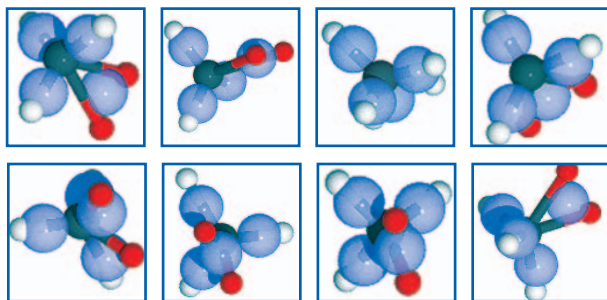


## Ständig in Bewegung

**Infrarotspektroskopie und Simulationen ermöglichen erstmals ein kohärentes Bild der chemischen Bindung in protoniertem Methan. Entgegen einem statischen Strukturmodell organisieren sich die Bindungen darin ständig um.**

Die chemische Bindung zwischen benachbarten Atomen lässt sich als kovalente Bindung mit sog. Lewis-Strukturen beschreiben, die auf dem Konzept der chemischen Valenz

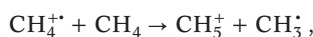


Diese Schnappschüsse aus einer Animation [6] zeigen die dynamische Natur der Bindungen in protoniertem Methan ( $\text{CH}_5^+$ ). Meist existiert eine  $\text{H}_2$ -Einheit (rot), die an das  $\text{CH}_3^+$  gebunden ist. Während im  $\text{CH}_3^+$  die drei Protonen durch je ein Valenzorbital (blau) gebunden sind, teilen sich die beiden Protonen der  $\text{H}_2$ -Einheit ein Orbital. Die Zuordnung der Protonen zu der  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3^+$ -Einheit ändert sich ständig.

basieren: Jedes Atom weist demnach eine bevorzugte Anzahl von potenziellen Bindungsstellen oder auch Valenzen (z. B. vier am Kohlenstoff, eine am Wasserstoff) auf. Die Valenzen werden durch Bindung mit anderen Atomen gesättigt, bis eine insgesamt gesättigte Molekularstruktur erreicht ist und ein „stabiles“ Molekül vorliegt. Es ist erstaunlich, wie weit diese extrem vereinfachte Modellvorstellung der chemischen Bindung – durch weitgehend plausible Konzepte wie z. B. ionische Bindungsanteile, Koordinationsverbindungen, Aromatizität und Aufweitung der postulierten Oktettregel erweitert – auch heute noch die chemische Umgangssprache zur Beschreibung molekularer Bindungen prägt.

Ein einfaches Molekül wie Methan ( $\text{CH}_4$ ) erfüllt die grundlegenden Valenzvorgaben par excellence und gibt keinerlei Anlass für Kontroversen. Umso überraschender ist die seit Jahrzehnten bekannte Tatsache, dass sich das  $\text{CH}_5^+$ -Ion, welches bei Elektronenstoßionisation von Methan als stabilstes Ion entsteht, einer widerspruchsfreien Beschreibung mittels chemischer Valenzen entzieht. In diesen Stößen entstehen zunächst  $\text{CH}_4^+$ -Radikal-

Ionen und anschließend durch Protonentransfer mit Methan  $\text{CH}_5^+$  gemäß



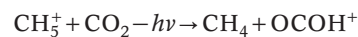
wobei die Punkte jeweils ein ungepaartes Elektron symbolisieren. Welche Struktur hat dieses ungewöhnliche und „hypervalente“ Ion, das fünf Protonen aufweist, aber nur vier verfügbare Valenzorbitale?

Zahlreiche Arbeitsgruppen haben das protonierte Methan  $\text{CH}_5^+$  mit den unterschiedlichsten Methoden untersucht. Infrarotspektroskopie [1], reaktive Stöße [2], und statische *ab-initio*-Rechnungen [3] kamen aus ihrer jeweiligen Perspektive heraus zu unterschiedlichen Schlussfolgerungen. So ließ sich durch Ersetzen eines Protons durch ein Deuteron zeigen, dass das Deuteron schnell zwischen allen fünf Protonenplätzen wandert. Mindestens ein Experiment bei niedrigen Temperaturen kam jedoch zu anderen Schlüssen und wurde entsprechend kontrovers diskutiert.

Ähnlich uneinheitlich verlief lange Zeit die Meinungsbildung innerhalb der Theoretiker-Gemeinschaft. Weitgehend unabhängig von der experimentellen Situation gab es in den letzten Jahren entscheidende Fortschritte dabei, die intramolekulare Dynamik des isolierten  $\text{CH}_5^+$  quantenchemisch zu modellieren. Die Gruppe um Dominik Marx in Bochum berechnete die Trajektorien der beteiligten Atome klassisch,

aber die wirkenden Kräfte quantenmechanisch (sog. Car-Parrinello-Methode) [4]. Sie fanden Strukturen, in denen drei Atome mit zwei Elektronen gebunden sind (sog. nichtklassische Zweielektronen-Dreizentrenbindung) und begannen, sukzessive weitere dynamische Details heraus zu arbeiten.

Parallel dazu haben Dieter Gerlich in Chemnitz und Stephan Schlemmer (später in Leiden, NL) eine experimentelle Methode entwickelt, die es erstmals erlaubt, Infrarotspektren von stark gebundenen Gasphasenionen aufzuzeichnen, ohne dass eine Dissoziation oder Fragmentation nötig ist. Stattdessen wird dem zu untersuchenden Ion ein Neutralgas zugegeben, das eine chemische Reaktion nur dann erlaubt, wenn das Ion zuvor durch Infrarotabsorption aktiviert wird. Stephan Schlemmer und Mitarbeitern gelang es nun durch die Wahl eines nur sehr schwach endothermen Protonentransfers (+ 2,5 kJ/mol ~ 250  $\text{cm}^{-1}$ ) als Nachweisreaktion gemäß



eine ungewöhnlich hohe Quantenausbeute auch noch bei kleinen Photonenenergien zu erzielen. Als Photonenquelle kam dabei der extrem helle Freie-Elektronen-Laser FELIX in Rijnhuizen (NL) zum Einsatz. Der Nachweis des  $\text{OCOH}^+$ -Produkt-Ions machte es erstmals möglich, ein Infrarotspektrum des auf 110 Kelvin temperierten

Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg, Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern

## KURZGEFASST...

### ■ Härter als Diamant

Wissenschaftlern an der Uni Bayreuth ist es gelungen, ein Material aus Kohlenstoff zu synthetisieren, das härter als Diamant ist. Sie setzen dazu Fulleren-Moleküle ( $\text{C}_{60}$ ) bei einer Temperatur von 2500 K einem Druck von 20 GPa aus. Dabei entstanden ineinander verzahnte Diamantstäbchen mit einer Länge von rund 1  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 5–20 nm. Die Dichte dieses Materials ist um 0,2–0,4 % höher als die von Diamant, die Kompressibilität ist um 11 % geringer.

N. Dubrovinskaia et al., Appl. Phys. Lett. 87, 083106 (2005)

### ■ Eis bei Raumtemperatur

Setzt man Wasser einem starken elektrischen Feld aus, so kann es bereits bei Zimmertemperatur gefrieren. Da das dazu benötigte Feld von ca.  $10^6$  V/m drei Größenordnungen geringer ist als von der Theorie vorhergesagt, könnte dieser Gefriervorgang auch in der Natur vorkommen. Koreanische Wissenschaftler wiesen diesen Effekt in einer nur Sub-Nanometer dünnen Wasserschicht nach, die sich zwischen einer

Goldoberfläche und der Goldspitze eines Rastertunnelmikroskops befindet. Das elektrische Feld favorisiert das Gefrieren, da es die Wasserdipole in eine regelmäßige Struktur ausrichtet.

E. M. Choi et al., Phys. Rev. Lett. 95, 085701 (2005)

### ■ 200 000 Quasare bestätigen Einstein

Licht von Quasaren, den leuchtkräftigsten und am weitest entfernten Objekten im Universum, wird auf dem Weg zu uns im Gravitationsfeld von Galaxien und Dunkler Materie abgelenkt und fokussiert. Während ringförmige Verzerrungen von astronomischen Objekten schon länger bekannt sind, sollten die Quasare aufgrund des Gravitationslinseneffekts auch um wenige Prozent heller erscheinen als sie tatsächlich sind. Diese Vorhersage der Allgemeinen Relativitätstheorie ist nun durch die Beobachtung von 200 000 Quasaren im Rahmen des Sloan Digital Sky Surveys eindrucksvoll bestätigt worden.

R. Scranton et al., astro-ph/0504510, erscheint in Astrophys. J.

$\text{CH}_5^+$  über einen weiten Bereich der Molekülschwingungen (Wellenzahl  $500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ) aufzuzeichnen [5]. Trotz der niedrigen Temperatur weisen die vier aufgezeichneten Banden mit ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  eine deutlich stärkere Verbreiterung auf, als die Laserlinienbreite (0,5% der jeweiligen Photonenenergie) erwarten ließ. Entsprechende MD-Simulationen aus der Gruppe von Dominik Marx ergaben bei tiefer Temperatur (50 K) scharfe Vibrationsbanden, bei einer Temperatur von 300 Kelvin aber ein verbreitertes Spektrum, das die experimentellen Details verblüffend genau wiedergibt. Dabei ist die angegebene Temperatur der Simulationen eher als eine qualitative Größe zu verstehen, die einer gewissen mittleren kinetischen Energie entspricht und nicht direkt auf Experimente übertragen werden kann. Hier kann also auch die Simulationsmethode noch weiter entwickelt werden.

Immerhin stimmen das im Experiment und das in der Theorie gewonnene Bild des ungewöhnlichen  $\text{CH}_5^+$ -Ions nun erstmals weitgehend überein. Das ist insofern signifikant, als die notwendigerweise unternommenen Annahmen und Näherungen in der theoretischen Modellierung a posteriori eine Rechtfertigung durch die neuen Experimente erfahren und den Modellrechnungen jetzt eine überprüfbare Aussagekraft über die tatsächliche Dynamik zukommt. Meist liegt demnach tatsächlich eine unterscheidbare  $\text{H}_2$ -Einheit vor, die über eine nichtklassische Zweielektronen-Dreizentrenbindung an

das  $\text{CH}_5^+$  gebunden ist. Bei höheren Temperaturen findet aber eine ständige Isomerisierung statt, die die 2-zu-3-Gruppierung der fünf Protonen durcheinander würfelt, was durch kleine und stetige Positionswechsel bei weitgehend gleichen C-H-Abständen möglich ist. Ausgezeichnete Protonen gibt es im Zeitmittel also nicht. Diese Schlussfolgerungen waren mit den traditionellen, statischen Elektronenstrukturmethoden nicht möglich, wohingegen sich dieses Bild bei einer explizit dynamischen Simulation geradezu aufdrängt. Wer diese äußerst spannende Dynamik einmal mit eigenen Augen beobachten will, dem sei die online-Animation der Bochumer Arbeitsgruppe empfohlen [6]. Es ist eines der schönsten Beispiele, die quantenmechanische Natur der chemischen Bindung zu visualisieren, und dazu vielleicht noch eines der ungewöhnlichsten dazu.

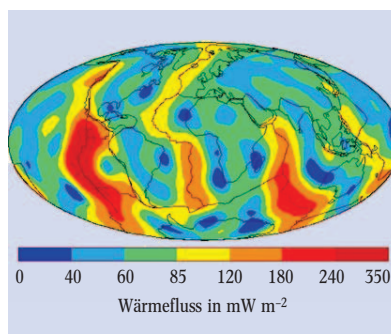
GEREON NIEDNER-SCHATTEBURG

- [1] R. J. Saykally, *Science* **239**, 157 (1988); T. Oka, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **324**, 81 (1988); D. W. Boo, Z. F. Liu, A. G. Suits, J. S. Tse, Y. T. Lee, *Science* **269**, 57 (1995)
- [2] D. Gerlich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1583 (2005).
- [3] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schaefer III, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Phys.* **99**, 3716 (1993).
- [4] D. Marx, M. Parrinello, *Z. Phys. D* **41**, 253 (1997).
- [5] O. Asvany, P. Kumar P, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, D. Marx, *Science* **309**, 1219 (2005)
- [6] [www.theochem.rub.de/go/ch5p.html](http://www.theochem.rub.de/go/ch5p.html)

## Neutrinos aus der Tiefe

**Der Neutrinodetektor KamLAND hat erstmals Antineutrinos nachgewiesen, die durch radioaktive Zerfälle im Erdinneren entstehen.**

Unser Wissen über das Erdinnere basiert bisher auf indirekten Beobachtungen wie der Aufzeichnung von Erdbeben oder der Untersuchung von Meteoriten aus dem Son-



**Abb. 1:** Die Erdoberfläche strahlt besonders in den plattentektonisch brisanten Regionen (z. B. Hawaii) Wärme ab. Der Einfluss von Sonnenstrahlung und anderen Umwelteinflüssen ist in dieser Karte nicht enthalten. (Quelle: [www.geo.lsa.umich.edu/IHFC/heatflow.html](http://www.geo.lsa.umich.edu/IHFC/heatflow.html))

nensystem, die Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Erde erlauben. Ungeklärt sind etwa der Aufbau des Erdkerns, der Antriebsmechanismus des Erdmagnetfeldes und der Ursprung der freiwerdenden Erdwärme. Unsere Erde verliert etwa 40 TW an Wärme, die durch verschiedene Prozesse im Erdinneren erzeugt wird (Abb. 1). Mindestens 50 % dieser Energie stammt aus ra-