

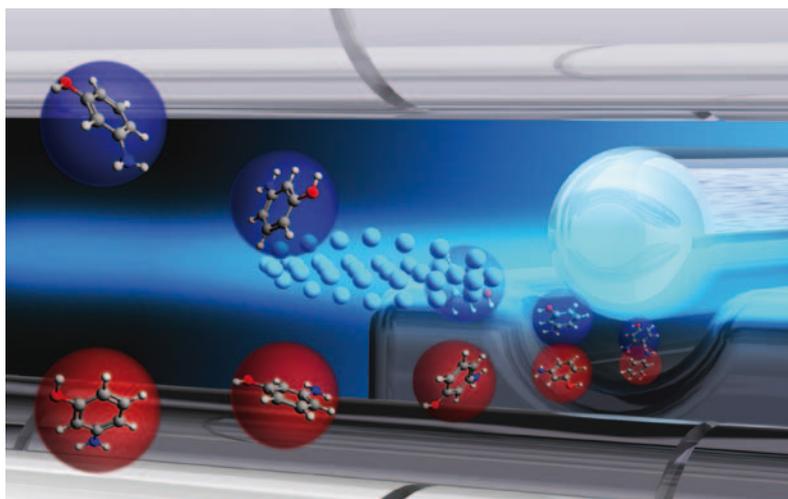
## ■ Entscheidende Bindung

Die Drehung einer einzelnen chemischen Bindung verändert die Reaktivität zweier Isomere.

Prof. Dr. Roland Wester, Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik, Universität Innsbruck, Technikerstr. 25/3, 6020 Innsbruck, Österreich

Stoßexperimente gehören zu den wichtigsten Methoden im Repertoire der Experimentalphysik. Dies gilt auch für die Molekülphysik, in der sich damit unter anderem Wechselwirkungspotentiale, Abhängigkeiten von Quantenzuständen und Reaktionsmechanismen bestimmen lassen. Die Qualität der so gewonnenen Erkenntnisse ist eng mit der möglichst perfekten Kontrolle der Stoßpartner verknüpft. Das Repertoire, auf das Experimentatoren zurückgreifen können, um molekulare Stöße und chemische Reaktionen zu untersuchen, reicht dabei von der definierten elektronischen Anregung über die Kontrolle der Quantenzustände der Vibration und Rotation bis hin zur selektiven Präparation von Kernspinzuständen. Gerade bei tiefen Temperaturen hängen der absolute Wirkungsquerschnitt, der die Reaktionswahrscheinlichkeit misst, und der genaue Ablauf eines Stoßes, der die auftretenden Produktzustände bestimmt, stark von den spezifischen internen Freiheitsgrade sowie dem relativen Drehimpuls der Reaktionspartner ab. Diese Einflüsse zu verstehen und mit äußeren Feldern präzise zu kontrollieren ist der Gegenstand des schnell wachsenden Gebiets der kalten und kontrollierten Chemie [1, 2].

Eine anspruchsvolle Aufgabe in der Kontrolle molekularer Zustände besteht darin, isomere Strukturen zu untersuchen. Viele Moleküle können in mehreren geometrischen



Yuan-Pin Chang/DESY

Abb. 2 Das cis- und das trans-Isomer von Aminophenol (blau bzw. rot) unterscheiden sich zwar nur durch die räumliche Orientierung einer OH-Gruppe, das cis-Isomer hat aber ein größeres Dipol-

moment und wird daher in einem elektrischen Feld stärker abgelenkt. Dies lässt sich nutzen, um die verschiedenen Isomere getrennt mit Ca-Ionen (hellblau) zur Reaktion zu bringen.

Strukturen vorliegen, die sich oft nur scheinbar geringfügig voneinander unterscheiden und doch ganz unterschiedliche Eigenschaften haben können. Der Einfluss verschiedener Isomere auf die Photofragmentation wurde bereits beobachtet [3, 4], nicht aber derjenige auf chemische Reaktionen. Erst kürzlich gelang es in einem Experiment, direkt die Reaktivität von zwei Isomeren des Moleküls Aminophenol zu vergleichen [5]. Durch die subtile Drehung einer C-O-Bindung um 180°, und damit die Umlagerung eines einzelnen Wasserstoffatoms, wechselt das Molekül zwischen zwei Zuständen hin und her. Diese Rotations-Isomere trennt eine geringe Energiebarri-

ere entlang der Torsionsrichtung voneinander. Beim Aminophenol zeigt das mit dem Sauerstoffatom verbundene Wasserstoffatom einmal zur benachbarten NH<sub>2</sub>-Gruppe und einmal in die entgegengesetzte Richtung (Abb. 1). Da sich elektrische Dipolmomente und Stark-Verschiebungen der beiden Isomere deutlich unterscheiden, erfahren sie unterschiedliche Kräfte in einem inhomogenen elektrischen Feld und lassen sich damit räumlich trennen.

Das Forscherteam um Jochen Küpper (Uni Hamburg und CFEL) und Stefan Willitsch (Uni Basel) hat nun die Reaktion von Aminophenol mit Ca<sup>+</sup>-Ionen untersucht und gezeigt, welche Möglichkeiten die Präparation unterschiedlicher Strukturisomere bietet [5]. Ihnen gelang es, das Aminophenol in einem etwa ein Kelvin kalten Molekülstrahl mit einem starken inhomogenen elektrischen Feld in seine zwei Strukturisomere zu trennen. Die räumlich getrennten Isomere haben die Autoren dann mit kalten Kalziumionen zur Reaktion gebracht, die als Ionenkristall in einer linearen Paul-Falle gespeichert waren (Abb. 2). Dadurch nahm die Zahl der gespeicherten Kalziumionen exponentiell ab. Für die beiden

aus [5]

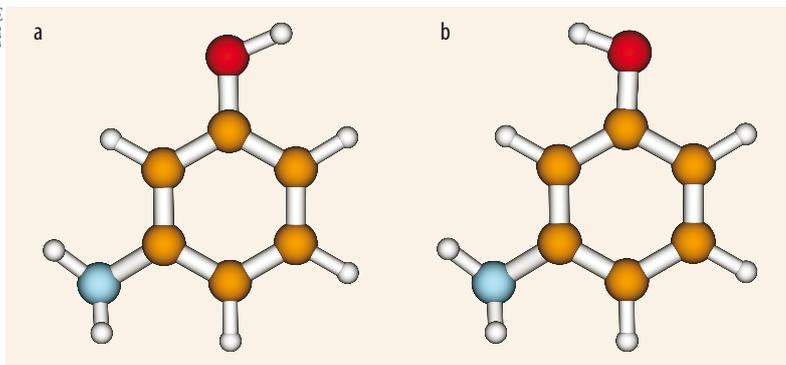


Abb. 1 Beim trans-Isomer (a) von Aminophenol zeigt die OH-Gruppe (rot: Sauerstoff) weg von der NH<sub>2</sub>-Gruppe (blau:

Stickstoff), beim cis-Isomer (b) zeigt sie entgegengesetzt.

verschiedenen Isomere im Molekularstrahl ergaben sich Wirkungsquerschnitte, die signifikant um einen Faktor  $2,1 \pm 0,5$  voneinander abweichen.

In Molekülstößen unterscheidet man üblicherweise zwischen der Rolle langreichweitiger und kurzreichweitiger Wechselwirkungen. Für den beobachteten Transfer der OH- oder der NH<sub>2</sub>-Gruppe vom Aminophenol auf das Ca-Ion zeigt der Vergleich der Messwerte mit einem Modell, dass sich diese Reaktionen gänzlich mit der langreichweitigen Wechselwirkung erklären lassen. Diese bildet im Wettstreit mit dem repulsiven Zentrifugalpotential eine Barriere aus, welche die Reaktanden überwinden müssen, um in den Bereich der kurzreichweitigen Wechselwirkung zu kommen, vermittels derer die Reaktion schließlich abläuft. Wenn die Reaktion bei kleinen Abständen mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 Prozent abläuft, ist nur wichtig, welcher maximale Drehimpuls der Relativbewegung bzw. welcher klassische Stoßparameter, bei gegebener Stoßenergie, noch zu einer Überwindung der Drehimpulsbarriere führen kann. Für das stärker dipolare cis-Aminophenol ist dies etwa  $417 \hbar$  und für trans-Aminophenol etwa  $342 \hbar$ . Damit ist der Wirkungsquerschnitt, der proportional zum Drehimpuls-

Quadrat skaliert, für das cis-Isomer etwa eineinhalbmal größer als für das trans-Isomer. Dieses Verhältnis passt ebenso sehr gut zu den gemessenen Werten wie die absolute Größe der Ratenkoeffizienten.

Daraus folgt, dass es richtig ist, eine sicher reaktive Wechselwirkung bei kurzen Abständen der Reaktanden innerhalb der Reaktionsbarriere anzunehmen.

Die neuen Experimente zeigen eindrucksvoll, wie die Kombination experimenteller Techniken einen neuen Zugang für die kontrollierte Untersuchung molekularer Wechselwirkungen eröffnet. Mit der Analyse von Rotations-Isomeren führen sie darüber hinaus das Gebiet der kalten und kontrollierten Chemie weiter in Richtung komplexer chemisch relevanter Moleküle und schlagen so eine neue Brücke zwischen der Molekülphysik und der physikalischen Chemie.

Roland Wester

- [1] R. V. Krems, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4079 (2008)
- [2] G. Quémener und P. S. Julienne, Chem. Rev. **112**, 4949 (2012)
- [3] S. T. Park, S. K. Kim und M. S. Kim, Nature **415**, 306 (2002)
- [4] M. H. Kim, L. Shen, H. Tao, T. J. Martinez und A. G. Suits, Science **315**, 1561 (2007)
- [5] Y.-P. Chang, K. Długołęcki, J. Küpper, D. Rösch, D. Wild und S. Willitsch, Science **342**, 98 (2013)

## KURZGEFASST

### ■ Verbotene Temperaturen

Kann die absolute Temperatur in Spinsystemen oder ultrakalten Quantengasen negativ sein? Ja, aber nur mit einer mathematisch und thermodynamisch inkonsistenten Definition der Entropie. Dies ist eine der Kernaussagen einer Veröffentlichung der Theoretiker Jörn Dunkel und Stefan Hilbert. Eine über hundert Jahre alte, auf Gibbs zurückgehende Entropiedefinition umschiffet diese Probleme und gewährleistet, dass die absolute Temperatur auch bei Quantensystemen mit beschränktem Spektrum positiv bleibt. J. Dunkel und S. Hilbert, Nature Physics, DOI:10.1038/NPHYS2815

### ■ Rätselhafte Lebensdauer

Rund eine Viertelstunde dauert es, bis ein freies Neutron in Proton, Elektron und Antineutrino zerfällt. Die genaue

Lebensdauer ist u. a. wichtig, um die Entstehung der Elemente zu verstehen. Ein Experiment mit Neutronenstrahlen hat nun eine Lebensdauer von 887,7 Sekunden ergeben – dies weicht um über 8 Sekunden von dem mittleren Wert ab, der in Neutronenfällen gemessen wurde. Die Ursache für die Diskrepanz ist unbekannt. A. T. Yue et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 222501 (2013)

### ■ Langes Leben

Sage und schreibe 39 Minuten lang ist es einem Forscherteam gelungen, ein Qubit zu speichern, und zwar bei Raumtemperatur. Dazu wurde ein zu 99,995 Prozent mit <sup>38</sup>Si angereicherter Siliziumkristall mit Phosphor-31 dotiert, dessen Kernspinzustände die Qubit-Zustände bilden. K. Saeedi et al., Science **342**, 830 (2013)