detektiert. Dies lieferte allerdings nur eingeschränkte Aussagen über die Struktur des „nackten“ CH_5^+ -Kerns, zeigte aber gleichzeitig, dass die angelagerten H_2 -Moleküle die Bewegungsfreiheit der H-Atome im CH_5^+ sukzessive einschränken. Erste zuverlässige Aussagen über die Struktur des nackten CH_5^+ -Ions lieferte ein vollständiges LIR-Spektrum der endothermen Protontransferreaktion $CH_5^+ + CO_2 \rightarrow CO_2H^+ + CH_4$, aufgezeichnet am weit durchstimmbaren Freien-Elektronen-Laser FELIX [11, 12] (Abb. 7a). Die gute Übereinstimmung mit berechneten IR-Spektren aus der Gruppe von Dominik Marx (Bochum) (Abb. 7b) bestätigte schließlich die theoretisch vorhergesagte Struktur [13], nachdem CH_5^+ für Bruchteile von Pikosekunden aus einem CH_3 -Dreibein und einer 3c-2e-gebundenen H_2 -Einheit besteht, bevor die H_2 -

1) In Abb. 6 werden sogar die beiden Komponenten sichtbar, die durch die zwei verschiedenen Einstellungen des Elektronenbahndrehimpulses zur Molekülachse entstehen (λ -doubling).

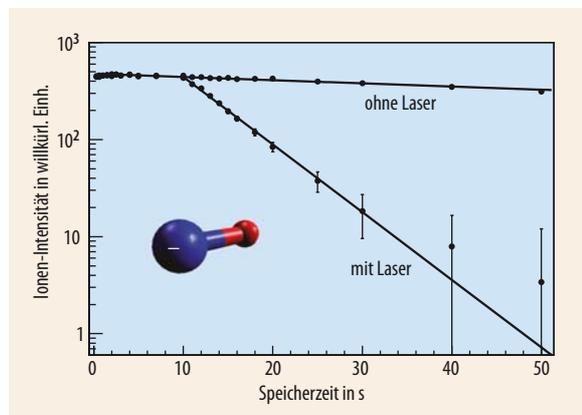


Abb. 5 Aufgrund der Photoablösung nimmt die Zahl der gespeicherten OH^+ -Ionen bei Einstrahlung eines roten Diodenlasers ab. Aus der Zerfallsrate lässt sich der absolute Wirkungsquerschnitt genau bestimmen.

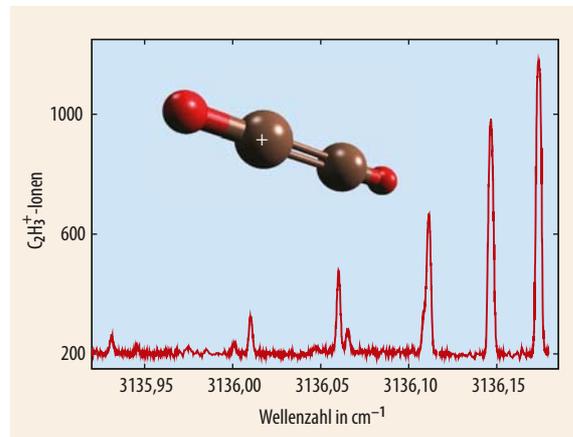


Abb. 6 Bei Laserfrequenzen, die dem Q-Zweig der C-H-Streckschwingungsmode v_3 entsprechen, wird die Reaktion von $C_2H_2^+$ mit H_2 zu $C_2H_3^+$ -Ionen beschleunigt, sodass die Zählrate steigt.

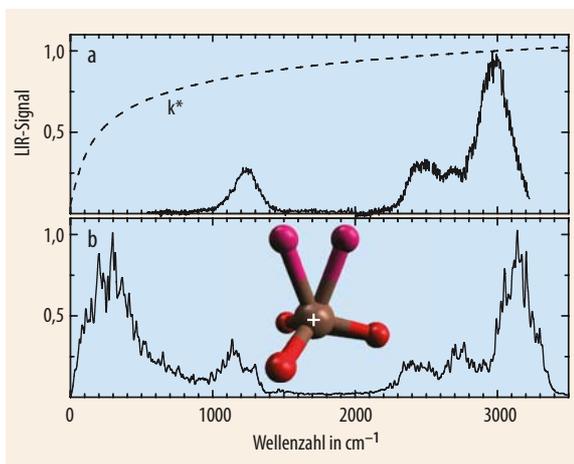


Abb. 7 Breitbandiges IR-Spektrum von CH_5^+ : Das LIR-Spektrum (a), das wegen der Kondensation des Reaktionpartners CO_2 bei 110 K aufgenommen wurde, stimmt oberhalb 500 cm^{-1} sehr gut mit dem gerechneten Spektrum überein (b) und bestätigt somit die gezeigte Struktur von CH_5^+ [11].

Einheit (violett) auf ein anderes H-Paar überspringt. Die schlechte Übereinstimmung mit der Theorie für kleine Anregungsfrequenzen ist auf die schwindende Reaktionswahrscheinlichkeit von LIR bei kleinen Photonenergien zurückzuführen, die in dem experimentellen Spektrum mit k^* modellhaft eingezeichnet ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Die diskutierten Beispiele für Ionen-Molekül-Reaktionen zeigen exemplarisch den Beitrag, den kalte Multipolspeicher zum Verständnis der Reaktionswege und damit zur Modellierung elementarer Ionen-Reaktionen in der Astrophysik geleistet haben und weiterhin leisten. Viele Aspekte der Reaktionsdynamik vor allem komplexer, biochemisch bedeutsamer Moleküle sind allerdings noch völlig offen. Gerade bei sehr tiefen Temperaturen, wo sich klassische Reaktionsdynamik und quantenmechanische Streuung berühren, öffnet sich ein interessantes Feld.

In Bezug auf zustandsselektive Untersuchungen kalter Ionen steht die Verwendung von Multipolfallen erst am Anfang. Aber die Zukunft hat schon begonnen. Erste Experimente zur reinen Rotationsanregung sind kürzlich für die H_2D^+ - und D_2H^+ -Ionen gelungen [14]. Aus spektroskopischer und astronomischer Sicht ist dies wichtig, da sich nun erstmals die zweite Kernspinmodifikation von H_2D^+ im Weltall suchen und damit ein Budget der deuterierten Moleküle aufstellen lässt. Dies kann für unser Verständnis der Astrochemie ein Lackmestest werden. Aber auch bei der Spektroskopie irdischer Moleküle, wie für die Katalyse bedeutsamer Metallcluster oder ganze Aminosäureketten, haben sich kalte Ionenfallen bereits als entscheidend erwiesen. Die quantenzustandsspezifische Reaktivität solcher komplexen Systeme zu verstehen, wird allerdings noch einiger weiterer Arbeit bedürfen.

Danksagung

An dieser Stelle möchten wir uns bei allen unseren Mitarbeitern und Kollegen für die gute Zusammenarbeit über viele Jahre bedanken. Dieser Artikel ist Prof. Dieter Gerlich anlässlich seines nahenden 65. Geburtstages gewidmet. Er hat mit der Entwicklung der Radiofrequenz-Speichertechnologie das hier beschriebene Forschungsgebiet maßgeblich eröffnet.

Literatur

- [1] E. Fischer, *Zeitschrift für Physik* **156**, 1 (1959)
- [2] J. J. Thomson, *Phil. Mag.* **24**, 209 (1912)
- [3] O. Asvany, I. Savić, S. Schlemmer und D. Gerlich, *Chem. Phys.* **298**, 97 (2004)
- [4] R. Otto, J. Mikosch, S. Trippel, M. Weidemüller und R. Wester, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 063201 (2008)
- [5] D. Gerlich und S. Horning, *Chem. Rev.* **92**, 1509 (1992)
- [6] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta und P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **652**, L141 (2006)
- [7] S. Trippel, J. Mikosch, R. Berhane, R. Otto, M. Weidemüller und R. Wester, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193003 (2006)
- [8] P. Hlavenka, R. Otto, S. Trippel, J. Mikosch, M. Weidemüller und R. Wester, *J. Chem. Phys.* **130**, 061105 (2009)
- [9] S. Schlemmer, E. Lescop, J. v. RIchthofen und D. Gerlich, *Chem. Phys.* **117**, 2068 (2002)
- [10] D. Wan Boo, Z. F. Liu, A. G. Suits, J. S. Tse und Y. Tse Lee, *Science* **269**, 57 (1995)
- [11] O. Asvany, P. Kumar P. B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer und D. Marx, *Science* **309**, 1219 (2005)
- [12] G. Niedner-Schatteburg, *Physik Journal*, Oktober 2005, S. 18
- [13] D. Marx und M. Parrinello, *Nature* **375**, 216 (1995)
- [14] O. Asvany, O. Ricken, H. S. P. Müller, M. C. Wiedner, T. Giesen und S. Schlemmer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 233004 (2008)

DIE AUTOREN

Stephan Schlemmer (FV Molekülphysik) studierte Physik in Wuppertal und Göttingen, wo er 1991 am MPI für Strömungsforschung promovierte. Seit seinem Postdoc-Aufenthalt an der University of California in Berkeley beschäftigt er sich mit astrophysikalischen Fragestellungen. Bis 2003 war er Assistent an der TU Chemnitz und danach zwei Jahre als Associate Professor an der Sternwarte Leiden (Niederlande). Seit Ende 2004 leitet er die Arbeitsgruppe Laborastrophysik am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln.



Oskar Asvany (FV Molekülphysik und Atomphysik) hat in Bonn und Lund Physik studiert und in Taipeh und Chemnitz für seine Promotion an 22-Pol-Ionenfallen geforscht. Als Postdoktorand in Leiden und nunmehr in Köln entwickelt er Ionenfallen und arbeitet an den vielseitigen Möglichkeiten von LIR.

Roland Wester (FV Molekülphysik und Quantenoptik) 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 zur Zeit eine Lehrstuhlvertretung inne. Seine Freizeit gehört der Familie, vor allem seinen beiden Töchtern, und, wenn noch etwas davon übrig bleibt, dem Segeln.

