

Molekulare Dynamik chemischer Elementarreaktionen (Nobel-Vortrag)**

Von Dudley R. Herschbach*

Einleitung

Das riesige Gebiet der chemischen Kinetik umfaßt drei deutlich unterscheidbare Stufen von Verständnis und Abstraktion^[1]. Die Stufe mit der größten Breite ist die der qualitativen Beschreibung. Hier liegt die Betonung auf den *Stoffen*: Welche Produkte erhält man unter welchen Bedingungen aus welchen Reagentien. Die so gewonnene Information ist von enzyklopädischem Umfang, aber nur von recht geringem Vorhersagewert, weil sich bei den meisten Reaktionen die Gesamtumsetzung aus einer mehr oder weniger komplizierten Folge oder einem Netzwerk von Elementarschritten ergibt.

Auf der nächsten Stufe will man die *Elementarschritte* identifizieren und quantitativ die Geschwindigkeitsfaktoren der Arrhenius-Gleichung, dieser bemerkenswert haltbaren, jetzt fast ein Jahrhundert alten Formel $k = A \exp(-E_a/RT)$, bestimmen. Manche Schritte verlaufen aber über Verbindungen, die nicht unter den Produkten erscheinen; soweit möglich werden auch diese Zwischenstufen bezüglich ihrer strukturellen, spektralen und thermodynamischen Eigenschaften charakterisiert. In den letzten 70 Jahren wurden mit immensem Aufwand solche quantitativen Daten zusammengetragen. Sie sind von großer praktischer Bedeutung, weil sie Vorhersagen für viele Reaktionen ermöglichen, wenn man von der normalerweise verlässlichen Annahme ausgeht, daß die Geschwindigkeitsparameter für jeden nicht weiter unterteilbaren Elementarschritt von einem System in ein anderes übernommen werden können.

Außer der kartographischen Erfassung des Zusammenwirkens von und der Konkurrenz zwischen Elementarprozessen resultieren aus kinetischen Studien auf dieser Stufe auch viele grundlegende chemische Vorstellungen. Beispiele hierfür sind Konzepte wie die der Kettenreaktionen über freie Radikale als Zwischenstufen, der Energieübertragung in Stößen und der Zeitverzögerung bei der Energieausbreitung innerhalb eines angeregten Moleküls. Von grundlegender Bedeutung war die von *Henry Eyring* und *Michael Polanyi* eingeführte Idee eines Übergangszustands auf einer Hyperfläche der potentiellen Energie (Potentialfläche). Diese Idee wurde zum Leitfaden bei qualitativen Überlegungen zu molekularen Mechanismen, und nachdem sie geschickt durch semitheoretische Näherungen für die Potentialparameter erweitert worden war, konnten in begrenztem Umfang brauchbare Geschwindigkeitskonstanten abgeschätzt werden – und dies trotz frustrierender Hindernisse: Die experimentellen Grundvariablen Kon-

zentration und Temperatur sind nicht genügend trennscharf, um weitere Fortschritte zuzulassen; postulierte Elementarschritte oder Zwischenstufen stellen sich oft als unvollständig oder falsch heraus; die meßbaren Geschwindigkeitsparameter sind als Mittelungen über Myriaden von Zufallsstößen eben zu weit von der tatsächlichen Wechselwirkung der Moleküle entfernt.

Die Entstehung der chemischen Dynamik

Während der letzten 30 Jahre erreichte man eine neue Stufe des Verständnisses durch Untersuchungen der genauen *molekularen Dynamik* einzelner reaktiver Stöße. Eines der wichtigsten experimentellen Verfahren ist dabei die Streuung von Molekularstrahlen. Dazu werden zwei kollimierte Strahlen der Reagensmoleküle hergestellt, die beide soweit verdünnt sind, daß Stöße zwischen den Molekülen in ihnen vernachlässigbar bleiben. Diese zwei Strahlen kreuzen sich im Vakuum, und Richtung sowie Geschwindigkeit der die Stoßzone verlassenden Produktmoleküle werden gemessen. Mit einem Massenspektrometer als extrem empfindlichem Detektor und bei Verwendung von Überschalldüsen zur Erzeugung von Strahlen mit hoher Intensität und Stoßenergien, die weit über denen gewöhnlicher thermischer Quellen liegen, läßt sich inzwischen eine Vielzahl von Reaktionen leicht untersuchen. Die Kombination von spektroskopischen Techniken und Molekularstrahlen, insbesondere die Verwendung intensiver Laserlichtquellen, erhöhte die Selektivität und Empfindlichkeit noch weiter.

Die damit der Untersuchung zugänglich gewordenen Reaktionscharakteristika umfassen die Verteilung der Energie auf Translation, Rotation und Vibration der Produktmoleküle, die Emissionswinkel der Produkte, den Drehimpuls und seine Orientierung im Raum sowie die Veränderung der Ausbeute und anderer Attribute einer Reaktion mit der Stoßenergie, der Stoßannäherung und der Rotationsorientierung oder Vibrationsanregung des Targetmoleküls. Seit ihren frühesten Anfängen haben diese Experimente in großem Umfang theoretische Entwicklungen stimuliert und auf solche Entwicklungen reagiert. Sehr hilfreich sind Computersimulationen, durch die sich über die Monte-Carlo-Behandlung einer großen Anzahl berechneter Stoßtrajektorien die dynamischen Eigenschaften für verschiedene postulierte Kräfte vorhersagen lassen. Sowohl die Laborexperimente als auch die Computersimulation gaben Anstoß zu mehreren aufschlußreichen mechanischen Modellen und auch zu sehr nützlichen, aus der Informationstheorie abgeleiteten Diagnoseverfahren. Ab-initio-Berechnungen der elektronischen Struktur haben ebenfalls begonnen, wesentlich zur Erkundung der Reaktionsdynamik beizutragen, obwohl (außer für $H + H_2$) eine zufriedenstellende Gesamtgenauigkeit für Potentialflächen noch nicht erreicht ist.

[*] Prof. Dr. D. R. Herschbach
Department of Chemistry, Harvard University
Cambridge, MA 02138 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1987. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

Auf Drängen meiner Schüler will ich hier zum einen unser immer noch jugendliches Forschungsgebiet im größeren Überblick betrachten, zum anderen aber auch einige aufschlußreiche Episoden aus seiner Kindheit, die mir besonders lieb sind, wiedergeben. Weiter werde ich kurz mehrere Reaktionsprototypen diskutieren, die dazu geeignet haben, heuristische Modelle zu entwickeln und zu erkennen, wie die elektronische Struktur die Reaktionsdynamik beeinflusst. Mehr in technische Einzelheiten gehende und systematische Zusammenfassungen gibt es in großer Zahl^[2]. Besonders zu empfehlen sind die Bücher von *Bernstein* sowie von *Levine* und *Bernstein*^[3]. Letzteres, das in Kürze in zweiter Auflage erscheinen soll, verweist auf ca. 500 Übersichten zur molekularen Reaktionsdynamik! Niemand hat in jüngerer Zeit versucht, die Originalveröffentlichungen auf diesem produktiven Gebiet zu zählen; es sind wahrscheinlich jetzt mehr als 5000. Verwandte Entwicklungen bei Untersuchungen der molekularen Dynamik in Lösung und in fester Phase sind dabei noch nicht berücksichtigt.

Die chemische Dynamik zog gleich zu Beginn viele Wissenschaftler mit Unternehmungsgeist in ihren Bann und erfüllte sie mit dem Gefühl eines historischen Imperativs. Abbildung 1 zeigt dies im weiteren Rahmen der Physikalischen Chemie. Das Fach begann mit der Thermochemie, die immer noch seine Grundlage ist. Die thermochemische Epoche erreichte 1923 einen Höhepunkt mit der Veröffentlichung des klassischen Textes von *Lewis* und *Randall*. Dies war kurz bevor die Entstehung der Quantenmechanik die neue Struktur-Epoche einleitete (und die Chemische Physik ins Leben rief). In der Folge erreichte die intensive Beschäftigung mit der Molekülstruktur und den Molekülspektren mit den monumentalen Entdeckungen der α -He-

lix durch *Pauling* und der DNA-Doppelhelix durch *Watson* und *Crick* in den Jahren 1951 bzw. 1953 zwei gleichrangige Höhepunkte. Dies war kurz vor den ersten Molekularstrahl- und IR-Chemilumineszenzexperimenten als Vorboten der Dynamik-Epoche. Es ist bemerkenswert, wie deutlich die heute noch gültigen vor-quantenmechanischen Modelle von *Lewis* und *Langmuir* dem Beginn der Struktur-Ära vorausgingen. Ebenso ließen die Potentialflächen- und Übergangszustandskonzepte von *Eyring* und *Polanyi* die Epoche der Dynamik vorausahnen.

Die kulturellen Klüfte zwischen diesen Epochen sind nicht aus Abbildung 1 ersichtlich und stehen ganz im Gegensatz zu wissenschaftlicher Kontinuität. *Linus Pauling* erzählte mir einmal von den Abgründen, auf die seine Schüler Ende der zwanziger Jahre bei der Suche nach einer akademischen Stelle stießen, wenn sie Seminarvorträge über ihre mit Elektronenbeugung bestimmten Molekülstrukturen hielten. Alle Fakultätsmitglieder in der Zuhörerschaft hatten ihre Doktorarbeiten in Thermochemie gemacht und waren so in einer Tradition groß geworden, die ausdrücklich betonte, sie brauche die Existenz von Molekülen nicht zu postulieren! Und was noch schlimmer war: Die Beugungsringe wurden damals ausschließlich nach der „visuellen Methode“ ausgewertet, denn eine Densitometer-Vermessung zeigte nur monoton abfallende Intensitätskurven; die Ringe waren nur deshalb zu erkennen, weil das menschliche Auge auch sehr kleine Intensitätsänderungen wahrnehmen kann. Die so gefundenen Molekülstrukturen beruhten deshalb auf einer „optischen Illusion“, worauf mehr als ein Professor der Thermodynamik mit Unverständnis und Tadel reagierte. Vierzig Jahre später stießen meine eigenen Schüler auf eine ähnliche Kluft, als sie bei Seminaren unsere ersten primitiven Molekularstrahlstudien zur reaktiven Streuung vorstellten. Fast die gesamte amtierende Professorenschaft dieser Zeit hatte über Struktur oder Spektroskopie promoviert und stand Untersuchungen, bei denen man Geschwindigkeitsvektoren-Diagramme zeichnen mußte, um „Beulen“ auf Streukurven zu verstehen, skeptisch gegenüber.

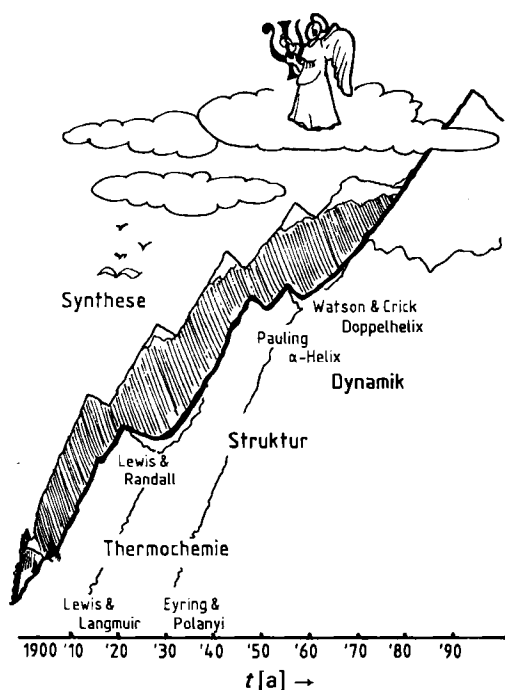


Abb. 1. Historische Perspektive. Die aufsteigenden Berge stellen die drei im Text erwähnten Epochen dar: Die Thermochemie war die Voraussetzung für die Struktur-Epoche, und beide liegen der Dynamik-Epoche zugrunde. Alle drei sind mit einem gewaltigen, das Gebiet der Synthesechemie darstellenden Gebirgszug verknüpft, der dort am ehesten an die Dynamik heranrückt, wo beide zum Himmel hin in den Wolken entschwinden – ein Symbol für den endgültigen Triumph der ab-initio-Quantenchemie.

Molekularstrahlen vor der Zeit der chemischen Dynamik

Die ersten Molekularstrahlexperimente wurden vor rund 75 Jahren durchgeführt, unmittelbar nachdem es durch die Erfindung von Vakuumpumpen hoher Saugleistung möglich geworden war, gerichtete „Strahlen“ neutraler Moleküle bei so kleinen Drücken zu erzeugen, daß eine Zerstörung der Strahlen durch Stöße mit dem Restgas vermieden wurde. Abbildung 2 zeigt die historische Entwicklung. Die systematische Forschung begann mit *Otto Stern*, der viele Gesichtspunkte der Strahltechnik entwickelte. Er war schon im Ruhestand und lebte in Berkeley, als ich 1959 dort ankam. Gelegentlich nahm *Stern* an Seminaren teil, und ich hatte Gelegenheit, von ihm eine Reihe erzählenswerter Geschichten über seine Arbeiten zu hören, darunter die beiden folgenden.

In seinen ersten Arbeiten, 1920 in Frankfurt, wollte *Stern* die Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung überprüfen und analysierte dazu die Ge-

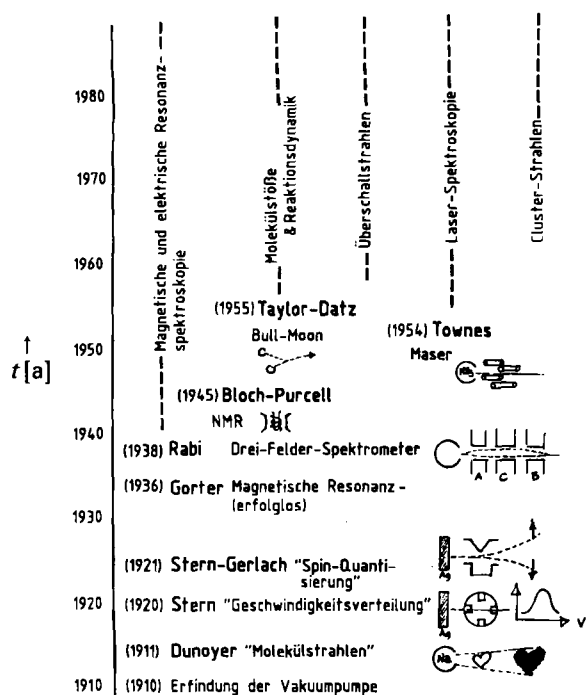


Abb. 2. Entwicklung der Molekularstrahlmethode und damit verwandter Methoden.

schwindigkeiten in einem Strahl von Silberatomen mit einem rotierenden Gerät. Amüsant beschrieb er, wie das Geld zum Bauen des Apparates von *Max Born* besorgt wurde; dieser große theoretische Physiker war weithin bekannt für seine öffentlichen Vorträge und hielt eine besondere Vorlesungsreihe, um das Geld zusammenzubekommen. *Stern* fand, daß seine experimentellen Ergebnisse näherungsweise mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung übereinstimmten, dabei aber eine systematische Abweichung zeigten. Er sagte^[4]:

„Nachdem mein Manuskript abgeschickt worden war, erhielt ich einen Brief, der mich darauf hinwies, daß ich einen zusätzlichen Faktor v (die Geschwindigkeit) übersehen hatte, der daraus resultierte, daß die nachgewiesenen Atome durch einen Schlitz hindurchtreten mußten. Nach Einfügen dieses Faktors wurde die Übereinstimmung quantitativ. Dieser Brief kam von *Albert Einstein*!“

Dieser „zusätzliche Faktor“ repräsentiert die Jacobi-Determinante für die Transformation von Teilchendichte (Atome cm^{-3}) auf Flußdichte (Atome $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Dieser Faktor sowie Jacobi-Determinanten für viele anderen Transformationen tauchen in der chemischen Dynamik häufig auf, so daß ich oft Anlaß hatte, gequälten Studenten *Sterns* Geschichte zu erzählen. Wie noch erläutert werden wird, werden manche eindrucksvollen Effekte bei Molekülstößen nur durch einen Jacobi-Faktor bewirkt.

Eine andere oft und gerne erzählte Geschichte betrifft das berühmte Stern-Gerlach-Experiment, bei dem ein Strahl von Silberatomen durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt wurde, dabei in zwei Strahlen aufspaltete und so die räumliche Quantisierung des Elektronenspins enthüllte. *Stern* erzählte die Geschichte so^[4]:

„Die Frage, ob ein Gas magnetisch doppelbrechend (nach der damaligen Ausdrucksweise) sein könne, tauchte bei einem Seminar auf. Am nächsten Morgen

wachte ich früh auf, zu früh, um ins Labor zu gehen. Da es zum Verlassen des Bettes zu kalt war, blieb ich liegen, dachte über die Frage aus dem Seminar nach und kam dabei auf die Idee für das Experiment. Als ich ins Labor kam, stellte ich *Gerlach* zur Mitarbeit an, der ganz im Gegensatz zu mir ein geschickter Experimentator war. Das ging so weit, daß jeder von mir konstruierte Teil des Apparates von *Gerlach* noch einmal neu gemacht werden mußte. Wir brachten den Apparat immer erst nach Mitternacht zum Laufen. Als schließlich alles richtig zu funktionieren schien, hatten wir ein eigenartiges Erlebnis. Nach dem Belüften der Vakuumkammer nahm *Gerlach* den Detektorflansch ab. Aber er konnte nicht eine Spur Silber auf dem Flansch sehen und gab ihn deshalb mir. Während *Gerlach* über meine Schulter schaute, als ich die Platte ganz genau betrachtete, sahen wir überrascht, wie allmählich zwei deutliche Spuren des Strahls erschienen. Wir wiederholten das Experiment mehrmals mit demselben mysteriösen Ergebnis. Schließlich verstanden wir, was da geschah. Ich war damals das, was man in den USA Assistant Professor nennt. Mein Gehalt war so niedrig, daß ich mir gute Zigarren nicht leisten konnte und deshalb schlechte rauchte. Diese enthalten eine Menge Schwefel, so daß mein Atem auf der Platte das Silber in Silbersulfid umwandelte, das pechschwarz und damit leicht sichtbar ist. Es war, wie wenn man einen photographischen Film entwickelt.“

Obwohl ich sehr selten eine Zigarre probiert habe, profitierte auch unsere Arbeit an der reaktiven Streuung zu Anfang von einer „glücklichen“ Verunreinigung des Detektors, wie später noch erläutert werden wird.

Bald konnte sich *Stern* gute Zigarren leisten, da er Professor für Physikalische Chemie in Hamburg wurde. Dort wurden viele bemerkenswerte Untersuchungen mit Molekularstrahlen durchgeführt, und unter anderem wurde der Oberflächenionisationsdetektor entwickelt, der im „Alkalimetallzeitalter“ der chemischen Dynamik so lebenswichtig werden sollte. Dieser Detektor, abgeleitet aus *Langmuirs* Untersuchungen der Oberflächenionisation, wurde seitdem in Tausenden von Experimenten verwendet. Er besteht ganz einfach aus einem geheizten Metalldraht, zum Beispiel aus Wolfram, und ionisiert mit einem Wirkungsgrad von nahezu 100% Materialien, deren Ionisationspotential kleiner als etwa 4 bis 5 eV ist, z. B. die Alkalimetallatome. *Stern* mußte seine brillante Forschung in Hamburg aufgeben, als *Hitler* 1933 an die Macht kam.

Weitere epochemachende Beiträge der Molekularstrahlungsforschung zur Physik kamen von *Isidor Rabi*. Auch er war als Chemiker ausgebildet und arbeitete bei *Stern* als Postdoctoral Fellow, bis er Mitglied der Physikalischen Fakultät an der Columbia-Universität wurde. 1938 erfand er seine Methode der magnetischen Resonanz nach einem Seminarvortrag von *Gorter* aus Leiden, der über seinen fehlgeschlagenen Versuch berichtet hatte, kernmagnetische Resonanz an einem Kristall zu beobachten. Es war damals noch nicht klar, daß der winzige Kern, mit Abmessungen in der Größenordnung von 10^{-13} cm , beträchtlich mit der über etwa 10^{-8} cm ausgedehnten Verteilung der Elektronen wechselwirkt. Ohne diese Wechselwirkung bleiben die Kernspinorientierungen (günstig = „nach oben“, ungünstig = „nach unten“) gleich wahrscheinlich, auch wenn man die Kerne in ein äußeres Magnetfeld bringt. Es dürfte

dann bei einem Experiment zur magnetischen Resonanz keine Nettoabsorption von Radiowellen geben. Durch Strahlung induziertes Umlappen eines Spins ist für „nach-oben“- und „nach-unten“-Spins gleich wahrscheinlich, so daß keine Nettoabsorption auftreten kann, wenn keine Wechselwirkungen vorhanden sind, die es den Spins ermöglichen, zum thermischen Gleichgewicht zu relaxieren, bei dem mehr „nach oben“ als „nach unten“ ausgerichtet sind.

Rabi erkannte sofort, wie man Molekularstrahlen verwenden konnte, um diese Einschränkung zu umgehen. Er führte zwei entgegengesetzt gerichtete Stern-Gerlach-Felder ein. Ein Strahl, der das erste Feld durchläuft (mit A bezeichnet) spaltet in seine Kernspinkomponenten auf, die beim Durchlaufen des zweiten Feldes (mit B bezeichnet) wieder vereinigt werden. Zwischen diese beiden Felder, die wie eine Zerstreuungs- bzw. eine Sammellinse wirken, brachte *Rabi* ein drittes Feld (das C-Feld). Dieses war homogen und wirkte deshalb nicht als Linse, sondern als *Gorters* Feld, um „nach oben“ und „nach unten“ zu definieren. Da Stöße im Strahl nicht vorkommen, haben die Spins keine Möglichkeit zu relaxieren. Doch die brauchte man nun nicht mehr. Radiowellen im Bereich des C-Feldes klappen bei Resonanz gleich viele Spins „nach oben“ und „nach unten“ um; jetzt aber wird jeder Spin, der nach dem A-Feld seine Orientierung ändert, nicht mehr im B-Feld zurückfokussiert. Auf diese geniale Weise konnte *Rabi* feststellen, bei welchen Frequenzen Resonanzen auftraten. Er schuf so eine vielseitige neue Spektroskopie mit extrem hohem Auflösungsvermögen. Sie verschaffte uns eine Fülle von Informationen über Kernstrukturen. Eine analoge elektrische Resonanzspektroskopie arbeitet mit den Rotationszuständen polarer Moleküle. Sie war ähnlich ergiebig für Molekülstrukturen und wurde auch benutzt, um die Quantenzustände der Produkte bei Experimenten zur reaktiven Streuung vollständig zu analysieren.

Kurz vor der Erfindung seiner Resonanzspektroskopie unternahm *Rabi* einige einfache Untersuchungen der elastischen Streuung, indem er die Abschwächung eines an einem Oberflächenionisationsfaden nachgewiesenen Alkalimetallatomstrahls beim Durchgang durch eine gasgefüllte Kammer beobachtete. Wenn *Gorter* nicht vorbeigekommen wäre, hätte *Rabi* vielleicht damit weitergemacht und die reaktive Streuung entwickelt. Ein weiterer Winkenzug des Schicksals wurde erst 1945 offenbar, als die kernmagnetische Resonanz in Flüssigkeiten und Festkörpern erfolgreich von *Purcell* an der Harvard- und von *Bloch* an der Stanford-Universität beobachtet worden war. Erst da wurde klar, daß *Gorters* ursprüngliches Experiment funktioniert hätte, wenn er ein Material mit magnetischen Verunreinigungen benutzt hätte, durch die die notwendige Relaxation hervorgerufen worden wäre. Noch ein weiterer Epilog, mit ebenfalls großer Vorbedeutung, war 1954 die Erfindung des Masers durch *Townes* an der Columbia-Universität. In diesem Gerät, dem Vorläufer der Laser, schickte er einen Strahl von Ammoniakmolekülen durch ein fokussierendes elektrisches Quadrupolfeld, das einen energetisch ungünstigen Zustand selektierte. Bei Bestrahlung mit Mikrowellen kehrte das Molekül, die Überschußenergie als Photon emittierend, in den energetisch günstigeren Zustand zurück. Damit waren die molekularen Verstärker und Oszillatoren geboren und die jetzt gewaltige

Quantenelektronik-Industrie. Die Idee dazu hatte *Townes* auf einer sonnigen Parkbank, 33 Jahre nachdem *Stern* in seinem warmen Bett aufgewacht war.

Meine erste Begegnung mit der Kinetik und den Strahlen

Wenige Tage nach meiner Ankunft im College hörte ich von meinem Neulinge-Betreuer *Harold S. Johnston* zum ersten Mal etwas vom herausfordernden Gebiet der chemischen Kinetik. Er war damals ein junger Assistant Professor an der Stanford-Universität und wendete neue, von ihm erdachte Methoden an, um Geschwindigkeiten schneller Gasphasenreaktionen in bislang unzugänglichen Bereichen zu messen. Im Sommer nach meinem zweiten Collegejahr und nochmals, nach meinem vorletzten Collegejahr, stellte mich *Hal* als Laborassistent für seine Forschungsgruppe an. Ein Projekt erforderte wochenlanges Glasblasen, Hartlöten mit Silber und Eingipsen mit großen Mengen Asbesteig (jetzt gesetzlich verboten!), um ein großvolumiges Reaktionsgefäß aufzubauen, das auf hoher, gleichmäßiger Temperatur gehalten werden konnte. Ich war sehr beeindruckt von der Sorgfalt und der Beachtung von Details, die *Hal* und seine Doktoranden an den Tag legten, und ebenso davon, welche große Bedeutung er dem Überprüfen von Theorien beimaß. Er wies immer wieder darauf hin, man könne das nur mit einer Reaktion, von der man wisse, sie ist ein Elementarschritt – und daß wir niemals ganz sicher sein könnten, daß alle Schritte und Zwischenstufen korrekt identifiziert worden seien.

Während meines Abschlußjahres nahm ich an *Hals* hervorragendem Kurs über chemische Kinetik teil, und im folgenden Jahr wurde eine dort begonnene Studie zur Theorie des Übergangszustands meine Masters-Arbeit. In dieser berechneten wir die Arrhenius-A-Faktoren für zwölf wohlcharakterisierte, bimolekulare Reaktionen, an denen nur vier bis sechs Atome beteiligt waren. Notwendige Annahmen über die Eigenschaften des Übergangszustands machten wir einheitlich für die ganze Serie und konsistent mit denen ähnlicher stabiler Moleküle. Interne Rotationen des Reaktionskomplexes erfuhren besondere Beachtung dank der freundlichen Hilfe von *Kenneth Pitzer* in Berkeley, der mir zeigte, wie man eine vernünftige Näherung dafür aufstellte. Vorangegangene Vergleiche waren stückweise und oft kapriziös bezüglich der internen Rotation gewesen, und *Hal* erwartete, unser Vergleich würde mit einem kläglichen Versagen der Theorie enden. Aber, das Experiment stimmte gut mit ihr überein, und das überzeugte *Hal* davon, daß die Theorie einer Weiterentwicklung wert sei; während des nächsten Jahrzehnts führte er sie durch und schrieb darüber ein vorbildhaftes Buch. Obgleich *Hals* ansteckender Enthusiasmus mich schon längst dazu bewogen hatte, mich der Kinetik weiter zu widmen, brachte mich das Durchführen der Masters-Arbeit zu dem Entschluß, erst einmal die Dynamik stabiler Moleküle zu untersuchen. So bewarb ich mich an der Harvard-Universität, um bei *E. Bright Wilson, Jr.* in Chemischer Physik zu promovieren.

Wenige Wochen vor dem Einreichen meiner Masters-Arbeit hörte ich zum ersten Mal von Molekularstrahlen. In seiner Vorlesung über statistische Thermodynamik be-

schrieb *Walter Meyerhof* kurz *Sterns* Nachprüfung der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung. Es war Liebe auf den ersten Blick. Ich erinnere mich an ein Erröten vor Aufregung bei der Vorstellung, dies sei *der Weg*, um Elementarreaktionen zu untersuchen, der unzweideutige Weg, um zu wissen, eine Reaktion ist elementar, und um ihre Eigenschaften direkt zu untersuchen. Das war im Frühjahr 1955. Ich ahnte nicht, daß fünf Jahre später meine erste eigene Molekularstrahlapparatur in Berkeley schon fast fertig sein sollte und ich *Otto Stern* persönlich kennengelernt haben würde.

Als ich im Herbst in Cambridge ankam, entdeckte ich zu meiner Freude, daß *Norman Ramsey* einen auf den Korrekturabzügen seines Buches über Molekularstrahlen aufbauenden Seminarkurs anbot; *E. B. Wilson* hielt eine Vorlesung unter Benutzung seines gerade erschienenen Buches über Molekülschwingungen; *Roy Glauber* lieferte eine strenge Herleitung der elektromagnetischen Theorie und arbeitete alle mathematischen Ableitungen ohne irgendwelche Aufzeichnungen während der Vorlesung aus. Der „Dessert“-Kurs dieses bemerkenswerten akademischen Menüs war unter der Bezeichnung „chemische Physik“ der Beitrag des schon legendären *Peter Debye*, der in jenem Jahr Gastdozent an der Harvard-Universität war. Seine Vorlesung hatte 40 oder mehr Zuhörer, doch nur drei von uns ließen sich dafür Punkte bescheinigen und hatten deshalb mündliche Einzelprüfungen bei *Debye*. Ich genieße immer noch die Erinnerung an seine klaren Vorlesungen und sein Augenzwinkern, wenn er so oft begann: „Lassen Sie mich Ihnen dazu eine Geschichte erzählen...“. In den ersten Stunden seines Kurses diskutierte auch *Ramsey Sterns* Geschwindigkeitsanalyse und verkündete dann wirklich mit dröhnender Stimme: „Das wäre ein wunderbarer Weg, Chemie zu betreiben!“ Im Sommersemester hörte ich unter anderem die Vorlesung von *Kenneth Bainbridge* über Kernphysik, um etwas über Kernreaktionen zu erfahren; dies erwies sich später als sehr nützlich.

Noch beglückender für mich wurden in diesem Jahr und danach die Erfahrungen in *Bright Wilsons* Forschungsgruppe. Er und seine Mitarbeiter entwickelten mit der Mikrowellenspektroskopie und unter Ausnutzung des Tunneleffekts ein neues, elegantes Verfahren zur Untersuchung der internen Rotation. Dafür typische Systeme enthielten eine Methylgruppe an einem asymmetrischen Molekülgerüst. Die Torsion oder interne Rotation der Methylgruppe um ihre Achse wird durch eine sinusförmige Potentialkurve mit drei gleichen Minima beschrieben. Bei einer sehr hohen Barriere sind im wesentlichen nur kleine Torsionsschwingungen in den drei getrennten Potentialmulden möglich, und das Mikrowellenspektrum des Moleküls ist dann in guter Näherung das eines starren Rotators. Ist die Barriere jedoch niedrig genug, so spalten die Rotationsübergänge im Mikrowellenspektrum durch Tunneln zwischen den Potentialmulden in Dubletts auf. Diese Aufspaltungen hängen sehr empfindlich von der Höhe der Barriere ab, und daher reicht schon eine approximative Dynamik-Theorie aus, um einen genauen Wert für die Barriere zu bestimmen. Ich war sehr begeistert von dieser neuen Methode, da ich ja schon gesehen hatte, wie beherrschend die interne Rotation nicht nur bei stabilen Molekülen, sondern auch in den Übergangszuständen von Reaktionen ist. Es war ein so frisches und wirkungsvolles Ver-

fahren, daß fast jeden Tag irgendein Mitglied der Gruppe ein unvorhergesehenes Ergebnis zu berichten hatte. Da Mikrowellenspektren ganze Wälder von Übergängen zeigen, bestand reichlicher Bedarf an Variationen des Grundthemas, und es ergaben sich viele befriedigende Gelegenheiten für eindeutige Nachprüfungen.

Obleich diese Forschungsarbeiten in ihrem Charakter völlig anders waren als die zu Molekülstößen, lernte ich doch unschätzbar viel daraus, ebenso wie aus der Zusammenarbeit mit *Bright* und seiner außerordentlich fähigen Gruppe. Ein Mikrowellenspektroskopiker muß einfach so viel wie möglich berechnen, bevor er sich in die Wälder stürzt; für einen „Molekularstrahler“ ist diese Notwendigkeit nicht ganz so offensichtlich, aber genauso lebenswichtig. *Brights* hohe Anforderungen und seine absolute Integrität beeinflussten seine Schüler sehr. So legte er großen Wert darauf, zu analysieren und klar anzugeben, was sicher nachgewiesen ist und was tatsächlich auf unbewiesenen Annahmen beruht. Er nahm es auch sehr wichtig, die großen Fragen aufzuzeigen und theoretische Untersuchungen an Experimente zu koppeln.

Mikrowellen führten auch bald zu meinen ersten Arbeiten mit Strahlen, zusammen mit *Bill Klemperer* als überschwenglichem jungem Unterweiser. Er hatte eine Technik zur Hochtemperatur-IR-Spektroskopie entwickelt und benutzte sie zur Untersuchung von Alkalimetallhalogeniden (die später meine Lieblingsmoleküle werden sollten). *Bill* bot mir an, beim Bau eines Hochtemperatur-Mikrowellenspektrometers zu helfen – ein weiteres Projekt, bei dem viel Asbestteig gebraucht wurde. Eines Tages kam *Bill* mit einer Arbeit herein, die *Marple* und *Trischka* gerade veröffentlicht hatten und die über eine Untersuchung der elektrischen Resonanz von Lithiumchlorid berichtete. Sie hatten den altherwürdigen Wolfram-Ionisationsheizfaden als Detektor benutzt. Abhängig von den Resonanzfeldeinstellungen konnte diese Apparatur vier Vibrationszustände auflösen. Doch die aus den relativen Intensitäten abgeleitete Vibrationsfrequenz war viel niedriger, als die von *Bill* im IR gemessene. Wir prüften verschiedene Möglichkeiten und kamen zu dem Schluß, daß wahrscheinlich der Wirkungsgrad der Oberflächenreaktion (der Dissoziation des Salz-moleküls in Ionen) mit der Vibrationsanregung des auftreffenden Moleküls zunimmt^[5]. Das war um Weihnachten 1956. Fast 15 Jahre später wurde der Vibrationsanregungsmechanismus bestätigt, und in jüngster Zeit wurde er zu einem wichtigen Thema der Oberflächenchemie.

Wir brannten darauf, den Prozeß der Oberflächenionisation experimentell zu untersuchen. Da uns kein elektrischer Resonanzapparat zur Verfügung stand (es gab zu der Zeit nur drei, und die waren mindestens 300 Meilen von Cambridge entfernt), konnten wir nicht die Alkalimetallhalogenid-Moleküle studieren. So beschlossen wir, die Ionisation von Alkalimetallatomen als Funktion der Oberflächentemperatur zu untersuchen. *Ramsey* lieh uns netterweise eine seiner Maschinen für die Dauer der Weihnachtsferien aus, und wir hatten rasch so ungefähr hundert Seiten an Daten zusammen, aus denen wir Verweilzeiten und Adsorptionswärmen für Atome auf Wolfram- und Platinoberflächen bestimmten. Dann stellten wir fest, daß ganz ähnliche Daten in der russischen Literatur existierten, und veröffentlichten unsere Ergebnisse nicht. Doch es war

für *Bill* wie für mich ein Schlüsselerlebnis. Auch er verliebte sich in die Molekularstrahlen und begann sofort, eine elektrische Resonanzapparatur zu bauen. *Bill* und seine Mitarbeiter haben diese seitdem zu einem Füllhorn der Molekülspektroskopie gemacht, beisspiellos in der Auflösung und in der Bedeutung für die Chemie. Besonders aufschlußreich waren ihre Studien in neueren Jahren an Molekülen, die durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Diese Arbeiten schaffen ein Verständnis für jene überall vorhandenen Kräfte, das vielleicht dazu beitragen kann, die Spezifität und Selektivität der Wechselwirkungen in Biomolekülen aufzuklären.

Bei den Literaturstudien zur Oberflächenionisation geriet ich in helle Begeisterung, als ich auf eine Veröffentlichung^[6] von *Taylor* und *Datz* aus Oak Ridge stieß, in der eine tatsächlich mit gekreuzten Molekularstrahlen durchgeführte Studie der Reaktion $K + HBr \rightarrow KBr + H$ beschrieben wurde. Während der traditionelle Wolfram-Oberflächenionisationsdetektor ungefähr gleich empfindlich für *K* und *KBr* ist, beobachteten *Taylor* und *Datz*, daß eine Platinlegierung für *K* sehr viel effizienter als für *KBr* ist. Sie konnten so an der Differenz der an den beiden Detektordrähten abgelesenen Signale den kleinen Anteil reaktiv gestreuter *KBr*-Moleküle vor dem großen Untergrund elastisch gestreuter *K*-Atome erkennen. So klein sie auch war – die kleine Unebenheit im Differenzsignal war ein erfreulicher Anblick. Wie *Michael Polanyi* in einer Reihe klassischer Studien in den zwanziger Jahren gezeigt hatte, laufen viele Alkalimetallreaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten ab, die einer „Reaktion bei jedem Stoß“ entsprechen. Mit dem differentiellen Oberflächenionisationsdetektor konnte man nun auf Molekularstrahluntersuchungen vieler dieser Reaktionen mit verhältnismäßig einfachen Apparaturen hoffen.

Bald fand ich eine weitere bestechende Studie mit gekreuzten Molekularstrahlen, die *Bull* und *Moon* aus Birmingham zwei Jahre zuvor veröffentlicht hatten. Sie bombardierten einen Strom von *Cs*-Atomen mit einem gepulsten, beschleunigten CCl_4 -Strahl, der mit Hilfe eines an einem Hochgeschwindigkeitsmotor befestigten Paddels erzeugt wurde. Der intensive CCl_4 -Strahl konnte mit einer einfachen Ionisationsvakuummeßröhre überwacht werden. Die Signale von gestreutem *Cs* und *CsCl* wurden durch Oberflächenionisation an einem Wolfram-Heizfaden erhalten. Obwohl es keine direkte Möglichkeit gab, zwischen *Cs* und *CsCl* zu unterscheiden, schien es aufgrund von Flugzeitanalysen und von Vergleichsmessungen, bei denen CCl_4 durch *Hg*-Dampf ersetzt war, daß die beobachteten Signale primär von reaktiv gestreutem *CsCl* kamen. Zu Unrecht wurden diese Experimente lange bezweifelt oder ignoriert. Ursache dafür war die Fehleinschätzung, daß Streuung immer überwiegend elastisch sein müsse. Zusätzlich beängstigte die Hochgeschwindigkeitstechnik andere interessierte Experimentatoren; so hatte diese schöne frühe Arbeit nicht die Wirkung, die sie verdient hätte.

Parallel zur Fertigstellung meiner Doktorarbeit im Frühjahr 1958 besuchte ich mehrere Universitäten als Bewerber um eine Fakultätsanstellung. Mein Vortrag über interne Rotation kam immer gut an, aber meine Pläne für Strahlexperimente lösten manchmal offenes Unbehagen aus. Doch ich fand oft auch enthusiastische Resonanz bei Fakultätsmitgliedern, die jung waren, sei es nach Alter oder

in ihrer geistigen Einstellung. Ich nahm mit Freude die Stelle eines Assistant Professor in Berkeley an, besonders da *Hal Johnston* dort war und auch *Bruce Mahan*, der im Jahr zuvor an der Harvard-Universität bei *George Kistiakowsky* seine Doktorarbeit in Kinetik abgeschlossen hatte. Meine Anstellung sollte erst im Jahr darauf in Kraft treten; bis dahin blieb ich an der Harvard-Universität als Junior Fellow der Society of Fellows. Dieses Jahr war mir außerordentlich nützlich. Es ließ mir Zeit, detaillierte Berechnungen zum Entwurf der Strahlapparatur durchzuführen sowie eine kinematische Theorie zur Interpretation von Experimenten mit gekreuzten Strahlen auszuarbeiten. Die Mitgliedschaft in der Society of Fellows bereitere darüber hinaus viel Vergnügen, weil man mit engagierten Leuten aus allen akademischen Disziplinen zusammenkam. Die Montagabend-Dinners fanden mit den zwei Dutzend Junior Fellows, zehn Senior Fellows und typischerweise zehn Gästen statt – in „neo-pickwickianischer Atmosphäre“, mit reichlich Wein und mit Zigarren, die zu gut waren, als daß man damit das Stern-Gerlach-Experiment noch hätte retten können^[7].

Kurz vor der Abreise nach Berkeley machte ich einen Abschiedsbesuch bei *Kistiakowsky*. Wie so viele andere, achtete ich ihn als Wissenschaftler und Weisen ebenso wie als achtungsgebietende Persönlichkeit. Er bestätigte mir die berühmte Geschichte von einem Molekularstrahlexperiment, das er und *Slichter* 1951 versucht hatten, um erste theoretische Berechnungen der Eigenschaften von Überschallexpansionen zu testen^[8]. Wegen zu geringer Pumpleistung lieferte das Experiment kein klares Ergebnis und war ein elender Kampf. Hinterher zerstörte *Kisty* die Apparatur mit einer Axt! Er sagte zu mir mit extra starkem russischem Akzent (um Schrulligkeit auszudrücken – das hoffte ich jedenfalls): „Sie sind also von der Molekularstrahlwanze gebissen worden. Schlimm! Das Problem ist, es gibt keine Stöße in dem einen Strahl und keine im anderen Strahl, und wenn Sie die Strahlen kreuzen, gibt es immer noch keine Stöße!“

Das frühe Alkalimetallzeitalter der reaktiven Streuung

In Berkeley bekam ich bald zwei Doktoranden, *George Kwei* und *Jim Norris*. Platz war knapp, und wir begnügten uns mit einer Ecke (nur 4 m × 6 m) in einem Labor in der Lewis-Hall. Unser erstes Unterfangen war, ein großes Kalorimeter wegzuräumen, das lange in dieser Ecke gestanden hatte; das betrachteten wir, die historische Sicht aus Abbildung 1 bereits vor Augen, als Symbol für den Übergang. Die Strahlapparatur, die wir aufbauten (mit dem Spitznamen *Big Bertha*), war ziemlich primitiv. Wie Abbildung 3 zeigt, wurden die Strahlen durch thermische Effusion aus Öfen erzeugt, die sich auf einem Drehtisch befanden; dieser konnte verstellt werden, so daß sich die Winkelverteilung der gestreuten Atome und Moleküle am Oberflächenionisationsdetektor ablesen ließ. Typischerweise betrug der Abstand vom Streuzentrum zum Alkalimetallofen 10 cm, zum anderen Ofen 1.5 cm und zum Detektor 10 cm. Die Verwendung eines Doppelkammerofens für die Alkalimetalle ermöglichte es, unabhängig von dem die Strahlintensität bestimmenden Druck in der unteren Kammer (ungefähr 0.1 Torr) die Temperatur des aus der

oberen Kammer austretenden Strahls um etwa 300 Grad zu variieren. Der Ofen für das Reaktionsgas war mit einem externen Barostaten durch eine Zuleitung verbunden, die durch den Träger in den Drehflansch führte. Kaltflächen und Kollimationsspalten schirmten das Streuzentrum gegen beide Öfen ab, und eine weitere Kaltfläche umgab den Detektor. Die ganze Streukammer steckte in einem Kupferkasten, der an einer großen Kühlfalle mit flüssigem N₂ hing. Da die Reaktanten kondensierbar sind, sorgten die Kaltflächen und die Kühlfalle für eine sehr hohe Pumpgeschwindigkeit. Das hielt das Untergrundvakuum in der Streukammer niedrig genug (in der Gegend von 10⁻⁷ Torr), um zu gewährleisten, daß Stöße mit dem Restgas sowohl für die Reaktanten- wie für die Produktspezies (beim Flug zum Detektor) vernachlässigbar blieben.

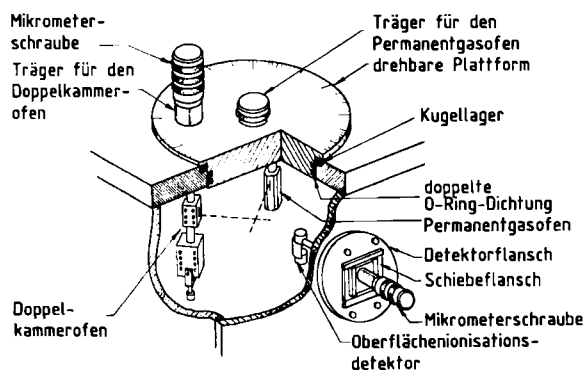


Abb. 3. *Big Bertha*. Apparat zur Untersuchung der Reaktionen von Alkalimetallatomen. Kaltflächen, Kollimationsspalte, Strahlunterbrecher und andere Einzelheiten sind nicht gezeigt.

In einem typischen Experiment hatten die Alkalimetallatome in dem durch die Kreuzungszone der Strahlen definierten Volumen eine Konzentration von etwa 10¹⁰ Atome cm⁻³, entsprechend einem Druck von 10⁻⁶ Torr, und die der reagierenden Gasmoleküle war ungefähr 100mal größer. Etwa 10¹⁴ Alkalimetallatome s⁻¹ kamen ins Reaktionsvolumen; von ihnen reagierten ca. 0.1–1% zu Produkten, während ungefähr 10% elastisch gestreut wurden. Die stationäre Produktkonzentration im Reaktionsvolumen lag zwischen 10⁷ und 10⁸ Molekülen cm⁻³, einem Druck von 10⁻⁹ bis 10⁻¹⁰ Torr entsprechend. Am Maximum der Winkelverteilung der reaktiven Streuung kamen zwischen 10¹⁰ und 10¹¹ Produktmoleküle cm⁻² s⁻¹ beim Detektor an. Da Alkalimetallverbindungen an heißen Wolfram- oder Platinoberflächen zu nahezu 100% ionisiert werden, ergaben diese Ausbeuten bequem meßbare Signale in der Größenordnung von 10⁻¹³ A. Für viele der untersuchten Reaktionen hätte es länger als einen Monat gedauert, um eine Monoschicht von Produktmolekülen abzulagern. Deshalb war es wirklich wichtig, einen sehr viel empfindlicheren Detektor als *Sterns* Zigarre zu haben.

Experimente zum Nachweis des Produktrückstoßes

Im Herbst 1960 begannen wir mit den ersten Experimenten. Aufgrund einfacher theoretischer Betrachtungen beschlossen wir die Reaktion (a) zu untersuchen. Wir hoff-



(a)

ten, aus der Winkelverteilung des reaktiv gestreuten KI zu erfahren, ob eine Vorzugsorientierung der Relativgeschwindigkeitsvektoren von Reaktanten- und Produktspezies zueinander existiert, und auch eine Vorstellung davon zu bekommen, wie die Reaktionsenergie zwischen interner Anregung der Produktmoleküle und ihrer relativen Translationsbewegung aufgeteilt wird. Unsere Überlegung basierte auf dem CH₃/KI-Massenverhältnis. Eine einfache kinematische Rechnung (siehe Abb. 5) zeigte, daß dieses Verhältnis groß genug war, damit das nachzuweisende Produkt KI hinreichend weit vom Massenschwerpunkt weggelenkt würde, um eine mögliche Richtungsbevorzugung zu zeigen, und klein genug, um zu verhindern, daß die KI-Moleküle zu weit auseinandersprühen und damit die reaktive Streuung zu schwach für eine Beobachtung würde. Glücklicherweise funktionierten schon die ersten Experimente sehr gut. Unsere kinematischen Überlegungen waren bestätigt worden, aber es dauerte noch drei Jahre bis wir merkten, wie glücklich diese Wahl des Reaktionssystems gewesen war; denn es stellte sich heraus, daß CH₃I die Rolle von *Sterns* Zigarre übernommen hatte.

Abbildung 4 zeigt repräsentative Ergebnisse. Die Änderung des Signals in Abbildung 4a links entspricht einer Abschwächung des ursprünglichen K-Strahls durch den senkrecht kreuzenden CH₃I-Strahl um 7%; Ursache ist hauptsächlich die elastische Streuung. Die Meßwerte mit dem Platindetektor (●) wurden am Maximum des ursprünglichen Strahls auf die mit Wolfram (○) normiert. In diesem Fall war ein Nachweis durch Differenzbildung nicht unbedingt notwendig, da die KI-Verteilung (Abb. 4a rechts) weit genug von der des K-Strahls entfernt war, um am Wolframdetecktor einen getrennten Nachweis zu ermöglichen. In Abbildung 4b ist die KI-Verteilung so normiert, daß die Fläche unter der Kurve die Stoßausbeute ergibt (integrierte Intensität von KI dividiert durch die Gesamtmenge an K, das aus dem ursprünglichen Strahl herausgestreut wurde). Als Stoßausbeute ergab sich etwa 5 · 10⁻⁴, und das bedeutet, daß der Reaktionsquerschnitt (oder die effektive Targetfläche) ungefähr 7 Å² ist. Messungen bei verschiedenen Temperaturen der aufeinandertreffenden Strahlen zeigten, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion

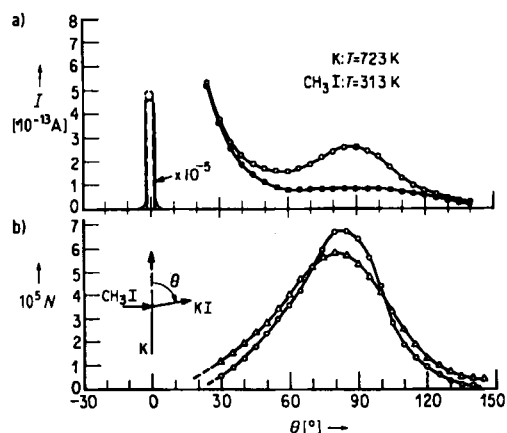


Abb. 4. Ergebnisse reaktiver Streuung: a) Der ursprüngliche K-Strahl mit 5 · 10⁻⁸ A wird durch den kreuzenden CH₃I-Strahl um 7% abgeschwächt. Die Meßwerte mit dem Pt-Detektor (●) sind am Primärstrahlmaximum auf die mit dem W-Detektor (○) normiert. I = Intensität. b) KI-Verteilungen; ○ aus a) abgeleitet, Δ aus einer Wiederholung des Experiments mehrere Monate später. Die Fläche unter diesen Kurven ist die Stoßausbeute. N = Produktausbeute.

(a) vernachlässigbar klein ist, weniger als $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die neue Dynamikinformation aber, auf die wir aus waren, ist in der Lage und der Form der Winkelverteilung der Produktmoleküle enthalten. Um diese Information zu extrahieren, verwendeten wir eine kinematische Analyse, die auf Erhaltungssätzen beruhte, deren Gültigkeit unabhängig davon ist, welche Kräfte den Stoßablauf beherrschen.

Kinematische Analyse mit Newton-Diagrammen

Geschwindigkeitsvektorendiagramme wie in Abbildung 5 sind ein bequemes Hilfsmittel bei der kinematischen Analyse. Die Vektoren beziehen sich auf die asymptotischen Anfangs- und Endzustände eines Stoßes. Aufgrund der Impulserhaltung bleibt der Geschwindigkeitsvektor des Schwerpunktes C stets konstant; nur an Bewegungen relativ zu C sind chemische Wechselwirkungen beteiligt. Die Rückstoßgeschwindigkeit u , die das Produkt KI von C wegbewegt, kann jede Richtung haben, aber ihr Betrag ist durch die Energieerhaltung beschränkt. Daher ist das Spektrum der möglichen Rückstoßvektoren u durch eine Folge von Kugeln gegeben, je eine für jeden zugänglichen Wert der Energie für die relative Translation der Produkte im Endzustand. Diese Energie liegt zwischen Null und einem Maximalwert, der durch die anfängliche Stoßenergie und die Differenz zwischen den Dissoziationsenergien der neuen und der alten Bindung vorgegeben ist.

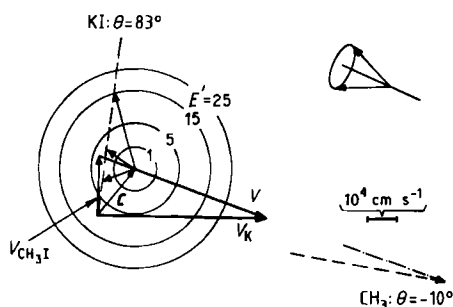


Abb. 5. Newton-Diagramm für die wahrscheinlichsten Reaktantengeschwindigkeiten aus Abbildung 4. Die Kugeln zeigen den bei Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung erlaubten Bereich für den KI-Rückstoßvektor. Für jede Kugel ist der Wert E' [kcal mol $^{-1}$] für die Translationsenergie von KI im Endzustand angegeben. Infolge der „wurfteufelbreit“artigen Zufallsnatur der Stöße ist die Verteilung der Rückstoßvektoren stets zylindersymmetrisch zum ursprünglichen Relativgeschwindigkeitsvektor. Drei Rückstoßvektoren sind als Beispiel für die KI-Moleküle gezeigt, die man beim Maximum der Winkelverteilung beobachtet. Außerdem ist eine Schätzung für den wahrscheinlichsten Rückstoßvektor des Produkts CH_3 gezeigt.

Aus dem Geschwindigkeitsvektorendiagramm ersehen wir, daß der breite Peak, den man bei 83° im Laborkoordinatensystem beobachtet, von reaktiven Streuprozessen herrührt, bei denen ein auf dem Schwerpunkt „mitreitender“ Beobachter das Produkt KI bezüglich des einfallenden K-Strahls in die rückwärtige Halbkugel zurückprallen sieht (während das Produkt CH_3 nach vorn fliegt). Sehr deutlich anisotrope Streuung dieser Art entspricht offensichtlich einem „harten“ Zusammenprall, bei dem starke Abstoßung vorherrscht, denn das K-Atom, die CH_3 -Gruppe und der Schwerpunkt von KI müssen alle ihre Richtung umkehren. Wir nannten das *Rebound* (Rückprall)-Mechanismus. Dieser Mechanismus wurde später bei vielen anderen Reaktionen gefunden, bei denen die Abstoßung vorherrscht.

Ein Vergleich mit dem Geschwindigkeitsvektorendiagramm ermöglicht auch eine Abschätzung der Energie in der Relativbewegung der Produkte. Diese beeinflusst die Verschiebung der Laborwinkelverteilung gegenüber der aus den Anfangsbedingungen berechneten Lage von C. Bei der Abschätzung der Verschiebung muß man einen Jacobi-Faktor richtig berücksichtigen, der die gemessenen Streuintensitäten für kleine Rückstoßgeschwindigkeiten anhebt. Wir vergaßen diesen Jacobi-Faktor bei unseren ersten Arbeiten (und eiferten da ungewollt *Otto Stern* nach) und unterschätzten deshalb die Translationsbewegung des Produkts. Die korrekte Analyse zeigte, daß bei der Reaktion (a) etwa die Hälfte der verfügbaren Energie als Rückstoß der Produkte erscheint. Später durch direkte Messung der KI-Geschwindigkeitsverteilung bestätigt, zeigte dies abermals, welche beherrschende Rolle die abstoßenden Kräfte bei *Rebound*-Reaktionen spielen.

Für kinematische Analysen genügen die Newtonschen Gesetze. In den asymptotischen Translationszuständen sind die Moleküle im Strahl für eine Wechselwirkung zu weit voneinander entfernt. Sie brauchen deshalb nicht genau im Raum lokalisiert zu werden und können, trotz des Heisenberg-Prinzips, scharfe Impulse zugewiesen bekommen. Deshalb nannten wir unsere Geschwindigkeitsvektorenkonstruktionen Newton-Diagramme. Sie werden heute immer noch sehr viel benutzt, da die kinematische Analyse ein wesentlicher Bestandteil der Konzipierung und der Interpretation eines jeden Stoßexperimentes ist.

Enttäuschungen und Vorbereitungen

Wir waren sehr zufrieden mit diesen klaren Beweisen dafür, daß bevorzugte Bereiche für die Abprallwinkel und die Energie der Produkte existieren, und untersuchten gespannt andere Alkalimetallreaktionen, um möglicherweise mit der elektronischen Struktur korrelierte Änderungen in den Streumustern zu finden. Wir stießen jedoch auf frustrierende Schwierigkeiten mit dem Oberflächenionisationsdetektor. Viele Reaktionsgase (andere als die Alkylhalogenide) vergifteten den Pt-Heizfaden und führten zu unechten und nicht reproduzierbaren Signalen, die Streumessungen unmöglich machten. Dieses Problem hinderte uns lange am Weiterkommen, bis wir es schließlich im Herbst 1963 mit einer auf *Touw* und *Trischka* zurückgehenden Prozedur beheben konnten. Sie zeigten experimentell, daß ein Pt-Faden in zwei ganz verschiedenen Betriebszuständen stabilisiert werden kann. Ein Pt-Faden weist so gut wie *keine* Alkalimetallverbindungen mehr nach (wohl aber noch Alkalimetallatome), wenn man ihn vorheizt und dabei mit Methan oder einem anderen Kohlenwasserstoff besprüht. Der Pt-Faden wird dagegen *empfindlich* für Alkalimetallverbindungen und verhält sich wie ein W-Faden, wenn man ihn beim Vorheizen mit Sauerstoff umspült oder ihn auch nur in genügend sauberem Vakuum betreibt. Für den nicht-nachweisempfindlichen Betriebszustand ist offenbar eine stabile Kohlenstoffschicht auf dem Heizfaden erforderlich. Der für die reaktive Streuung von Alkalimetallen so nützliche Nachweis durch Differenzbildung ist somit das Ergebnis einer verschmutzten Oberfläche. Vor der Entwicklung des „Aktivierungs“-verfahrens war die Kohlenstoffablagerung eine Glücksache und kam irgend-

wie durch Pumpenöldämpfe in schlechtem Vakuum oder durch kohlenwasserstoffreiche Verbindungen wie Methyl-iodid zustande; diese wirkten wie *Sterns* Zigarre.

Während dieser mehr als zwei mageren Jahre vor unserer Rettung durch einen verschmutzten Detektor befaßten sich unsere einzigen erfolgreichen Experimente mit Varianten der Reaktion (a) – mit anderen Alkalimetallen und mit Alkylgruppen, die bis zu sieben Kohlenstoffatome enthielten. Doch in dieser Zeit expandierte unsere Forschungsgruppe schnell, und wir entwickelten viele neue Hilfsmittel, experimentelle wie auch theoretische, was eine reiche Ernte an Ergebnissen bringen sollte. *Jim Kinsey*, *Ken Cashion*, *Mark Child* und *Malcolm Fluendy* kamen als Postdoctoral Fellows und *Phil Brooks*, *Kent Wilson*, *John Birely*, *Ron Herm*, *Jim Cross* und *Dick Zare* als Doktoranden. Abbildung 6 gibt eine kompakte Zusammenfassung und führt die Hauptprojekte auf, die diese hervorragende Crew während unserer Berkeley-Zeit bearbeitete.

Molekülstöße in Berkeley Juli 1959–Juli 1963	M.A.D. Fluendy H-Atom-Streuung
	R.J. Cross Streuung am starren Rotator
	M.S. Child Semiklassische * inelastische Stöße
	J.K. Cashion Potentiale zweiatomiger Moleküle
	J.H. Birely Kinematik, Geschwindigkeitsanalyse
	R.R. Herm Magnetische u. elektrische Ablenkfelder
	R.N. Zare Photodissoziation, Winkel und Doppler
	K.R. Wilson Charity, Oberflächenionisation, Massenfilter
	P.R. Brooks Dodo, Kingdom-Käfig, elastische Streuung *
J.L. Kinsey	Eve, Faith *
J.A. Norris } Bertha	M+RI, optisches Modell *
G.H. Kwei } K+CH ₃ I, Rebound	Geschwindigkeitsselektor, Gloria

Abb. 6. Verzeichnis der Doktoranden und *Postdoctoral Fellows* sowie der Hauptprojekte während der Zeit in Berkeley, an denen sie beteiligt waren. Unsere erste Apparatur war ein Helium-Lecksucher mit dem Namen Annie; hierauf nannten wir unsere nachfolgenden Strahlmaschinen Bertha, Charity, Dodo, Eve, Faith, Gloria, ... Sternchen bezeichnen den Abschluß von Doktorarbeiten oder Postdoc-Aufenthalten.

Insbesondere sei bei den Apparaturaufbauprojekten auf drei Analysengeräte hingewiesen: einen Geschwindigkeitsselektor mit rotierenden Schlitzscheiben, ein inhomogenes magnetisches Ablenkfeld und ein inhomogenes elektrisches Ablenkfeld. Diese Geräte sind den von *Otto Stern* benutzten sehr ähnlich; wir pflegten zu sagen, die reaktive Streuung folge dem Evolutionsprinzip: „Die Ontogenese wiederholt die Phylogenese“. Wie wir schon sahen, war die Geschwindigkeitsanalyse notwendig, um quantitative Werte für die Winkel- und Translationsenergieverteilungen beim Rückstoß zu erhalten. Die magnetische Analyse ermöglichte unter anderem, eine zuverlässige, gegen Vergiftung der Heizfäden immune Kontrolle unserer Nachweisttechnik. Dadurch daß wir die Mehrzahl der paramagnetischen Alkalimetallatome ablenkten, konnten wir direkt die Verteilung der durch reaktive Streuung entstandenen diamagnetischen Alkalimetallhalogenid-Moleküle messen. Über die elektrische Ablenkung dieser polaren Moleküle ließ sich ihr Rotationsdrehimpuls bestimmen. Dies hatte für mich einen besonderen Reiz, da ich mich ja schon vorher mit Rotationsspektroskopie beschäftigt hatte. Da au-

ßerdem Masse, Geschwindigkeit und Position des Moleküls in den Drehimpuls eingehen, war dieser ganz offensichtlich eine Schlüsseleigenschaft bei der Entwicklung theoretischer Modelle für die Reaktionsdynamik.

Eine unserer theoretischen Untersuchungen aus dieser Zeit war die Behandlung der Geschwindigkeitsvektorenverteilung von Fragmenten aus der Photodissoziation von Molekülen, da wir bereits vage Vorstellungen von einer Verwandtschaft zwischen chemischen Reaktionen und der Photodissoziation hatten. Bei der Anregung von Elektronen durch Photonen ist die Winkelabhängigkeit einfach durch die Dipolauswahlregel gegeben, während die Geschwindigkeit der Photofragmente durch das abstoßende Potential des angeregten Zustands bestimmt wird. Dieses Modell eines „Halbstoßes“, sehr schön von *Dick Zare* ausgearbeitet, lieferte weitgehend allgemeingültige „Formfaktoren“ für eine ganze Anzahl von Eigenschaften^[9]. Später diente dieses Modell als Ausgangspunkt, um eine reiche Ausbeute an Informationen über dissoziative Anregungszustände mit Hilfe der Laserspektroskopie zutage zu fördern, wobei auch wirklich die vermutete Verbindung zur Reaktionsdynamik zum Vorschein kam.

Die Zeit in Berkeley schloß auch eine Reihe von erinnernswerten Besuchen bei anderen ein, die die Reaktionsdynamik in ihren Bann geschlagen hatte. Einer davon war im Frühsommer 1961 ein Besuch bei *Don Bunker* in Los Alamos. Er hatte die ersten realistischen Monte-Carlo-Rechnungen mit klassischen Trajektorien für chemische Reaktionen durchgeführt, und sein erstes Ziel war, unsere Ergebnisse für das System $K + CH_3I$ aus Potentialflächen-eigenschaften zu erklären. Der Anblick seines Arbeitszimmers kommt mir lebhaft in Erinnerung^[10]:

... Er dekorierte die Wände mit meterlangen Streifen Schreiberpapier, auf denen eine Reihe von wogenden, verschlungenen Kurven aufgetragen war. Das waren die ersten Ergebnisse seiner Monte-Carlo-Rechnungen ... Der Raum war hell vom Sonnenlicht, und die verschiedenfarbigen Kurven schienen zu schimmern und herumzutanzten, als ob sie eine Choreographie zu *Dons* frischem und geistreichem Erklärungsstil eingeübt hätten. Es war ein beglückender Augenblick. Von nun an konnte die Mechanik von Molekülstößen für jedes in Frage kommende Kraftfeld berechnet werden, „mit instruktivem und vergnüglichem Detail“, wie er gerne sagte.

Solche klassischen Trajektorienrechnungen, die insbesondere von *Martin Karplus* und *John Polanyi* entwickelt wurden, haben sich als von unschätzbarem Wert für die Interpretation von Daten und für das Überprüfen von Konzepten der Reaktionsdynamik erwiesen.

Dazu kamen inspirierende Begegnungen bei einer Faraday Society Discussion im April 1962 an der Universität Cambridge, wo ich viele führende Forscher aus dem Gebiet der chemischen Kinetik kennenlernte. Genauso inspirierend war wenige Monate danach ein Einzelbesuch von *Michael Polanyi* in Berkeley. Er wurde Zeuge eines erfolglosen Streuexperimentes zur Reaktion $K + Br_2$, während er uns seine vorausblickenden Spekulationen von vor 30 Jahren erläuterte, nach denen die Reaktion über einen Stripping(Abstreif)-Mechanismus mit hoher Vibrationsanregung des Produkts KBr ablaufen sollte. Er erwähnte auch, daß er sich dabei vorstelle, das angreifende Alkalimetallatom benutze sein Valenzelektron, um das Halogen zu

„harpunieren“. Später übernahm ich diesen Ausdruck zur Belebung zahlreicher Diskussionen von Elektronenübertragungsreaktionen.

Vom Rebound zum Stripping, mit Regenbögen dazwischen

Wenige Monate danach diskutierte ich mit meiner Gruppe die überraschende Möglichkeit, an die Harvard-Universität zu wechseln. Wir hatten darauf gewartet, etwa 100 m weiter in ein neues Labor im Kellergeschoß der nahezu fertiggestellten Latimer-Hall zu ziehen, statt dessen zogen wir gegen Ende des Sommers 1963 5000 km weit ins Kellergeschoß des Mallinckrodt-Laboratoriums um. Ich zog in diesem Sommer sogar noch weiter, da ich eingewilligt hatte, eine Vorlesung über Molekülstöße an der Universität Göttingen zu halten. Dort schlenderte ich täglich über den Fußweg oben auf dem die Stadt umschließenden mittelalterlichen Wall, einen Weg, den viele Pioniere der Quantenmechanik bei Spaziergangsdebatten eingeschlagen hatten. Doch erst nachdem ich die charmante kleine Gänselesel auf dem Rathausbrunnen zu Rate gezogen hatte, fand ich mich mit den quantenähnlichen Dualitäten der Harvard/Berkeley-Entscheidung ab.

Am Vorabend von Allerheiligen war unser neues Labor schon fast in vollem Schwung, und bald lernten wir, wie das Vergiften unserer Detektorfäden zu vermeiden war. Danach bekamen wir schnell Ergebnisse für einen weiten Bereich von Alkalimetallreaktionen. Wie Abbildung 7 zeigt, traten bei vielen auffällige Abweichungen von Reaktion (a) auf. Wir fanden, daß für Reaktion (b) und ähnliche



Systeme der Reaktionsquerschnitt mit ca. 200 \AA^2 bemerkenswert groß ist und daß der überwiegende Anteil des Alkalimetallhalogenids bezüglich der einfallenden Alkalimetallatome vorwärts gestreut wird. Dies weist auf eine vorrangig anziehende Wechselwirkung hin, bei der ein Bindungswechsel noch bei sehr großen Stoßparametern erfolgen kann, und damit auf einen *Stripping* (Abstreif)-Mechanismus von der Art, wie er in der Kernphysik geläufig ist. In einer unabhängigen Untersuchung der Reaktion (b) kamen *Minturn* und *Datz* zu ähnlichen Ergebnissen, und binnen kurzem wurden viele weitere Beispiele für Stripping-Reaktionen gefunden.

Es dauerte nicht lange, bis wir auch Reaktionen gefunden hatten, bei denen die Reaktionsquerschnitte von mittlerer Größe waren und die Produkte vorwiegend zur Seite gestreut wurden, so daß sich eine konische Winkelverteilung um die Richtung des Anfangsvektors der Relativgeschwindigkeit ergab. Ein solcher Fall ist die Reaktion (c) (siehe Abb. 7).



Es ergab sich eine deutliche Korrelation: je größer der Gesamtreaktionsquerschnitt wird, um so weiter verschiebt sich die Hauptabprallrichtung des Alkalimetallprodukts nach vorwärts. Dies wird durch die Reihe K, Rb, Cs für die Reaktion mit CCl_4 belegt (Abb. 7), während sich im Fall von CH_3I oder Br_2 die Winkelverteilungen kaum in Abhängigkeit vom Alkalimetall verändern. Entsprechend

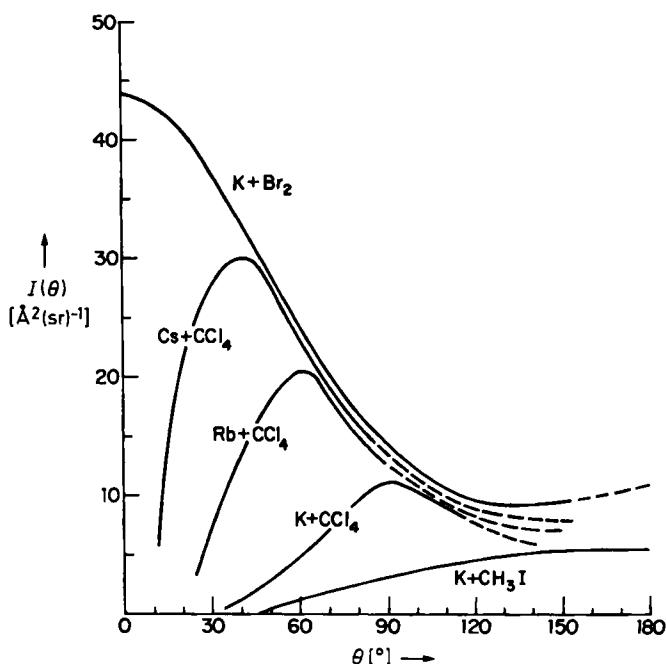


Abb. 7. Ein Vergleich der Streuwinkelverteilungen $I(\theta)$ für die Reaktionen von Alkalimetallatomen mit Br_2 , CCl_4 und CH_3I zur Erläuterung des Stripping-, des Übergangs- und des Rebound-Verhaltens. Die $I(\theta)$ -Werte sind jeweils näherungsweise auf die Gesamtreaktionsquerschnitte normiert und zeigen die Winkelabhängigkeit, wie sie ein sich mit dem Schwerpunkt mitbewegender Beobachter sieht. Der Streuwinkel θ gibt die Richtungsänderung der Produkt-Relativgeschwindigkeit in Bezug auf die Relativgeschwindigkeit der Reaktanten an; bei $\theta = 0^\circ$ hat das Alkalimetallhalogenid dieselbe Richtung wie das ursprüngliche Alkalimetallatom.

zeigen auch geschwindigkeitsauflösende Experimente einen schön sichtbaren Kontrast. Die Translationsenergie der Produkte ist groß bei CH_3I und klein bei Br_2 , doch die Winkelverteilungen ändern sich nicht stark mit der Endenergie. Bei der Reaktion mit CCl_4 verschiebt sich mit wachsender Rückstoßenergie in der Translation die bevorzugte Produktrichtung schnell nach vorwärts. Der Verlauf dieser starken Kopplung zwischen Streuwinkel und Translationsenergie ähnelt den *Regenbögen*, wie sie aus der elastischen Streuung von Molekülen und von sonnenbeschienenen Regentropfen geläufig sind.

Die prägnante Anisotropie der von Rebound bis Stripping reichenden Winkelverteilungen der Produktmoleküle bei dieser Familie von Reaktionen deutet darauf hin, daß alle über einen *direkten*, oder auch *impulsiven*, Mechanismus ablaufen. Die Dauer der reaktiven Stöße muß so kurz sein, daß die meisten Übergangsstoßkomplexe zerfallen, bevor sie sich um 180° gedreht haben. Da die Rotationsgeschwindigkeiten recht hoch sind, muß größenordnungsmäßig die Hälfte der Komplexe, oder mehr, innerhalb von ungefähr $5 \times 10^{-13} \text{ s}$ zerfallen, einer Zeitspanne, die nicht viel länger ist als eine Vibrationsperiode.

Die bei diesen Alkalimetallreaktionen gefundenen dynamischen Eigenschaften und chemischen Variationen waren gut für erste Monte-Carlo-Trajektorienstudien geeignet und gaben auch die Anregung zu mehreren anschaulichen heuristischen Modellen. Ironischerweise litten die Trajektorienstudien der Winkelverteilungen zunächst an Beschwerden, die lehrreich und vom Schlage des Vergiftungsproblems waren, das unsere Experimente aufgehalten hatte. Die Rechnungen für Atomaustauschreaktionen

$A + BC \rightarrow AB + C$ benutzen eine plausible Form für die Potentialfläche mit empirischen Parametern. Diese Flächen waren durch Aufaddieren von Paarpotentialen konstruiert, die durch Schaltfunktionen moduliert wurden, um die jeweilige Bindung bei der Annäherung des Reaktionspartners zu schwächen. *Blais* und *Bunker* fanden, in befriedigender Übereinstimmung mit unseren ersten Experimenten, daß reaktive Trajektorien auf solchen Flächen vorrangig Rückwärtsstreuung ergaben. Doch dieses Rebound-Verhalten war übermäßig stark ausgeprägt; bis fast zwei Jahre nach der Entdeckung von Stripping und regenbogenartiger reaktiver Streuung gelang es nicht, durch Trajektorienrechnungen etwas anderes als Rückwärtsstreuung zu erhalten. *Godfrey* und *Karplus* heilten dieses Leiden durch die Verwendung von Potentialflächen, die aus approximativ quantenmechanischen Säkulargleichungen hergeleitet waren. Dies sorgte für glatte Oberflächen, die frei von den unrealistischen Höckern und Falten waren, wie sie in den durch Aufaddieren von stückweisen Wechselwirkungen konstruierten Flächen auftraten. „Verunreinigungen mit solchen Warzen“ hatten die zu ausgeprägte Rückwärtsstreuung verursacht. Durch Variation des repulsiven oder attraktiven Charakters der warzenfreien Flächen erhielten die Trajektorienrechnungen sehr schön die verschiedenen Tendenzen, die mit dem Übergang von Rebound zu Stripping verknüpft sind. Ganz ähnlich wurde durch die Trajektorienstudien von *John Polanyi* und seinen Schülern die Systematik der Energieverteilung auf die Produkt-Translation, -Vibration und -Rotation bis ins einzelne bestimmt.

Wir konnten nunmehr auch die allgemeinen dynamischen Eigenschaften der Alkalimetallreaktionen zu der Elektronenstruktur der Targetmoleküle in Beziehung setzen. Bei allen diesen Reaktionen wird eine kovalente Bindung in eine ionische Bindung umgewandelt, d. h. es sind letztlich Säure-Base- oder auch Ionenrekombinationsprozesse in der Gasphase gemäß (d).



Nach *Michael Polanyis Harpunierungs-Modell* wirft das angreifende Alkalimetallatom sein Valenzelektron aus, hakt sich damit am halogenhaltigen Molekül ein und zieht es mit der Coulomb-Kraft zu sich heran. Die Grundzüge der einleitenden Elektronenübertragung waren bereits 1940 in einer exemplarischen theoretischen Studie von *Magee* näher untersucht worden. Wie in Abbildung 8 schematisch dargestellt, verläuft die Übertragung in der Nähe der „Kurvenkreuzung“ zwischen der „rein kovalenten“ und der „Ionenpaar“-Potentialfläche nullter Ordnung. Bei hinreichend großem Abstand r_c des Kreuzungspunktes ist die Coulomb-Anziehung vorherrschend. r_c läßt sich nach Gleichung (e) aus der Differenz des Ionisationspotentials

$$e^2/r_c = IP(A) - EA(BC) \quad (e)$$

IP des Alkalimetallatoms und der Elektronenaffinität EA des Targetmoleküls abschätzen. Somit erhält man eine Beziehung zwischen der Größe des Reaktionsquerschnitts und der zur Bildung eines Ionenpaares erforderlichen Energie.

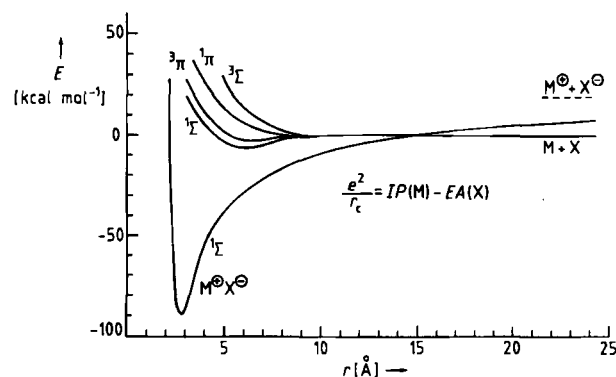


Abb. 8. Potentialkurven für ein Alkalimetallhalogenid-Molekül (hier KBr) mit der – in nullter Näherung vorhandenen – Kreuzung zwischen ionischen und kovalenten Zuständen.

Doch die dynamischen Eigenschaften werden auch sehr stark durch die Wechselwirkung im zweiten Schritt der Reaktion beeinflusst, wenn das A^{\oplus} -Ion in die Nähe der ionischen Zwischenstufe BC^{\ominus} kommt, und diese durch das starke elektrische Feld ganz beträchtlich verzerrt wird und dissoziiert [vgl. Gl. (d)]. Infolgedessen hängen viele dynamische Eigenschaften von der Form und besonders der Lage der Asymptote der Potentialkurve des Molekülanions ab. Oft konnten wir die wesentlichen Potentialkurven des BC^{\ominus} -Ions mit Daten aus Elektronenstoßexperimenten abschätzen oder auch mit Hilfe von Argumenten, die *Mulliken* für die Analyse von Charge-Transfer-Spektren entwickelt hat. Abbildung 9 enthält einige der Möglichkeiten.

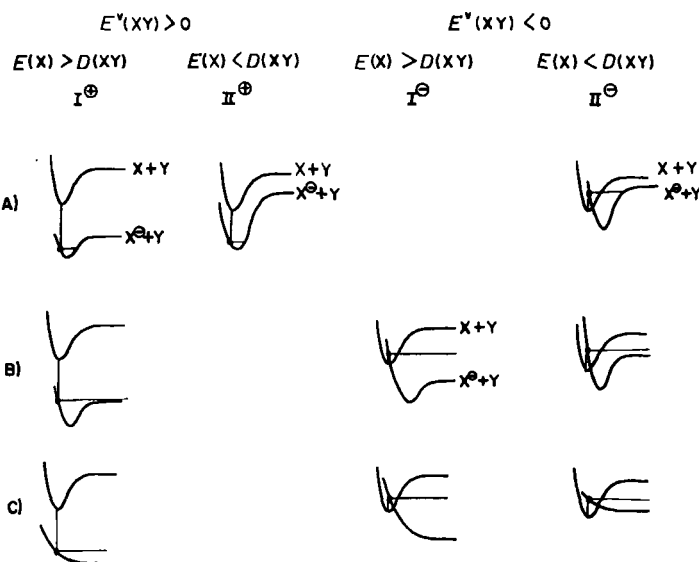


Abb. 9. Elektronenanlagerungsprozesse, die zur Bildung von Molekülanionen führen ($XY + e^{\ominus} \rightarrow XY^{\ominus}$). Hier ist D die Dissoziationsenergie der Bindung, E die adiabatische und E^{ν} die vertikale Elektronenaffinität.

Der mit $I^{\ominus}C$ bezeichnete Fall zum Beispiel gilt für die Reaktion mit CH_3I und für viele andere Rebound-Reaktionen. Das Anion entsteht hier in einem stark abstoßenden Zustand, da das harpunierende Elektron in ein stark antibindendes Molekülorbital eintritt, das einen Knoten zwischen den ursprünglich gebundenen Atomen aufweist. Üblicherweise ist dies dasselbe Orbital, über das die Photodissoziation des Ausgangsmoleküls abläuft, so daß wir Lage

und Form der Auslaufkanal-Potentialkurve aus dem Absorptionsspektrum des Edukts ableiten konnten.

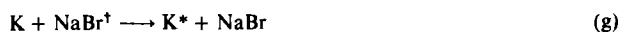
Dagegen gilt der mit I[®]A bezeichnete Fall für die Reaktion mit Br₂ und viele typische Stripping-Systeme. Diese haben außergewöhnlich große Elektronenaffinitäten, die Ursache eines sehr großen Reaktionsquerschnitts und einer Anziehung über große Entfernung sind, was zur Vorwärtsstreuung führt. Hier wäre das Molekülanion bei Abwesenheit des Metall-Ions stabil, obwohl es sich in einem hochangeregten Vibrationszustand befindet. Aber solange sich die Ionen innerhalb des Kreuzungsabstands von ungefähr 7 Å aufhalten, beträgt das Coulomb-Feld mehr als $3 \times 10^9 \text{ V cm}^{-1}$, und das Anion wird dadurch in einer Zeitspanne auseinandergerissen, die mit einer Vibrationsperiode von ca. 10^{-13} s vergleichbar ist. Dies erklärt den direkten Charakter der Reaktion. Dabei ist jedoch die vorübergehende anziehende Kopplung zwischen B[°] und C im Ausgangskanal von großer Bedeutung für die Energieverteilung.

Das Harpunierungs-Modell regte die Untersuchung vieler anderer Eigenschaften an. Dazu gehörten die Mechanik bei der Kurvenkreuzung und bei dissoziativer Elektronenanlagerung, der Einfluß der Orientierung sowie das Kreisen außerhalb einer Zentrifugalbarriere beim Kreuzungsradius. Doch aus chemischer Sicht war der wichtigste Aspekt dieses Modells das Herstellen einer Verbindung zu den Charge-Transfer-Spektren. Rückblickend kann man sagen, die durch die Nachweismöglichkeiten erzwungene Beschränkung der frühen Strahluntersuchungen war eine glückliche Fügung, da die Alkalimetalle ideal geeignet waren, um die Reaktionsdynamik in einen Zusammenhang mit der Elektronenstruktur der reagierenden Moleküle zu bringen.

Erhellung der Polanyischen Flammenreaktionen

Michael Polanyis klassische Studien der Alkalimetall-Halogen-Reaktionen zeigten deren sehr große Reaktionsgeschwindigkeiten und wiesen eine intensive Emission elektronisch angeregter Alkalimetallatome nach. Das spielte eine wichtige Rolle bei den frühen Erörterungen der Wechselbeziehung zwischen Elektronen- und Kernbewegung, da die Polanyi-Flammen einige Jahre vor der Born-Oppenheimer- und der Franck-Condon-Näherung lagen, die beide 1925 gefunden wurden. Manche zentralen Fragen zur Chemilumineszenz waren noch 40 Jahre später unbeantwortet, als wir mit Strahlexperimenten begannen, um jeden einzelnen der für die Flammenreaktion postulierten Elementarschritte zu überprüfen. Wiederum veranschaulichten die Ergebnisse prototypische Aspekte der elektronischen Struktur.

Bei einem der Hauptschritte, die zur Chemilumineszenz führen, wird *vibratorische* in *elektronische* Energie umgewandelt. Dies untersuchten wir in einem „Dreifachstrahl“-Experiment. Vibrationsangeregtes KBr[†] wurde in der Überschneidungszone von gekreuzten K- und Br₂-Strahlen gebildet und in eine zweite Streukammer mit einem kreuzenden Na-Strahl geleitet; dort wurde dann die Fluoreszenz von K* beobachtet. Der für diesen Prozeß *reaktiver Energieübertragung* [Gl. (f)] gefundene Querschnitt ist sehr groß, nämlich $10\text{--}100 \text{ Å}^2$, während der für die *nichtreaktive*



Energieübertragung [Gl. (g)] mindestens zehnmal kleiner ist. (Das Kreuzzeichen kennzeichnet hier hohe Vibrationsenergie, der Stern den ersten elektronisch angeregten ²P-Zustand.) Dieses Ergebnis ist interessant, da die ursprüngliche Energieverteilung auf die Reaktanten in beiden Reaktionen nahezu gleich ist und in beiden Fällen der gleiche Satz von Potentialflächen zugänglich ist. Aus energetischen oder aus statistischen Gründen würde man für beide Prozesse die Bildung von K* + NaBr mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erwarten. Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten findet man durch Betrachtung des ionischen Charakters der Bindung. Wenn im (AB)[°]X[°]-Übergangskomplex das (AB)[°]-Ion rasch und irreversibel im Feld des X[°]-Ions zerfällt, können die Konfigurationen, in denen A und B symmetrisch sowohl bezüglich des Siedie-Ladung-Teilens und als auch bezüglich der Wechselwirkung mit X[°] sind, nur selten durchlaufen werden. Beim chemischen Austauschprozeß ($\text{A} + \text{B}^\circ\text{X}^\circ \rightarrow \text{A}^\circ\text{X}^\circ + \text{B}^*$) ist dann die elektronische Anregung wahrscheinlicher, da sie dort mit einer Ladungsübertragung ($\text{B}^\circ + e^\circ \rightarrow \text{B}^*$) verknüpft ist, während beim nichtreaktiven Prozeß ($\text{A} + \text{B}^\circ\text{X}^\circ \rightarrow \text{A}^* + \text{B}^\circ\text{X}^\circ$) keine Ladung übertragen wird. Später fanden wir, daß in diesen Systemen auch die Umwandlung von *translatorischer* in *elektronische* Energie als reaktive Übertragung stark bevorzugt ist, obwohl die Querschnitte eintausendmal kleiner sind. Potentialflächenberechnungen zeigen, daß an dieser Bevorzugung eine „stereospezifische“ Richtungsabhängigkeit beteiligt zu sein scheint. Die Potentialflächen für Grundzustand und angeregten Zustand sind weit voneinander getrennt, außer bei einer nahezu colinearen Anordnung mit dem Halogenatom zwischen den beiden Alkalimetallatomen.

In einem anderen wichtigen Chemilumineszenzschritt wird der gleiche Komplex auf der Potentialfläche über das Harpunieren, $\text{X} + \text{AB} \rightarrow (\text{AB})^\circ\text{X}^\circ \rightarrow \text{A}^\circ\text{X}^\circ + \text{B}^*$, erreicht. Dies untersuchten wir, indem wir einen Strahl von Halogenatomen durch thermische Dissoziation in einem Graphitofen und einen Strahl von Alkalimetalldimeren in einer Überschallexpansion erzeugten. Im Gegensatz zu früheren indirekten Beweisen folgte aus unseren Strahlexperimenten für diesen Schritt ein großer Querschnitt von ca. 10 Å^2 . Damit wurde ein „entartungsinduzierter“ Anregungsmechanismus rehabilitiert, der lange zuvor von Magee aufgestellt worden war. Das reagierende Halogenatom ist elektronisch dreifach entartet, da sich sein Valenzschalen-„Loch“ im p_x-, p_y- oder p_z-Orbital befinden kann, während sich das reagierende Molekül und auch das Produktmolekül in nichtentarteten elektronischen Zuständen befinden. Deshalb existieren für die Reaktanten drei Potentialflächen, doch nur eine einzige von diesen kann in den nichtentarteten Grundzustand des Alkalimetallatoms als Produkt führen, die anderen beiden müssen elektronisch angeregte Produkte liefern.

Viele weitere Aspekte des Harpunierungs-Mechanismus stellten sich bei darauf folgenden Studien elektronischer Anregungsprozesse heraus^[11]. Besonders verblüffend war der Nachweis eines Mechanismus der „inneren Reflexion“. Dieser wird in Abbildung 10 für K-SO₂-Stöße erläutert.

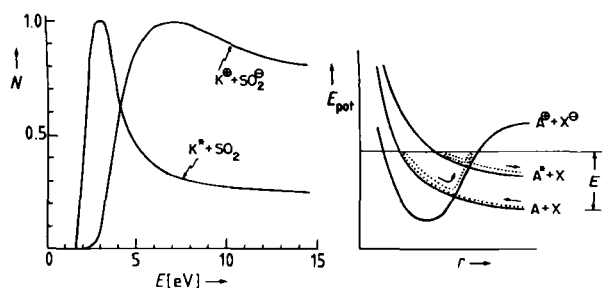


Abb. 10. Wirkungsquerschnitte für die elektronische Anregung und die Ionenpaarbildung beim Stoß von K-Atomen mit SO_2 -Molekülen in Abhängigkeit von der relativen kinetischen Anfangsenergie (= Stoßenergie) E ; N = normierte Ausbeute an Strahlung bzw. Ionen. Die schematischen Potentialkurven auf der rechten Seite zeigen den Reaktionsweg und veranschaulichen den Mechanismus der „internen Reflexion“.

tert. Intensive Emission von $K^*(^2P)$ -Fluoreszenz beobachtet man bei Stoßenergien, die größer sind als die Endothermie (1.6 eV) dieser Anregung. Die Emission steigt bis zur Schwelle (3 eV) für die Bildung von Ionenpaaren $K^+ + SO_2^-$ stark an und fällt dann steil ab. Bei Energien oberhalb der Asymptote für $A^* + X$, aber unterhalb der für $A^+ + X^-$, finden Trajektorien, die den Übergang $A + X \rightarrow A^+X^-$ zustande bringen und im Ionenpaar-Kanal auslaufen wollen, diesen geschlossen vor. Dieser Fluß muß so lange zurückreflektiert sowie an den Kreuzungen für $A^+X^- \rightarrow A^* + X$ und $A^+X^- \rightarrow A + X$ umverteilt werden, bis er schließlich entweder durch den Anregungskanal oder den ursprünglichen Eingangskanal entweichen kann.

Persistente Stoßkomplexe mit Glorien im Überfluß

Bis Ende 1966 wurde bei allen mit Molekularstrahlmethoden oder in Polanyi-Flammen untersuchten Alkalimetallreaktionen eine *kovalente* Bindung in eine *ionische* Bindung umgewandelt, und alle zeigten eine abrupte *Impulsiv*-Reaktionsdynamik. Entsprechend hatten bis dahin Trajektorienrechnungen für Reaktionen $A + BC$ eine Vielfalt von „Gebirgspaß“- und „Skiabfahrt“-Potentialflächen erkundet und dabei gefunden, daß die Lebensdauer eines Übergangskomplexes $A-B-C$ normalerweise zu kurz ist für Rotations- oder auch nur Vibrationsbewegungen; typischerweise bilden sich die Produkte in weniger als 10^{-13} s. Wir erwarteten jedoch, daß geeignete Systeme zähe, d. h. *persistente* (langlebige) Komplexe bilden würden, deren Lebensdauer lang im Vergleich zu Rotations- und Vibrationsperioden ist. In diesem Bereich sollten Winkel- und Energieverteilungen Informationen über den *unimolekularen* Zerfall des Komplexes liefern.

Dafür in Frage kamen bei den Alkalimetallreaktionen die Austauschreaktionen mit Alkalimetallhalogeniden [Gl. (h)] bei normaler thermischer Stoßenergie, die zu niedrig



ist, um elektronische Übergänge anzuregen. Für diese *ionisch-ionisch*-Reaktionen kann, da die ganze Zeit ein Ionenpaar vorhanden ist, eine Elektronenübertragung die Anziehung verstärken, anstatt die Abstoßung im Ausgangskanal zu bewirken. Außerdem begünstigen die annähernde Gleichheit der A^+X^0 - und B^+X^0 -Bindungsstärke

und die ungewöhnliche Stabilität des zweiatomigen Alkalimetall-Moleküls (damals gerade in der Dissertation von Yuan Lee bei Bruce Mahan bestätigt) die Bildung eines $(AB)^+X^0$ -Komplexes mit einer beträchtlichen Lebensdauer. Kurz darauf zeigten Berechnungen der elektronischen Struktur, daß die Potentialflächen von Dialkalimetallhalogeniden eine ausgeprägte Mulde aufweisen, deren Minimum einem Dreieckskomplex entspricht, der mindestens 10 kcal mol^{-1} stabiler ist als die getrennten Produkte.

Mit dem Ziel, diese Alkalimetallatom-Alkalimetallhalogenid-Reaktionen zu untersuchen, hatten wir noch in Berkeley begonnen, eine Apparatur mit einem Massenspektrometer hinter dem Oberflächenionisations-Heizfaden zu konstruieren, um einen differentiellen Nachweis für beide Produktarten und beide Reaktantenarten zu erhalten. Walter Miller und Sanford Safran stellten diese Apparatur in Cambridge fertig und erhielten schöne Beweise für langlebige Stoßkomplexe bei mehr als einem Dutzend dieser Austauschreaktionen. In jedem dieser Fälle ist die Winkelverteilung der Produktmoleküle in bezug auf 90° symmetrisch und zeigt einen sehr starken Anstieg bei 0° und 180° . Weiterhin zeigt die nichtreaktive Streuung bei großen Winkeln eine „Klebe-Stöße-Unebenheit“, die vom Aufbrechen des Komplexes herrührt; dabei entstehen bevorzugt wieder die Reaktanten und nicht die Produkte.

Wir fanden, daß die Winkelverteilungen sehr gut mit einem von der Compound-Kern-Behandlung der Kernspaltung übernommenen statistischen Modell interpretiert werden konnten. Die Symmetrie um 90° bedeutet, daß der Komplex zumindest für einige Rotationsperioden und somit für viele Vibrationsperioden besteht. In einer groben Schätzung bedeutet dies 5×10^{-12} s als Untergrenze der Komplexlebensdauer. Das starke Ansteigen bei 0° und bei 180° zeigt, daß der Zentrifugaldrehimpuls bei der Bildung und dem Zerfall eines typischen Komplexes viel größer ist, als es die Drehimpulse der Edukt- und der Produktmoleküle sind. Wie in Abbildung 11 dargestellt, treten bei allen Azimutwinkeln um den Gesamtdrehimpulsvektor J des Komplexes die Produkte mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus, wie Wasser aus einem Rasensprenger. Die vollständige Winkelverteilung ergibt sich durch gleichmäßiges Mitteln über alle Orientierungen des Sprinklers um den Relativgeschwindigkeitsvektor V der Reaktanten. Das Ergebnis entspricht den Schnittpunkten von Längen- und Breitenkreisen auf einem Globus. Die Produktintensität ist niedrig in der Äquatorgegend und wird sehr hoch in den Polregionen bei 0° und 180° . Dieses ausgeprägte Ansteigen parallel und antiparallel zur Richtung von V heißt „Glorie“ nach einem analogen Effekt bei der Lichtstreuung an Regentropfen.

Die Glorienmaxima werden abgeflacht, wenn ein großer Anteil des Drehimpulses J in der taumelnden Rotationsbewegung von Reaktanten oder Produktmolekülen erscheint statt in der Zentrifugalbewegung. Wie in Abbildung 11 zu sehen, kippt das den sich drehenden Sprinkler aus den Polregionen weg. Die Form der Winkelverteilung enthüllt so die relativen Anteile von Zentrifugal- und Taumelbewegung. Dies wird in Abbildung 12 gezeigt. Das statistische Modell wiederum verbindet die Drehimpulsabgabe mit den Trägheitsmomenten des Komplexes in den Übergangszuständen der Bildung und des Zerfalls. Die Anordnung der Atome und die Rotationsbewegungen im Über-

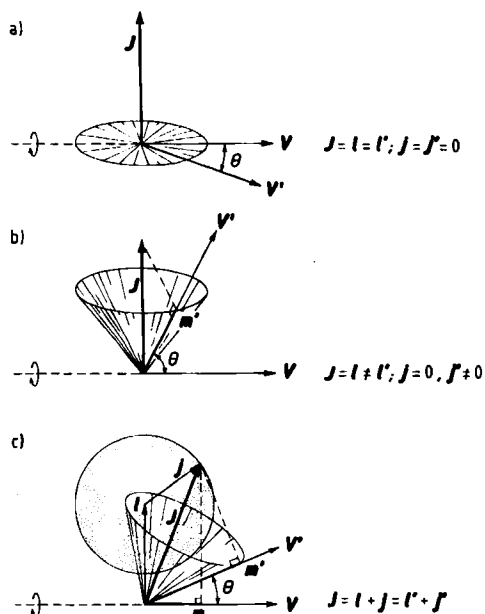


Abb. 11. Beziehungen zwischen den Vektoren für Anfangs- und Enddrehimpuls sowie der Relativgeschwindigkeit bei langlebigen Stoßkomplexen. a) Weder die Reaktanten noch die Produkte haben einen Rotationsdrehimpuls. b) Nur die Produkte weisen einen Rotationsdrehimpuls auf. c) Sowohl bei den Reaktanten als auch bei den Produkten ist er vorhanden. Bei festem Betrag des Gesamtdrehimpulses J und seiner Projektionen m und m' auf die Relativgeschwindigkeitsvektoren wird die Winkelverteilung der Produktmoleküle durch gleichförmige Präzession von V' um J und von J um V erzeugt.

gangszustand können damit ihre Spuren in der Winkelverteilung hinterlassen, selbst wenn der Komplex nach nur wenigen Rotationen wieder zerfallen ist.

Die Energieverteilung im Produkt steht in etwas direkterer Beziehung zu den aus der Theorie der Geschwindigkeitskonstanten unimolekularer Reaktionen bekannten

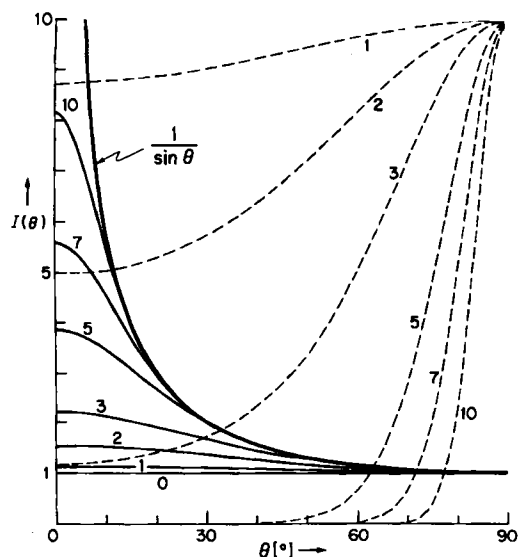


Abb. 12. Winkelverteilungen für das statistische Komplexmodell mit Mittelung über eine Drehimpulsverteilung, die einem zigarrenförmigen Komplex (ausgezogene Kurven) oder aber einem abgeplatteten Komplex (gestrichelte Kurven) im Fall b) von Abbildung 11 entspricht. Alle Kurven sind bezüglich 90° symmetrisch. Die Zahlen an den Kurven geben das Verhältnis des Maximalwerts des Orbitaldrehimpulses l_{\max} der Reaktanten zum Mittelwert der Projektion m' für den zerfallenden Komplex an und beschreiben somit die relativen Beiträge von Zentrifugal- und Taumelbewegung.

Größen. Die wichtigsten Eigenschaften werden in erster Linie durch die statistischen Dichten der Rotations- und Vibrationszustände im Übergangszustand bestimmt, wie in der Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus (RRKM)-Behandlung des unimolekularen Zerfalls. Deren qualitative Aspekte zeigt Abbildung 13. Bei der Verteilung der verfügbaren Energie auf Relativbewegung, Vibration und Rotation der Produktmoleküle geht unter statistischen Gesichtspunkten nur ein kleiner Teil in die Relativbewegung, da Schwingungs- und Rotationszustände zahlreicher sind. Mit steigender Translationsenergie der Produkte fällt deshalb die Wahrscheinlichkeitsverteilung recht schnell ab. Dieser Abfall wird schneller, wenn die Zahl der Atome im Komplex ansteigt und sich so die Zahl der Schwingungsmoden erhöht. Ein anderer Effekt tritt jedoch bei rotierenden Komplexen auf. Die Energie in der Zentrifugalbewegung ist nicht für die statistische Verteilung auf andere Moden verfügbar. Vielmehr wird beim Zerfall des Komplexes diese Zentrifugalenergie in Relativbewegung der Produktmoleküle umgewandelt. Dies ändert die Form der Translationsenergieverteilung im Produkt. Somit wird der Bereich geringer Energie vom Zentrifugalbeitrag bestimmt und der Bereich hoher Energie durch statistische Beiträge.

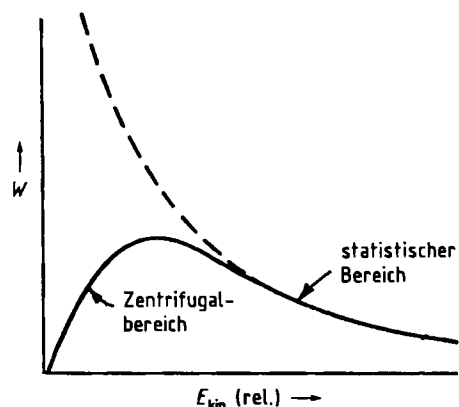


Abb. 13. Schematische Verteilung der relativen kinetischen Energie der Produkte nach der statistischen Theorie mit (durchgezogene Linie) und ohne Berücksichtigung (gestrichelt) des Zentrifugalterms, der beim rotierenden Komplex auftritt. W = Wahrscheinlichkeit.

Wie hier angedeutet, bezieht sich das statistische Modell auf einen „lockeren“ Komplex, der durch die wegen der weitreichenden Anziehung auftretende Eingangs- und Austrittszentrifugalbarriere bestimmt wird. Innerhalb dieser Barrieren wird eine statistische Verteilung der Energie angenommen; außerhalb wird freie Rotation der Stoßpartner angenommen und, daß sie sich wie Punktmassen unter dem Einfluß von Zweikörperkräften bewegen. Dieses einfache Modell hat sich für viele Reaktionen bewährt, obschon mehrere Verfeinerungen für quantitative Analysen notwendig sind. Bei einem „engen“ Komplex spielen andere Grundfaktoren eine Rolle. Der Übergangszustand tritt dann an einer Potentialbarriere und nicht an einer Zentrifugalbarriere auf, und zum Überwinden der Barriere ist eine Deformation der Bindung erforderlich. Dazu muß Energie zwischen Freiheitsgraden ausgetauscht werden können, während das System vom Übergangszustand in die getrennten Produkte übergeht. Bei Berücksichtigung solcher Effekte erweisen sich statistische Behandlungen

ähnlich der RRKM-Theorie im allgemeinen für den Bereich der langlebigen Komplexe als angemessen.

Bei den Dialkalimetallhalogenid-Systemen trat jedoch eine größere und aufschlußreiche Abweichung auf. Trotz guter Übereinstimmung bei der Winkel- und Energieverteilung überschätzte das statistische Modell das Verhältnis von reaktivem zu nichtreaktivem Zerfall des Stoßkomplexes oft um einen Faktor 3–5 und mehr. Diese auffallende Diskrepanz ist auf die Existenz bevorzugter Reaktionsgeometrien zurückzuführen. Die Potentialflächen sprechen für Colinearität als die bevorzugte Orientierung bei der Annäherung, wobei das ankommende Alkalimetallatom am „falschen Ende“ des „Salzmoleküls“ angreift. Das entspricht linearem $(AB)^{\oplus}X^{\ominus}$ und spiegelt die Stabilität des Dialkalimetall-Ions wider. Wegen der starken Anziehung über große Distanz werden die meisten Komplexe bei Stößen mit großen Stoßparametern gebildet, so daß oft der Zentrifugalimpuls ein Biegen der näherungsweise linearen $(AB)^{\oplus}X^{\ominus}$ -Konfigurationen in die zur Reaktion erforderlichen Dreieckskonfigurationen verhindert. Später fanden wir viele ähnliche Beispiele für bevorzugte Reaktionsgeometrien.

Auf der Suche nach weiteren charakteristischen Abweichungen vom statistischen Fall suchten wir nach einem Stoßkomplex, der eine mit seiner durchschnittlichen Rotationsperiode vergleichbare Lebensdauer hat. Das wird als *Osculations*(Berührungs)komplex bezeichnet, ein von *Wigner* für den analogen Bereich bei Kernreaktionen eingeführter Ausdruck. Wie in Abbildung 14 gezeigt, nehmen

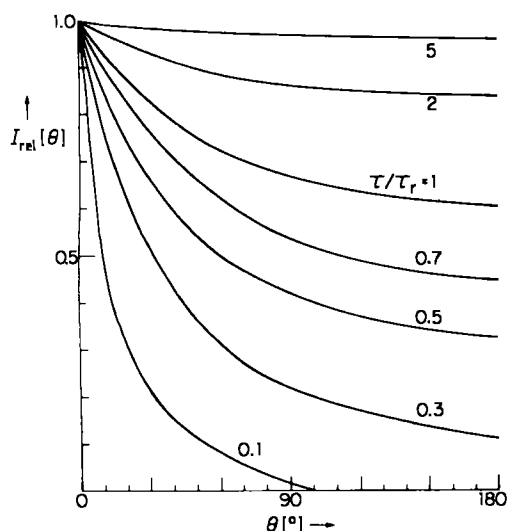


Abb. 14. Verhältnis I_{rel} der beim Winkel θ erscheinenden Intensität zur Maximalintensität der Vorwärtstreuung ($\theta=0^\circ$), berechnet nach dem Berührungsmodell. Die zugehörige Winkelverteilung ergibt sich durch Multiplikation der „Abnahmefunktion“ I_{rel} mit der jeweiligen Kurve aus Abbildung 12. Die Abnahmefunktionen sind für mehrere Verhältnisse τ/τ_r angegeben.

wir bei unseren Modellrechnungen für diesen Fall an, daß der Komplex, während er um seinen Gesamtdrehimpulsvektor J rotiert, nach einer Zufallslebensdauer, die gemäß $\exp(-t/\tau)$ verteilt ist, zerfällt. Das führt zu einem winkelabhängigen, durch das Verhältnis τ/τ_r zwischen mittlerer Lebensdauer und typischer Rotationsperiode bestimmten Formfaktor. Die Winkelverteilung wird durch Multiplikation der Verteilung für einen langlebigen Komplex mit die-

sem Faktor angenähert. Für $\tau \gg \tau_r$ erwarten wir etwa gleich intensive Vorwärts- und Rückwärts-Glorienmaxima, während für $\tau \approx \tau_r$ das Rückwärtsmaximum um etwa 40% schwächer sein sollte. Als für dieses Verhalten in Frage kommende Kandidaten wurden die Reaktionen von Alkalimetallatomen mit Thalliumhalogeniden untersucht. Wir erwarteten hier, daß die Komplexlebensdauer sowohl durch das höhere – ein Teilen der Ladung verhindernde – Ionisationspotential des Tl-Atoms als auch durch die höhere Reaktionsexothermie verkürzt werden könnte. Und tatsächlich fanden *George Fisk* und *Doug McDonald* bei diesen Systemen die für Komplexe charakteristischen Glorienmaxima, jedoch mit beträchtlich – 30 bis 50% – schwächerem Rückwärtsmaximum. Wiederum wurde später ein ähnliches Verhalten bei vielen anderen Reaktionen beobachtet. Die Chemie der Anziehungskräfte führt oft nicht zu langlebigen Bindungen, sondern nur zu einem koketten Wirbel.

Ein weiterer an Alkalimetallreaktionen untersuchter Aspekt unimolekularer Reaktionen ist ihre Abhängigkeit von der Zahl der Freiheitsgrade. Selbst für einige *Kovalent-ionisch*-Reaktionen mit beträchtlicher Exothermie ließ sich das Durchlaufen von *langlebigen* Komplexen oder von *Berührungskomplexen* nachweisen, wenn sechs oder acht Atome beteiligt waren. Das am vollständigsten charakterisierte Beispiel ist die Reaktion $Cs + SF_6$; außer Winkel- und Energieverteilung wurden von uns hier die CsF-Rotationsanregung mit elektrostatischen Ablenkfeldern und die Vibrationsbesetzungen mit elektrischer Resonanzspektroskopie gemessen. Obwohl mit $40\text{--}50 \text{ kcal mol}^{-1}$ die verfügbare Energie recht groß ist, erscheint die Reaktion durchweg statistisch. Sie hat symmetrische Vorwärts- und Rückwärts-Glorienanstiege und dieselbe effektive Temperatur für Translation, Rotation und Vibration, was einer Energiegleichverteilung entspricht. Bei dieser Studie wurde eine Miniaturapparatur für sich kreuzende Molekularstrahlen mit *Klemperers* Spektrometer zur Messung der elektrischen Resonanz verbunden. Dies ermöglichte eine vollständige Identifizierung der Quantenzustände des reaktiv gestreuten CsF hinsichtlich Vibration, Rotation und räumlicher Orientierung des Drehimpulses und stellte eine weitere Querverbindung zur Saga von *Stern* und *Rabi* her.

Über das Alkalimetallzeitalter hinaus

Von Anfang an sprachen wir vom „frühen Alkalimetallzeitalter“, einer zugleich sehnsüchtigen und komischen Redewendung. Mit ihr wurde unterstellt, umfassendere Zeitalter würden unausweichlich folgen, ohne daß gesagt wurde wann. Skeptiker betrachteten die Alkalimetallreaktionen mit Vorbehalten und als eine exzentrische, nichtrepräsentative Familie, doch glücklicherweise blieben wir beharrlich dabei und konnten so eine instruktive, dynamische Vielfalt aufdecken. Inzwischen entwickelten sich andernorts unangebracht pessimistische Ansichten über die Zukunftsperspektiven von Strahluntersuchungen für Nicht-Alkalimetallreaktionen. Diese rührten von Versuchen her, massenspektrometrische Nachweismethoden einzusetzen, bei denen es nicht gelungen war, den störenden Untergrund in der Elektronenbeschußregion hinreichend

zu verringern. Im März 1967 begannen wir, eine neue Apparatur mit dem Namen *Hope* zu konstruieren. Sie sollte uns nur neun Monate später über das Alkalimetallzeitalter hinausbringen.

Universaldetektor und Überschalldüsen

Hope wurde begonnen, als *Yuan Lee* als Postdoctoral Fellow zu unserer Gruppe kam. Er hatte bereits mit *Bruce Mahan* in Berkeley eine größere Apparatur für Strahlstudien von Ion-Molekül-Reaktionen gebaut. In jener nutzte er ebenso wie in *Hope* elegant die aus der Kernphysik übernommene Ionenzähltechnik. *Yuan* arbeitete mit zwei „frischen“ Doktoranden, *Pierre LeBreton* und *Doug McDonald*, und mehreren Mechanikern aus unserer Fakultätswerkstatt, mit *George Pisiello* an deren Spitze, zusammen. Dies war eine außerordentlich fähige und eifrige Gruppe, die durch *Yuans* Genius und glühendes Sendungsbewußtsein inspiriert war. Nachdem Tausende von Konstruktionsfragen bearbeitet worden waren, genossen wir alle glücklich sein Urteil „sollte in Ordnung sein“.

Die wichtigsten Konstruktionsmerkmale von *Hope* zeigt Abbildung 15. Die ganze Detektoreinheit ist auf einem Drehteller aufgebaut, und die Strahlquellen stehen fest, um das Auswechseln von Quellenbaugruppen und starkes Pumpen an den Quellenkammern zu erleichtern. Das Herzstück des Detektors, der Elektronenstoßionisator, befindet sich im Innern von drei ineinandergeschachtelten Kammern, die einzeln durch Ionenpumpen und Kühlfallen differentiell bepumpt werden. Damit werden zwei entscheidende Konstruktionskriterien für die Ionisationsregion erfüllt: 1. Das Untergrundgas (bei der interessierenden Masse), das aus der Streukammer hereindiffundiert, muß auf einen Partialdruck vergleichbar dem oder niedriger als der der Produktmoleküle, die im direkten Flug ankommen, reduziert werden. Dieser Partialdruck liegt typi-

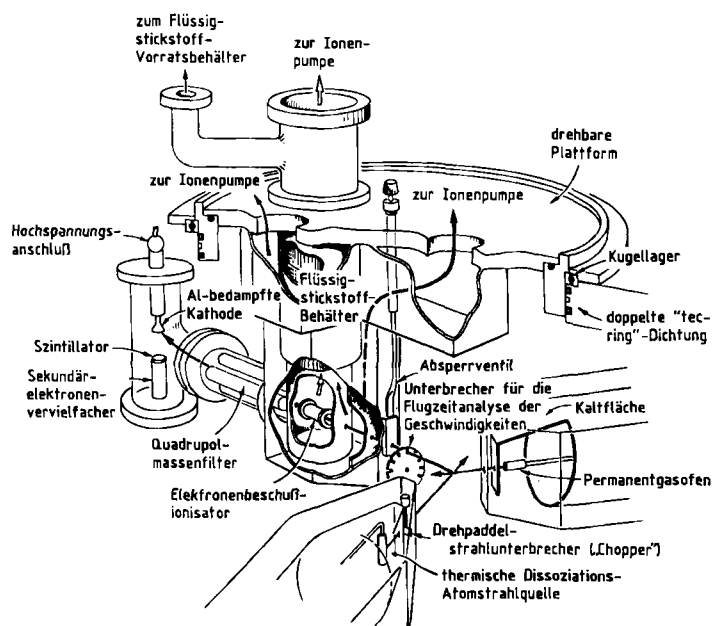


Abb. 15. Ein Schnitt durch die Molekularstrahlapparatur *Hope* mit sich kreuzenden Strahlen und einem Massenspektrometer als Detektor zeigt die Strahlgeometrie und die Anordnung der differentiellen Pumpstufen für Detektor und Strahlquellen.

scherweise bei ca. 10^{-14} Torr, nur etwa zehnmal höher als das Vakuum im interstellaren Raum. 2. Untergrund durch das Auftreffen von Produktmolekülen auf Oberflächen in Ionisatornähe muß vermieden werden. Dies wird durch die Verschachtelung erreicht, die es ermöglicht, daß Produktmoleküle, die den Ionisator durchfliegen, ohne ionisiert worden zu sein (das Schicksal von 99.9%!), in eine zusätzliche differentiell gepumpte Region weiterfliegen und erst dort auf eine Oberfläche treffen. *Hope* und ihre Nachfolger machten Reaktionen mit sehr viel kleineren Ausbeuten zugänglich und erweiterten zugleich beträchtlich den Bereich untersuchbarer Chemie. Respektable Daten reaktiver Streuung werden heute oft mit einem Produktfluß von nur 10^3 Molekülen s^{-1} erhalten.

Auch die Überschalldüsen weiteten die Vielfalt und den Spielraum von Strahlexperimenten sehr stark aus. Nicht nur haben mit solchen Düsen erzeugte Strahlen eine sehr hohe Intensität (typisch sind ca. 10^{18} Moleküle $(sr\ s)^{-1}$), sondern sie können sehr wohl auch als ein „neuer Zustand der Materie“ mit besonderen Eigenschaften betrachtet werden, die sich drastisch von denen der alten Dreieinigkeitsgas, Flüssigkeit, Feststoff unterscheiden. Die Stöße, die im Hochdruckbereich einer Überschalldüse auftreten, ordnen die Strahlmoleküle in einem bemerkenswerten Ausmaß. Das faszinierende Molekülgedränge kann sich – bei mittleren Abständen von nur 50 Moleküldurchmessern – mit nahezu derselben Geschwindigkeit und in dieselbe Richtung bewegen und so fast stoßfrei sein. Dementsprechend ist die auf die Relativbewegung und Rotation der Strahlmoleküle bezogene Temperatur im allgemeinen sehr niedrig (1 K und weniger), während die Vibrationstemperatur durch Wahl der Betriebsbedingungen entweder hoch gehalten oder niedrig gemacht werden kann. Eine zusätzliche Betriebsart ermöglicht die Beschleunigung der Translation durch „Seeding“ („Einsäen“). Das Reaktionsgas wird mit einem großen Überschuß (typischerweise 100fach) eines leichten Trägergases wie Helium oder Wasserstoff gemischt. Stöße während der Überschallexpansion bringen dann die eingesäten Moleküle auf dieselbe Geschwindigkeit wie das Trägergas und konzentrieren zugleich die schwere Komponente auf der Strahlachse. So lassen sich intensive Strahlen herstellen, deren kinetische Energie leicht über einen weiten Bereich verändert werden und dabei durchaus größer als typische Anregungsenergien chemischer Reaktionen werden kann.

Wie seitdem viele andere, waren wir zur Übernahme der Überschalldüsen durch *John Fenn* und *Jim Anderson* angespornt worden, glühenden Evangelisten unter den Verfahrenstechnikern, die damals die Strömung in Düsen erforschten. Auch hier mußte wieder eine Kluft zwischen verschiedenen Kulturen überbrückt werden; bei einer „ökumenischen“ Tagung 1965 galt^[12]: „Die Verfahreningenieure sprachen nur miteinander und nur über Reynolds-Zahlen, und die Chemiker redeten nur untereinander über das Harpunieren von Elektronen.“

Die Kistiakowskysche Axt-Geschichte veranlaßte uns ebenfalls dazu, es mit Düsen zu versuchen, und tatsächlich hatten wir diese schon in bescheidenem Maße bei Alkalimetallstudien verwendet. Später erweiterten wir den Bereich der Trägergastechnik durch Konstruktion einer Düse, die sich für feste und flüssige Substanzen eignet, und andere entwickelten viele Varianten, die breite An-

wendung bei Stoß- wie bei Spektroskopie-Experimenten gefunden haben. Die Splitter von *Kistys Axt* trieben zu einem ertragreichen Garten aus.

Das Erkennen von kovalenten und ionischen Vettern

Für unsere ersten Experimente mit *Hope* wählten wir die Reaktion (i) und weitere Austauschreaktionen von Halo-



genatomen und -molekülen. Diese boten sich an, da die Reaktantenstrahlen leicht hergestellt und alle Molekulararten sehr effektiv cryogepumpt werden konnten. Außerdem waren Trihalogenkomplexe schon lange als Zwischenstufen der Rekombination von Halogenatomen und anderer Prozesse postuliert worden. Solche Komplexe waren in der Gasphase nicht nachgewiesen worden, sondern die einzigen verfügbaren Geschwindigkeitskonstanten für diese Austauschreaktionen waren aus der stets nicht eindeutigen Analyse von Vielschrittprozessen bei photochemischen Reaktionen abgeleitet worden.

Unser erster Versuch, Reaktion (i) zu untersuchen, ergab Daten von ausgezeichneter Qualität und enthüllte aufschlußreiche Dynamikmerkmale. Obwohl der Gesamtreaktionsquerschnitt etwa 10 \AA^2 beträgt – weniger als der Harte-Kugeln-Querschnitt – zeigt die Winkelverteilung von BrCl einen starken Anstieg für die Vorwärtsrichtung. Das bedeutet, daß die vorherrschende Wechselwirkung eine über kurze Distanz ist, die dennoch anziehend ist. In vorangegangenen Strahlexperimenten und Trajektorienrechnungen hatte die reaktive Streuung stets das Maximum in der Rückwärtsrichtung, wenn der Querschnitt kleiner als der Harte-Kugeln-Wert war. Doch ungeachtet ihres viel kleineren Reaktionsquerschnitts ergibt die Reaktion $\text{Cl} + \text{Br}_2$ Winkel- und Translationsverteilungen der Produkte, die in der Form ganz ähnlich denen der Reaktion $\text{K} + \text{Br}_2$ sind. Wir schlugen deshalb vor, dies als Beweis für einen Berührungskomplex-Mechanismus zu betrachten.

Nur wenige Monate, nachdem unsere Ergebnisse zu Reaktion (i) veröffentlicht waren, hatten Gruppen in Freiburg und in Los Alamos unsere Untersuchung mit Massenspektrometerapparaturen ganz beträchtlich anderer Bauweise bestätigt. Das zeigt die Bedeutung, die die Wahl des Systems für das Testen einer neuen Apparatur oder das Erweitern eines experimentellen Bereichs hat. Doch die in

den Strahlstudien gefundenen Reaktionsquerschnitte bedeuteten, daß die aus photochemischen Experimenten abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten ungefähr 100mal zu klein waren. Später wurden die photochemischen Studien wiederholt – mit Ergebnissen, die mit den Strahlarbeiten in Einklang waren.

Bei Untersuchungen anderer Trihalogensysteme fanden wir weitere Belege für den Berührungskomplex mit bevorzugter Reaktionsgeometrie. Die reaktive Weitwinkelstreuung deutet darauf hin, daß – in Übereinstimmung mit einfachen Elektronenstrukturargumenten – die Iod enthaltenden Komplexe stabiler sind als die nur Brom oder Chlor enthaltenden. Ebenso gilt bei Komplexen aus verschiedenen Elementen, daß die stabilste Konfiguration die mit dem elektropositivsten Element in der Mitte ist. Ein überzeugendes, dieser Vorzugsgeometrie zugeschriebenes Ergebnis zeigte sich bei der Reaktion $\text{Br} + \text{ClI}$. Die Ausbeute an BrCl ist ungefähr fünfmal kleiner als man sonst erwarten würde, und seine Winkelverteilung steigt in der Rückwärtsrichtung an, Zeichen einer abstoßenden Wechselwirkung. Anschließend Untersuchungen, bei denen die Stoßenergie variiert wurde, brachten weitere Dynamikmerkmale zum Vorschein. Häufig konnten diese in Analogie zu denen der Alkalimetallreaktionen gedeutet werden, und das trotz der großen Unterschiede zwischen kovalenter und ionischer Bindung.



Als nächstes gingen wir der Reaktion (j) nach, die *John Polanyi* als Prototyp für die Entwicklung seiner IR-Chemilumineszenzmethode verwendet hatte. Bei diesem System stellte sich eine erfreuliche Verwandtschaft zur Photodissoziation von Cl_2 und zur Reaktion (a) $\text{K} + \text{CH}_3\text{I}$ heraus. Winkel-Geschwindigkeits-Höhenlinienkarten für diesen Vergleich zeigt Abbildung 16. Für die Polanyi-Reaktion ist die Winkelverteilung breit, aber sehr anisotrop, wobei HCl rückwärts und Cl vorwärts bezüglich der Richtung des einlaufenden H-Atoms abprallen. Die Produktgeschwindigkeit ist sehr hoch, etwa 1600 ms^{-1} beim Intensitätsmaximum der Verteilung. Das entspricht einer Freisetzung von ungefähr der Hälfte der verfügbaren Energie (Reaktions-exothermie von ca. 45 kcal mol^{-1} plus Anfangsstoßenergie von ca. 10 kcal mol^{-1}) als Translationsrückstoß für HCl und Cl. Der Rest erscheint als Vibrations- und Rotationsanregung des HCl-Moleküls, die als IR-Lumineszenz be-

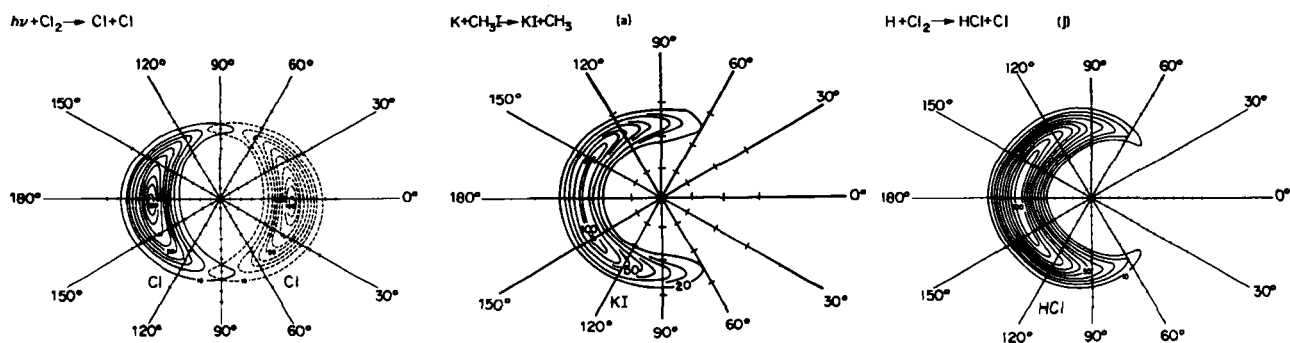


Abb. 16. Vergleich von Höhenlinienkarten für die Photodissoziation des Cl_2 -Moleküls sowie für die Reaktionen (a) und (j). Die Karte für den letzteren Fall ist einer Arbeit von A. M. Rulis und R. B. Bernstein [3] entnommen. Bei jeder Karte ist der Ursprung im Schwerpunkt, und die horizontale Achse verläuft in Richtung des Relativgeschwindigkeitsvektors der Reaktanten. Die Richtung des einfallenden Atoms oder Photons entspricht $\theta = 0^\circ$. Die Unterteilungen auf den radialen Linien entsprechen Geschwindigkeitsintervallen von 200 m s^{-1} .

obachtet wird. Die Form der Winkelverteilung deutet auf H—Cl—Cl als die bevorzugte Reaktionsgeometrie hin, und die hohe Rückstoßenergie zeigt, daß starke abstoßende Kräfte plötzlich freigesetzt werden.

Die Höhenlinienkarte für die Photodissoziation wurde aus dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum von Cl₂ konstruiert, das direkt die Verteilung der Relativbewegungsenergie auf die Cl-Atom-Fragmente und somit die Freisetzung von Abstoßungsenergie zeigt. Das Spektrum kann sehr gut angenähert werden, wenn man einfach die Gauß-förmige Vibrationsverteilung des elektronischen Grundzustands an dem steilen (ca. 7 eV Å⁻¹) Abstoßungswall des dissoziativen elektronisch angeregten Zustands „spiegelt“. Die Winkelverteilung wird durch die Dipolauswahlregel für Absorption vorgegeben, so daß sich die Übergangswahrscheinlichkeit wie das Quadrat des Cosinus des Winkels zwischen der Cl-Cl-Achse und der Richtung des Photonenstrahls ändert. Wie man sieht, ergeben die Reaktionen (j) und $h\nu + \text{Cl}_2$ sehr ähnliche Winkel-Geschwindigkeits-Karten.

Noch bemerkenswerter ist die sehr große Ähnlichkeit der Karten für die Reaktionen (a) und (j); abgesehen von einer Maßstabsveränderung sind die Höhenlinienkarten nahezu kongruent. Von der Elektronenstruktur her ist, wie schon erwähnt, die Analogie zur Photodissoziation im Falle der Reaktion (a) leicht zu verstehen, weil das harpunierende Elektron in dasselbe stark antibindende Molekülorbital eindringt, in das bei der Photodissoziation ein Elektron angeregt wird. Dies trifft auf die Reaktion (j) nicht zu, da das sehr hohe Ionisationspotential des H-Atoms die Elektronenübertragung verbietet. Wir fanden jedoch eine Argumentationsweise mit Molekülorbitalen, als wir das Grenzorbital-Konzept von Fukui benutzten. Dies ist in Abbildung 17 dargestellt. Colineare Annäherung des H-Atoms erzeugt drei σ -Orbitale für den H—Cl—Cl-Komplex. Für das mittlere von diesen, 2σ , ist zu erwarten, daß es das höchste besetzte Orbital im Reaktionskomplex ist.

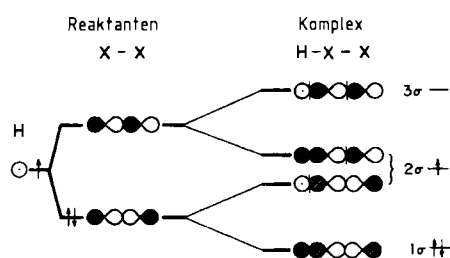


Abb. 17. Schematische Konstruktion der drei σ -Molekülorbitale für colineares H—X—X. Das Grenzorbital 2σ kann als Überlagerung von zwei Komponenten betrachtet werden; die eine ist H—X-antibindend und X—X-bindend, bei der anderen ist es umgekehrt.

Dieses Grenzorbital hat einen Knoten, der von der Überlagerung zweier Komponenten herrührt, von denen die eine H—Cl-antibindend und Cl—Cl-bindend ist, während für die andere das Umgekehrte gilt. Einfache Rechnungen auf der Basis empirischer Daten zeigen, daß die zweite Komponente dominant ist. Somit liegt der Grenzorbitalknoten ungefähr in der Mitte zwischen den Chloratomen, gerade so, wie im niedrigsten unbesetzten Orbital von Cl₂, dem Orbital, das während der Photodissoziation besetzt wird. Die Ähnlichkeit der Höhenlinienkarten basiert also auf

der Übereinstimmung in den Grenzorbitalknoten, die in beiden Reaktionen die Abstoßungsenergie bestimmen.

Es ist fast beängstigend, daß sich die Reaktionen (j) und (a), die die Keimzellen der Entwicklung der IR-Chemilumineszenz bzw. der Molekularstrahlmethoden waren, als so nahe verwandt erwiesen; sie sind nicht nur beide Rebound-Reaktionen, sie sind sogar „kissing cousins“. Die Schreibweise aus dem neunzehnten Jahrhundert, die immer noch für chemische Reaktionen benutzt wird, gibt keinerlei Hinweise auf solche Verwandtschaftsbeziehungen, während Interpretationen über die Elektronenstruktur oft die zugrundeliegende Einfachheit und große Reichweite der Reaktionsdynamik zum Vorschein bringen.

Andere Wasserstoffatom-Halogen-Reaktionen zeigen aufschlußreiche Unterschiede. Von Cl₂ über Br₂ zu I₂ nimmt die Abstoßungsenergie, die verglichen mit der der Photodissoziation frei wird, ab, und die Winkelverteilung des Halogenwasserstoffs verschiebt sich von rückwärts nach seitwärts bezüglich der Richtung der Wasserstoffatome (Abb. 18). Die MO-Behandlung bringt beide Trends mit der Abnahme der Elektronegativität des Halogens in Beziehung. Diese verstärkt den p-Charakter der Hybridorbitale am Zentralatom und begünstigt so eine gewinkelte Konfiguration. Der Grenzorbitalknoten verschiebt sich dabei von ungefähr in der Mitte zwischen den Halogenatomen bei H—Cl—Cl bis in die Nähe des Zentralatoms bei H—I—I. Es sind viele analoge stabile Moleküle mit einem Valenzelektron mehr oder weniger als diese H—X—X-Systeme bekannt. Die Moleküle mit einem zusätzlichen Elektron sind linear oder nahezu linear; die mit einem Elektron weniger sind stark gewinkelt mit Bindungswinkeln zwischen 90° und 110°. Von der Verschiebung des Grenzorbitalknotens könnte man erwarten, daß sie H—I—I den Molekülen mit einem Elektron weniger ähnlich macht. Das würde erklären, warum eine Verringerung der Halogen elektronegativität die gewinkelte Anordnung begünstigt und die freiwerdende Abstoßungsenergie reduziert.

Die Reaktion $\text{H} + \text{ICl}$ ist besonders interessant. Vom energetischen oder statistischen Standpunkt her wäre die Reaktion am „Cl-Ende“ günstiger als die am „I-Ende“, da die H—Cl-Bindung (102 kcal mol⁻¹) sehr viel stärker ist als die H—I-Bindung (70 kcal mol⁻¹). Die Molekülorbitale legen aber nahe, daß es das H-Atom vorziehen sollte, am I-Ende anzugreifen. Als Folge des Elektronegativitätsunterschieds sind bei ICl sowohl das höchste besetzte Orbital (π^*) als auch das niedrigste unbesetzte Orbital (σ^*) vorwiegend I-Atomorbitale. Die Strahluntersuchungen liefern eine Ausbeute an HI, die zumindest vergleichbar mit der an HCl, vermutlich sogar wesentlich höher als diese ist (obwohl der Einfluß einiger experimenteller Faktoren, die sich zu Ungunsten von HCl auswirken, noch ungeklärt bleibt). Die Winkelverteilung von HI hat ihr Maximum seitwärts, die von HCl rückwärts. Die IR-Chemilumineszenz weist nur HCl und nicht HI nach, doch das ist mit den Strahlergebnissen verträglich, da die Ableitung des Dipolmoments von HI außergewöhnlich klein und deshalb die IR-Emission sehr schwach ist. Die Energieverteilung der HCl-Moleküle hat eine sehr ungewöhnliche bimodale Form. Vergleiche mit den Ergebnissen von Trajektorienrechnungen deuten darauf hin, daß ein Teil der HCl-Moleküle durch direkten Angriff am Cl-Ende entsteht, die meisten aber aus einer indirekten Reaktion nach anfänglichem

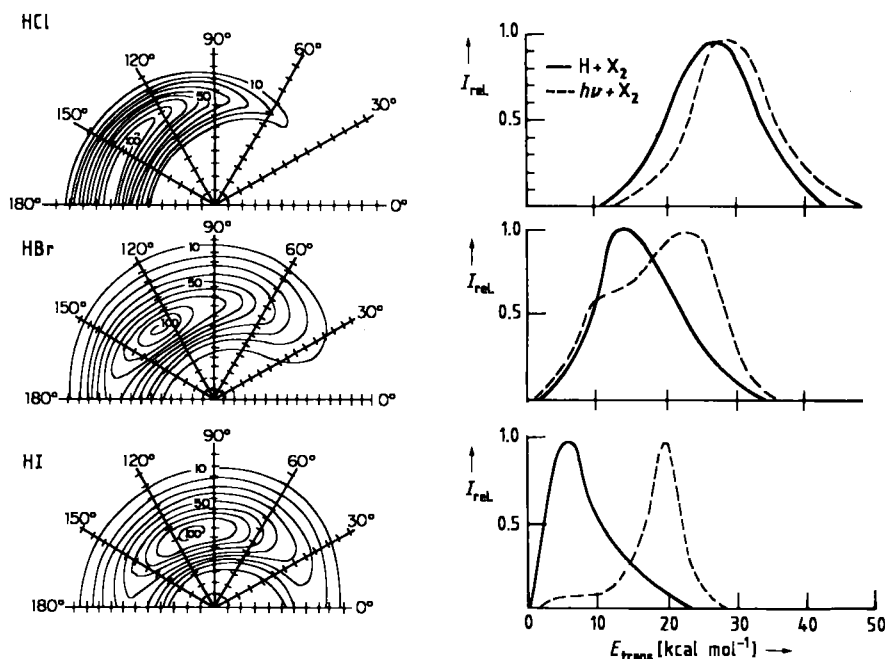


Abb. 18. Vergleich von Winkel-Geschwindigkeits-Höhenlinienkarten für die Reaktion von H-Atomen mit Halogenmolekülen. Da die Karten stets symmetrisch zur Horizontalachse sein müssen, wird nur die obere Hälfte gezeigt. Die Unterteilungsstriche auf den Radiallinien bedeuten Intervalle von 200 m s^{-1} für Cl_2 und 100 m s^{-1} für Br_2 und I_2 . Rechts wird die Verteilung der relativen Translationsenergien der Produkte (durchgezogene Kurven) mit den kontinuierlichen Absorptionsspektren der Halogenmoleküle (gestrichelte Kurven) verglichen. Die Abszissenskalen bei den Spektren sind so verschoben, daß sich ihr Ursprung mit der Dissoziationsasymptote deckt. Sie zeigen deshalb direkt die bei der Photodissoziation freiwerdende Abstoßungsenergie.

Angriff am I-Ende stammen. Diese beiden Reaktionsarten erzeugen HCl in niedrig bzw. in hoch angeregten Rotations-Vibrations-Zuständen. Analoge sterische Bevorzungen bei vielen anderen Reaktionen können entsprechend auf eine *Orbitalasymmetrie* zurückgeführt werden, die durch Unterschiede in der Elektronegativität entsteht.

Weitere Aspekte dieses Themas wurden an Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Halogenmolekülen untersucht. Wir fanden, daß Reaktion (k) mit großer Ausbeute und

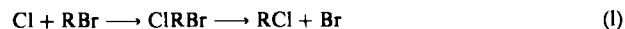


ohne Aktivierungsenergie über einen langlebigen Komplex verläuft. Die Höhenlinienkarte für die Produkte zeigt ausgeprägte Glorienmaxima. Bei anderen Reaktionen mit solchen Karten entspricht die Zwischenstufe normalerweise einem stabilen Molekül, das mit den Reaktanten und den Produkten im Grundzustand korreliert ist. Hier sind jedoch verschiedene Spinzustände beteiligt. Die Reaktanten nähern sich einander auf einer Triplettfläche, während die Produkte auf einer Triplett- oder auf einer Singulettfläche auslaufen können. Das bekannte stabile OBr_2 -Molekül hat eine symmetrische, stark gewinkelte Struktur und einen Singulettgrundzustand. Qualitative Elektronenstrukturargumente legen nahe, daß die Reaktion vorrangig über eine weniger stabile $\text{O}-\text{Br}-\text{Br}$ -Triplettfläche abläuft, ohne daß Übergänge zu der stabileren $\text{Br}-\text{O}-\text{Br}$ -Singulettfläche vorkommen. Entsprechend würde man für die Reaktion $\text{O} + \text{ICl}$ erwarten, daß sie eher $\text{IO} + \text{Cl}$ als $\text{ClO} + \text{I}$ ergibt, obwohl der Pfad zu $\text{ClO} + \text{I}$ sehr viel exothermer ist. Wir fanden tatsächlich eine große Ausbeute an IO und konnten kein ClO nachweisen, ein schöner Beleg dafür, daß die Reaktion über einen Angriff am Ende und nicht über einen Einschub verläuft. Diese Ergebnisse führten uns zu der unorthodoxen Vorhersage, daß die Reaktion $\text{O} + \text{F}_2$ die $\text{F}-\text{O}-\text{F}$ -Struktur gegenüber der $\text{O}-\text{F}-\text{F}$ -Struktur bevorzugen sollte, da Sauerstoff weniger elektronegativer als Fluor ist, und daß daher diese Reaktion wegen des Umschaltens auf den Einschubmechanismus – trotz der gro-

ßen Reaktionsexothermie und der wohlbekannten chemischen Eigenschaften der Reaktanten – eine relativ hohe Aktivierungsbarriere aufweisen sollte. Experimente^[13] bestätigten dann wirklich, daß die Reaktion $\text{O} + \text{F}_2$ durch eine hohe Aktivierungsenergie gehemmt wird.

Wandernde Atome und Bindungen

Mit dem Massenspektrometer als Detektor konnten wir nun auch ins „organische Zeitalter“ vorrücken und dadurch viele weitere Aspekte der Reaktionsdynamik verfolgen. Besonders verlockend waren unimolekulare Reaktionen wie Isomerisierungen und Umlagerungen. Abbildung 19 zeigt die für zwei bevorzugte, sich ergänzende Beispiele erhaltenen Höhenlinienkarten: für den Brom-Chlor-Austausch an Vinylbromid und an Allylbromid [Gl. (l), R steht für $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$]. Das dabei als Zwischen-



stufe auftretende Chlorbromalkyl-Radikal ist ein bekanntes, stabiles Molekül. Es ist mit ca. 30 kcal mol^{-1} , der Summe aus Anfangsstoßenergie, thermischer Anregung des reagierenden Olefins, Verlust an Bindungsenergie bei der Umwandlung der Doppelbindung in eine Einfachbindung (ca. 57 kcal mol^{-1}) und Energiegewinn bei der Bildung der neuen $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung (80 kcal mol^{-1}), vibrationsangeregt. Unter unseren Einzelstoßbedingungen kann das angeregte Radikal nicht durch nachfolgende Stöße deaktiviert werden und muß deshalb unimolekular zerfallen. Die Nettoenergie, die für die Produkte nach der Rückbildung der Doppelbindung und dem Freisetzen des Br-Atoms verfügbar ist, beträgt ca. 19 kcal mol^{-1} . Diese energetischen Betrachtungen sind für die Vinyl- und die Allylreaktion gleich.

Die übliche Theorie der unimolekularen Prozesse sagt vorher, daß die Allylreaktion langsamer ist und deshalb ein eher statistisches Verhalten zeigt, da an ihr mehr Atome beteiligt sind, so daß sich die Anregungsenergie auf

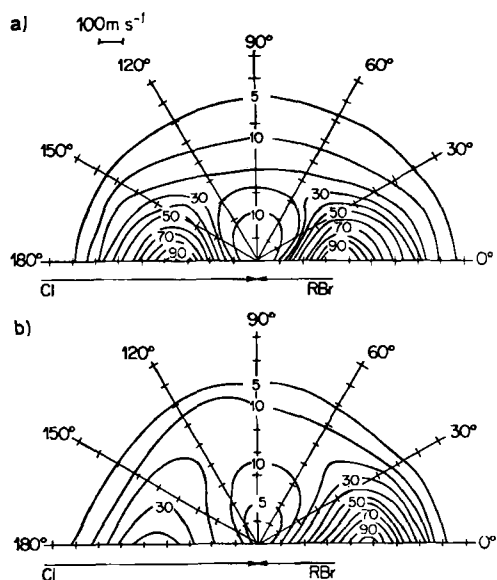


Abb. 19. Vergleich der Höhenlinienkarten für die Chlorolefine aus den Reaktionen von Chloratomen mit a) Vinylbromid und b) Allylbromid. Die Radialunterteilungen zeigen Intervalle von 100 m s^{-1} .

mehr Vibrationszustände verteilt als in der Vinylreaktion. Dagegen deutet die Höhenlinienkarte für die Vinylreaktion auf einen langlebigen Komplex hin und die für die Allylreaktion auf einen Berührungskomplex. Es muß hier etwas Besonderes geschehen sein, das die Vinylreaktion statistischer macht als die Allylreaktion. Das hatten wir auch erwartet, als wir diese Systeme für unsere Studie wählten. Aufgrund der Ergebnisse vieler Untersuchungen organischer Reaktionsmechanismen muß der Anfangsschritt bei beiden Reaktionen eine Addition des Cl-Atoms an das Kohlenstoffatom sein, das vom Br-tragenden Kohlenstoffatom „am weitesten entfernt“ ist. Wie in Abbildung 20 illustriert, bedeutet das, daß bei Vinylbromid eine „freie Valenz“ an diesem Br-tragenden Kohlenstoffatom auftritt, nicht aber bei Allylbromid. Deshalb wird für die Vinylreaktion ein Ablauf über eine 1,2-Chloratomwanderung wahrscheinlich, während die Allylreaktion über eine 1,3-Bindungswanderung ablaufen kann. Da eine Wanderung des schweren Atoms sehr viel langsamer wäre als eine Bindungswanderung, könnte diese Wanderung der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß sein, der die Vinylreaktion statistischer macht als die Allylreaktion.

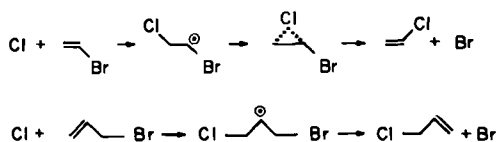


Abb. 20. Stereoselektive Mechanismen der 1,2-Chloratomwanderung bei der Vinylreaktion (oben) und der 1,3-Bindungswanderung bei der Allylreaktion (unten).

Diese Mechanismen erfordern, daß das Chlorolefin im Vinylfall Cl an dem Kohlenstoffatom hat, an das ursprünglich Br gebunden war, und im Allylfall an dem „am weitesten entfernten“ Kohlenstoffatom. Wir bestätigten dies durch massenspektrometrische Analyse der Fragment-Ionen von Chlorolefinen, die in gleichartigen Reaktionen gebildet worden waren, bei denen jedoch eine zusätzliche

Methylgruppe vorhanden war, um das eine oder andere Kohlenstoffatom zu markieren. Der Methylgruppeneinbau erzeugte auch aufschlußreiche Veränderungen in der reaktiven Streuung: Veränderungen der Winkelverteilungen in den Vinylsystemen spiegeln die durch die Methylgruppe verursachten Änderungen der Rotationsbewegungen wider; in den Allylsystemen wird die Translationsenergieverteilung im Produkt statistisch, so als ob die Methylgruppe den intramolekularen Energiefluß umverteilen und dabei zufälliger machen würde.

Rowland et al.^[14] haben später diese Wanderungsmechanismen durch radioaktive Markierung weiter überprüft. Sie untersuchten dieselben Vinyl- und Allylreaktionen wie wir, jedoch unter „Glaskolben“-Bedingungen. Bei niedrigem Druck erhielten sie die Produkte, die man für den Atom- bzw. den Bindungswanderungsmechanismus erwartet. Bei hohen Drücken entstanden jedoch andere Produkte. Diese entsprechen den Molekülarten, die man für eine Stoßstabilisierung der als Zwischenstufe auftretenden Brom(chlor)-alkyl-Radikale, gefolgt von Standardreaktionen dieser Radikale, erwartet.

Inzwischen wurde eine Unzahl anderer organischer Reaktionen insbesondere durch Yuan Lee und seine Schüler mit Strahlmethoden untersucht. Es stellte sich dabei oft heraus, daß die Zwischenstufen und ersten Elementarschritte ganz anders waren, als aufgrund herkömmlicher mechanistischer Untersuchungen postuliert worden war. Der große Bereich an Bindungsarten und stereochemischen Situationen in organischen Systemen gewährleistet eine große Vielfalt an Fragestellungen bei der Detektivarbeit auf dem Gebiet der Dynamik dieser Systeme.

Leicht ablaufende Molekülreaktionen

Die bisher diskutierten Reaktionen sind alle durch den Angriff eines Atoms mit offener Schale oder eines freien Radikals gekennzeichnet. Ein Hauptkriterium bei der Postulierung von Elementarschritten für Reaktionsmechanismen ist, daß nur diese Prozesse sehr niedrige Aktivierungsenergien von weniger als 5 oder 10 kcal mol^{-1} haben. Das Aufkommen der Woodward-Hoffmann-Regeln lenkte das Interesse auf Reaktionen von Molekülen mit Molekülen, bei denen konzertiertes Entstehen und Aufbrechen von zwei oder drei Bindungspaaren auftritt. Diese Prozesse haben typische Aktivierungsenergien von mehr als 20 kcal mol^{-1} , wenn sie durch die Regeln erlaubt sind, und von mehr als 40 kcal mol^{-1} , wenn sie verboten sind. Vor diesem Hintergrund suchten wir nach Beispielen für leicht ablaufende bimolekulare und termolekulare Reaktionen zweiatomiger Moleküle.

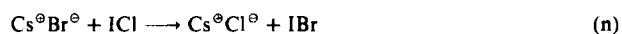
Der einfachste Fall ist die Austauschreaktion von zwei Alkalimetallhalogeniden [Gl. (m)]. Diese kann man als



eine „Kein-Elektron“-Reaktion bezeichnen, da die „Salzmoleküle“ im wesentlichen Paare von Ionen mit abgeschlossenen Schalen sind. Demzufolge bestehen keine Beschränkungen durch die in die Woodward-Hoffmann-Regeln eingehenden Molekülorbitalkorrelationen. Dennoch war eine theoretische Arbeit zur gleichen Zeit zu dem

Schluß gekommen, daß selbst diese Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie von ca. 50 kcal mol⁻¹ aufweisen sollte. Dies erschien unwahrscheinlich in Anbetracht der starken, weitreichenden Dipol-Dipol-Anziehung. Da Alkalimetallhalogenide rhombische Quadrupoldimere bilden, deren Dissoziationsenergie ca. 30–50 kcal mol⁻¹ beträgt, weist die Potentialfläche für die Austauschreaktion eine tiefe Mulde auf. Unsere Strahlexperimente bestätigen, daß die Reaktion in der Tat über einen langlebigen Komplex abläuft. Es existiert keine Aktivierungsenergie, und der Reaktionsquerschnitt ist extrem groß; er entspricht einer Komplexbildung bei Stößen mit Stoßparametern bis zu etwa 8–9 Å. Wir sprachen deshalb von einem „Staubsauer“-Potential. Die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen der Produkte stimmen gut mit dem üblichen statistischen Modell überein, aber das Verhältnis von nicht-reaktivem zu reaktivem Zerfall des Komplexes war zwei- bis dreimal größer als nach der Statistik zu erwarten. Wie im analogen Fall Atom + „Salzmolekül“ kann dies auf geometrische Isomerie zurückgeführt werden. Nach Ionenmodellrechnungen existieren neben dem rhombischen Dimer auch weniger stabile, lineare Isomere. Diese dürften oft nicht-reaktiv dissoziieren, anstatt sich in die für den Austauschprozeß erforderliche cyclische Form umzuordnen. Dies gilt insbesondere, wenn der Zentrifugaldrehimpuls während des Stoßes die Kettenenden auseinanderhält. Umfangreiche Trajektorienrechnungen durch *Brumer* und *Karplus* bestätigten diese verblüffende Bedeutung der geometrischen Isomerie.

Da sich erwiesen hatte, daß die Ionisch-ionisch-Vierzentrenreaktion leicht abläuft, während der typische Kovalent-kovalent-Fall nach *Hoffmanns* Orbitalkorrelationen verboten ist, untersuchten wir mehrere Ionisch-kovalent-Reaktionen. Auch sie erwiesen sich als leicht ablaufend bei thermischen Stoßenergien, z. B. Reaktion (n). Bei dieser



Reaktion wird sehr wahrscheinlich ein Alkalimetalltrihalogenid $\text{Cs}^\oplus(\text{BrICl})^\ominus$ gebildet, in dessen Anion die Ladung dann verschoben wird. Obwohl sie offenbar in der Gasphase unbekannt waren, sind Trihalogenide sehr häufig in Lösungen und in Festkörpern untersucht worden. In Übereinstimmung mit der MO-Theorie sind die Trihalogenid-Ionen linear oder nahezu linear; das mittlere Atom ist stets das am wenigsten elektronegative (in diesem Fall I) und erhält eine kleine positive Ladung, während die Endatome sich die negative Ladung teilen. Ein klarer Beweis dieser Struktur zeigt sich bei der reaktiven Streuung. Dort gibt es keine nachweisbare Bildung von $\text{Cs}^\oplus\text{I}^\ominus + \text{BrCl}$, auch nicht bei Stoßenergien von mehr als 20 kcal mol⁻¹ über der Energiebarriere für diesen Kanal. Wie man in Abbildung 21 sieht, hat darüber hinaus die Winkel-Geschwindigkeits-Höhenlinienkarte von IBr eine sehr ungewöhnliche, verzerrte Form. Im linken Maximum sind Intensität und Geschwindigkeit deutlich höher als im rechten Maximum. Dies zeigt, daß Stöße, bei denen IBr und CsCl nach rückwärts bezüglich der Einfallsrichtungen von ICl bzw. CsBr wegprallen, wahrscheinlicher sind und eine höhere Abstoßungsenergie freisetzen, als Stöße, bei denen IBr und CsCl in derselben Richtung wie ICl bzw. CsBr auftreten. Diese Eigenschaften decken sich mit der Vorstellung, daß in re-

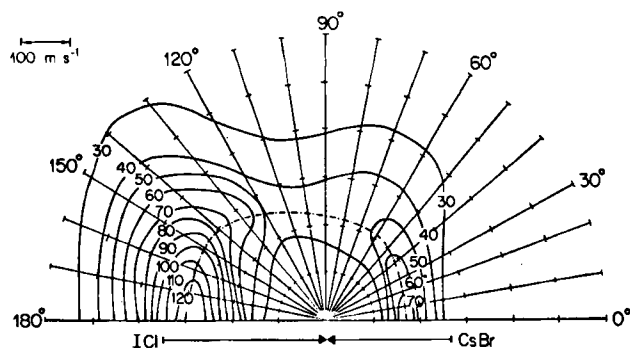


Abb. 21. Höhenlinienkarte der Verteilung von IBr aus der Reaktion $\text{CsBr} + \text{ICl}$ bei einer Stoßenergie von 3.9 kcal mol⁻¹.

aktiven $\text{Cs}^\oplus\text{Br}^\ominus\text{-ICl}$ -Konfigurationen Br^\ominus bevorzugt colinear zu ICl ist, während Cs^\oplus vorzugsweise mit dem zentralen I-Atom zusammenstößt. Die positive Ladung, die das Iodatom während der Bildung des Trihalogenids erhält, stößt dann das Cs^\oplus -Ion ab, welches das entstehende Cl^\ominus aufgreift und sich schnell in die der Richtung des ursprünglichen „Salzmoleküls“ entgegengesetzte Richtung entfernt. Ähnliche Ionisch-kovalent-Reaktionen wie $\text{CsF} + \text{HCl}$ und $\text{NaO} + \text{HCl}$ verlaufen ganz entsprechend mit einer Aktivierungsenergie von nahezu Null^[15].

Ein Markstein auf dem Gebiet der Kovalent-kovalent-Vierzentrenreaktionen ist die klassische Arbeit von *Sullivan* über das beliebte Lehrbuchbeispiel (o). Er zeigte 1967, daß Reaktion (o) nicht als Vierzentrenreaktion abläuft, sondern



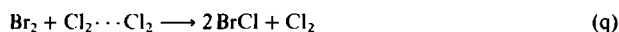
über die Dissoziation oder Beinahe-Dissoziation von I_2 , gefolgt von der Reaktion $\text{I} + \text{H}_2 + \text{I}$. Bald darauf untersuchten *Jaffe* und *Anderson* die Reaktion $\text{HI} + \text{DI}$ unter Verwendung der Überschallstrahltechnik mit Trägergas und fanden bei Stoßenergien weit oberhalb der empirischen Aktivierungsenergie kein HD. Die Bildung von HD ist sicherlich eine erlaubte Reaktion, zumindest als die Umkehrung von $\text{I} + \text{HD} + \text{I}$, doch offenbar wird hier Vibrations- und nicht Translationsaktivierung benötigt.

Ebenso fanden in unserem Labor *David Dixon* und *David King* keine Beweise für die Vierzentrenaustauschreaktion (p). In ihrem Experiment wurden zwei Überschalldü-



sen verwendet, und die Stoßenergie wurde bis auf ca. 25 kcal mol⁻¹ erhöht. BrCl entsteht bereitwillig, wenn man die Reaktanten in einem Behälter mischt, und kinetische Untersuchungen hatten eine verhältnismäßig niedrige Aktivierungsenergie von etwa 15 kcal mol⁻¹ ergeben. Doch bezweifelte man dieses Ergebnis wegen der „Möglichkeit einer Katalyse durch Feuchtigkeit oder Oberflächen“, einer traditionellen Klage bei kinetischen Untersuchungen. *Hoffmanns* MO-Korrelationsdiagramm sagt eine viel höhere Aktivierungsenergie vorher, die vergleichbar zu der Energie ist, die für die Anregung zweier Elektronen von einem bindenden in ein antibindendes Orbital nötig ist, und damit über der Dissoziationsenergie der schwächeren Reaktantenbindung (45 kcal mol⁻¹) liegt.

Da eine termolekulare Sechszentrenreaktion von den Orbitalkorrelationen her erlaubt ist, entschieden wir uns für eine nähere Betrachtung von Reaktion (q). Streuexperi-



mente mit drei sich kreuzenden Strahlen sind nahezu undurchführbar, doch beträchtliche Teilchenflüsse von Reaktantendimeren, die durch eine schwache van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden, lassen sich bequem durch Überschallexpansionen herstellen. Wir wurden weiter bestärkt durch die verführerischen Hinweise, die *Noyes* auf eine Reaktion dritter Ordnung bei Halogenmolekülen in Lösung gefunden hatte. Doch die Analogie zu anderen erlaubten Sechszentrenreaktionen (wie die Diels-Alder-Reaktion) ließ erwarten, daß die Aktivierungsenergie sehr wohl etwa 20 kcal mol^{-1} betragen und ebenfalls hauptsächlich Vibrations- und nicht Translationsanregung erfordern könnte. So waren wir verblüfft, als *King* und *Dixon* sogar bei thermischen Stoßenergien von nur etwa 3 kcal mol^{-1} hohe Ausbeuten an BrCl fanden, das aus dem termolekularen Prozeß zu stammen schien. Doch die Geschwindigkeitsanalyse für dieses System und die analoge HI -Reaktion lieferte mehrere kinematische Konsistenztests, die sogar zeigten, daß sich bei dem termolekularen Austauschprozeß drei aufeinanderfolgende Bindungsspaltungen unterscheiden lassen. Bald darauf lieferten *Durana* und *McDonald*^[16] ein weiteres Beispiel für eine durch van-der-Waals-Dimere unterstützte, leicht ablaufende Molekülreaktion. Sie fanden, daß $\text{F}_2 + (\text{HI})_2$ zu intensiver HF -Chemilumineszenz im IR führt, während $\text{F}_2 + \text{HI}$ keine ergibt. Ob bei diesen Prozessen nun wirklich Sechszentren-Übergangszustände beteiligt sind oder nicht, die schwache van-der-Waals-Verknüpfung erweist sich als bemerkenswert wirkungsvoll, um eine Reaktion in Gang zu setzen, die sonst nicht abläuft.

Daraufhin berechneten wir Potentialflächen, um termolekulare Sechszentren-Bindungsaustauschprozesse zu untersuchen. Bei Cl_6 deutet eine herkömmliche semiempirische Behandlung^[17] auf eine leichtablaufende Reaktion hin, doch sind die verwendeten Näherungen fragwürdig. Für hexagonales H_6 führten *Dixon* und *Stevens* ab-initio-Rechnungen hoher Qualität durch, die zeigen, daß der termolekulare Reaktionsweg ohne Brechen einer H-H -Bindung in der Tat zugänglich ist, während solch ein Weg für den bimolekularen Vierzentrenaustausch nicht zu existieren scheint^[18]. Die Ergebnisse für H_4 und H_6 stimmen somit mit der in der Organischen Chemie vielfach belegten Regel überein, daß Cycloadditionen unter Beteiligung von $4m$ Elektronen als konzertierte Prozesse verboten sind, während solche mit Beteiligung von $4m+2$ Elektronen erlaubt sind. Aber es stellte sich heraus, daß H_6 diese Regel nur aufgrund der Konfigurationswechselwirkung befolgt und nicht infolge der üblicherweise dafür verantwortlich gemachten Knoteneigenschaften.

Weiter erhielt wurde die besondere Rolle von H_6 durch Vergleiche mit den Ergebnissen früherer Berechnungen größerer H_n -Polygone, die es für $n=4m+2$ im Bereich von $n=14$ bis 62 gibt. Diese im Rahmen von Modellbehandlungen metallischen Wasserstoffs durchgeführten Rechnungen lieferten für die ganze Reihe eine nahezu konstante Bindungslänge und Kohäsionsenergie (Bindungs-

energie pro Atom). Da sich unsere Werte für H_6 als praktisch gleich erwiesen, können wir durch Annahme einer konstanten Kohäsionsenergie die Stabilität von H_{10} und höheren Polygonen zuverlässig abschätzen. Dabei ergibt sich, daß H_6 das einzige bezüglich der Dissoziation einer H-H -Bindung stabile H_{4m+2} -Polygon ist und damit auch das einzige Polygon, das als Übergangszustand für einen konzertierten Bindungsaustausch in Betracht kommt. Das gewöhnliche Orbital-symmetrie-Kriterium versagt also für alle Polygone mit höherem Wert für $4m+2$; für Vorhersagen, ob eine Reaktion konzertiert ist, muß es durch ein Energiekriterium ergänzt werden.

Die außergewöhnliche Stabilität von H_6 gegenüber der Dissoziation einer H-H -Bindung führt auch zu der Vermutung, daß bei festem molekularem Wasserstoff unter hohem Druck ein Übergang in eine Phase mit termolekularen Komplexen auftreten könnte, bevor es zu der langgesuchten atomaren oder metallischen Phase kommt (die *Wigner* 1948 vorhersagte). Diese Möglichkeit wurde von *Rich LeSar* durch Gitterenergieberechnungen untersucht, für die er approximative Paarpotentiale verwendete^[19]. Obgleich Unsicherheiten im Potential keine endgültigen Schlüsse zulassen, deuten die mit verschiedenen Parametern erhaltenen Ergebnisse darauf hin, daß bei Drücken oberhalb von einigen hundert Kilobar eine Phase mit einer „teilweise dissoziierten“ Form des Sechszentren-Übergangszustands stabil sein könnte. Wie in Abbildung 22 gezeigt, verhindert im Kristall die Abstoßung durch Nachbar-einheiten die Dissoziation dieses Komplexes in zweiatomige Moleküle. Ein bei hohem Druck zu beobachtender

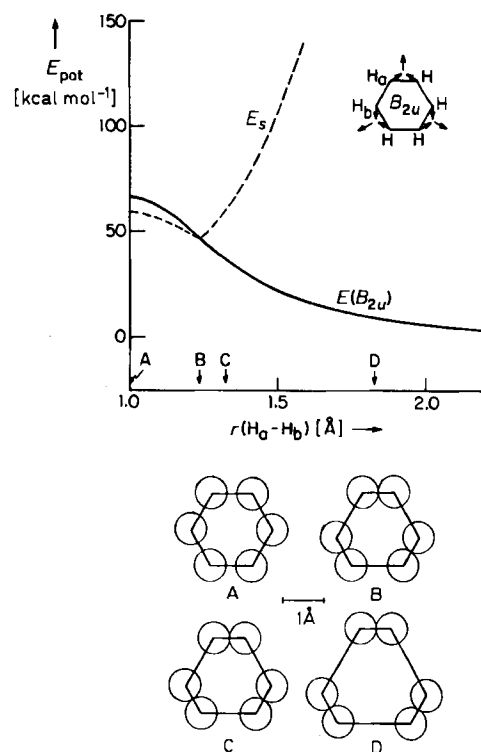


Abb. 22. Oben: Potentialenergieverlauf für die Dissoziation eines hexagonalen H_6 -Komplexes im freien Raum (durchgezogene Kurve) und in hexagonal dichtester Packung in einem Kristall (gestrichelte Kurve, für 400 kbar berechnet), in dem die Abstoßung durch die Nachbarn die Dissoziation verhindert. Unten: Konfigurationen des termolekularen Komplexes für die auf der Abszisse markierten Abstände; die Kreise um jedes H -Atom haben als Radius die halbe Bindungslänge von isoliertem H_2 .

markanter Abfall in der H–H-Streckschwingungsfrequenz ist qualitativ mit einer Bildung von Molekülclustern konsistent, aber keinesfalls ein schlüssiger Beweis. Auf jeden Fall zeigen diese Rechnungen, wie das Verfolgen der Reaktionsdynamik in weit entfernte Gebiete führen kann!

Van-der-Waals-Dimere und -Cluster

Überschallexpansionen ermöglichen den Zugang zu einem großen Bereich von Molekülarten und Prozessen, bei denen schwache Bindungen auftreten. Dies beruht darauf, daß durch die sehr niedrigen inneren Temperaturen von Überschallstrahlen der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik umgangen werden kann, da der Entropieterm in der Gibbs-Energie $\Delta H - T\Delta S$ vernachlässigbar klein wird; d. h. auch ein schwach begünstigender Enthalpieterm reicht aus, um große Ausbeuten an Dimeren oder Clustern zu ergeben. Dies ermöglicht Studien mit „Solvatation“ der Reaktanten und anderen Wechselwirkungen, die denen in kondensierter Phase oder an Oberflächen verwandt sind. In den letzten Jahren haben solche Untersuchungen eine ganze neue Arbeitsrichtung geschaffen, die sich vor allem mit Metallclustern befaßt^[20]. Einige bevorzugte Themen seien nun an von uns durchgeführten Experimenten erläutert.

Bei der Kinetik in Lösung wurde Photodissoziations- und Rekombinationsprozessen große Aufmerksamkeit gewidmet. Sie werden häufig durch den „Käfig-Effekt“ erklärt, d. h. das Lösungsmittel verhindert das Auseinanderdiffundieren der Photofragmente. Eine andere Auffassung hat sich nun aus Strahlexperimenten ergeben^[21]. Komplexe von I_2 mit Lösungsmitteln wie Ar, N_2 , Benzol etc. wurden in Überschallexpansionen hergestellt und mit Laserlicht im Spektralbereich oberhalb der Dissoziationsschwelle des isolierten I_2 -Moleküls angeregt. Dies führte zu intensiver Fluoreszenz, die zeigt, daß ein Großteil des angeregten Iods, anstatt zu dissoziieren, in gebundene Vibrationsniveaus des elektronisch angeregten B-Zustands relaxiert. Durch Aufbrechen der van-der-Waals-Bindung(en) des ursprünglichen Lösungskomplexes und durch Freisetzen eines Teils der Abstoßung als Relativbewegung der Produktfragmente wird dabei die Energiebilanz aufrechterhalten. Entsprechend sollte in Lösung die Photodissoziation durch Energieübertragung auf das Lösungsmittel abgeschwächt werden, und auf die im angeregten Zustand „überlebenden“ Iodmoleküle könnten Erscheinungen zurückzuführen sein, die bisher der Rekombination von im Käfig festgehaltenen Atomen zugeschrieben wurden.

Ein weiterer typischer Effekt der Solvatation zeigt sich am Beispiel der Reaktion von Ammoniakclustern mit Halogenwasserstoffmolekülen. Für nicht-clustergebundenes Ammoniak ist die Protonenübertragung zur Bildung des Salzes $NH_4^+X^-$ ein in der Reihe $X = I, Br, Cl$ zunehmend endothermer Prozeß. Bei Streuexperimenten mit Ammoniak-Clustern erscheinen neue m/z -Signale, die $(NH_3)_nHX$ -Addukten mit $n \geq 15$ entsprechen. Die Fragmentierung dieser Moleküle scheint abrupt abzufallen, sobald die erste Solvatationsschale voll gefüllt ist. Bei hinreichend großen Clustern erfolgt die Komplexbildung wahrscheinlich durch Protonenübertragung und wird durch die Solvatation des entstehenden Ionenpaares $NH_4^+X^-$ durch die „zu-

sätzlichen“ Ammoniakmoleküle des Clusters vorangetrieben.

Obgleich solvatisierte Ionen Ursache für eine große Anzahl von Phänomenen in Lösung sind, können in kondensierter Phase die beteiligten Molekülspezies und Prozesse oft nicht getrennt oder charakterisiert werden. So entwickelten sich Untersuchungen von Molekülcluster-Ionen in der Gasphase zu einem weiteren größeren Arbeitsgebiet; beispielsweise wurde das bisher nicht zu fassende hydratisierte Elektron jetzt in Strahlen unfragmentierter Wassercluster erzeugt^[22]. In ähnlichen Arbeiten untersuchten wir den Elektronentransfer von Alkalimetallatomen zu Molekülclustern durch Stöße. Da dieser Vorgang endotherm ist, werden schnelle Atome in einer Überschallexpansion mit Trägergas erzeugt. Da die Elektronenübertragung nur im Kreuzungsbereich der Potentialkurven für ionische und kovalente Bindung auftreten kann, wird die verfügbare Reaktionszeit sehr kurz (ca. 0.3 ps). Dies schränkt den Gebrauch der Methode für Studien der Elektronenaffinität ein, schafft aber zugleich eine Möglichkeit, die Größe der Clusteruntereinheiten zu messen, die bei Impuls-Wechselwirkungen beteiligt sind^[23].

Bei kleinen Clustern und insbesondere bei Dimeren ist es möglich, den Austausch von van-der-Waals-Bindungen mit denselben Methoden zu untersuchen, die für chemische Bindungen verwendet werden. Abbildung 23 zeigt

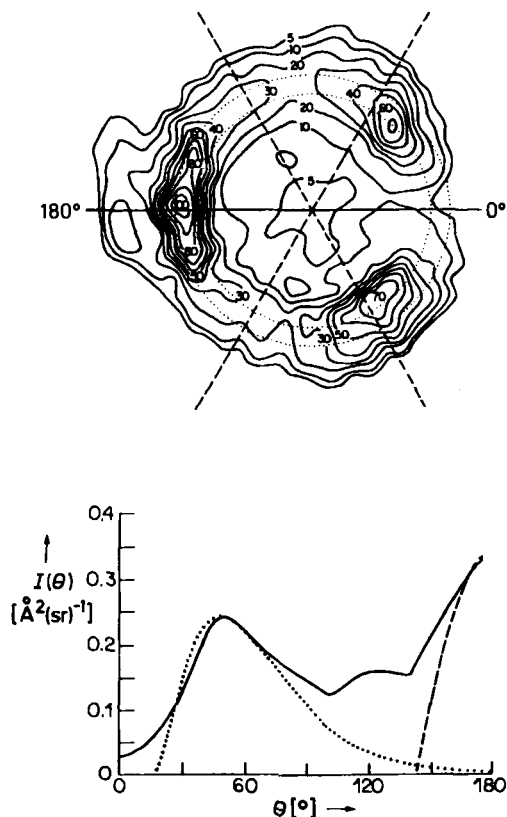


Abb. 23. Oben: Höhenlinienkarte für XeAr aus der Reaktion $Xe + Ar_2$ bei einer Stoßenergie von $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das gepunktete, kreisförmige Band zeigt die kinematisch erlaubte Streuregion für die Nominalwerte der ursprünglichen Strahlgeschwindigkeiten. Unten: Vergleich der aus der experimentellen Höhenlinienkarte abgeleiteten Winkelverteilung (durchgezogene Kurve) mit den Vorhersagen eines Harte-Kugeln-Modells, in dem Beiträge durch Herausschlagen (gestrichelte Kurve) und durch Reihenstoß (gepunktete Kurve) berücksichtigt sind.

eine Winkel-Geschwindigkeits-Höhenlinienkarte, die von *Worsnop* und *Buelow* für die Reaktion $\text{Xe} + \text{Ar}_2$ gemessen wurde^[24]. Da thermische Stoßenergien typischerweise um ein Mehrfaches höher sind als der Potentialwall um das Dimerminimum, zwingen die Energie- und Impuls-Erhaltung das gestreute zweiatomige Produkt in ein enges, kreisförmiges, um die Schwerpunktschwindigkeit zentriertes Band; nur innerhalb dieses Bandes kann XeAr mit ausreichend niedriger innerer Anregung gebildet werden, um gebunden zu bleiben. Mehrere zusätzliche Merkmale liefern Dynamikinformationen. Dazu zählt das ausgeprägte „Loch“ in der reaktiven Streuung in Vorwärtsrichtung, das von einem starken Anstieg bei 50° begleitet wird und von einer noch stärkeren Rückwärtsstreuung.

Dieses Muster ähnelt bemerkenswert stark dem bei gewissen Ion-Molekül-Reaktionen, z. B. der Reaktion $\text{O}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{OH}^+ + \text{D}$, beobachteten, obwohl bei diesen Reaktionen sowohl die Stoßenergie als auch die Bindungsstärke mehr als hundertmal größer sind. Wie in Abbildung 23 gezeigt, stimmen mehrere Eigenschaften nahezu quantitativ mit denen aus einem Impulsiv-Modell überein, das auf paarweisen Harte-Kugeln-Wechselwirkungen beruht. Zwei ganz verschiedene Stoßarten liefern die Hauptbeiträge. Bei der Stoßart, die für die nach vorwärts gerichtete Streuung maßgeblich ist, wechselwirken $\text{A} + \text{BC}$ über *aufeinanderfolgende* elastische Harte-Kugeln-Stöße (A an B , dann B an C); die Austauschreaktion läuft nur ab, wenn die Endrelativgeschwindigkeit von A und B einer Energie von weniger als der AB -Bindungsenergie entspricht. Für diese Art von Stoß läßt sich die Winkelverteilung geometrisch nach einem Verfahren finden, das sich *Mahan* et al. für Ion-Molekül-Reaktionen bei hoher Energie überlegt hatten^[25]. Die andere Stoßart führt über einen Vorgang, der vom Billardspielen vertraut ist, zu starker Rückwärtsstreuung: A *schlägt B weg* und kommt dadurch nahezu zum Stillstand bezüglich des Atoms C , so daß sich – relativ zum Massenschwerpunkt – das entstandene AC -Molekül rasch nach rückwärts bewegt. Diese Untersuchung des Austauschs schwacher Bindungen hat also geholfen, ein umfassenderes asymptotisches Modell zu entwickeln, das auf jede Atomübertragungsreaktion anwendbar ist, bei der das Verhältnis zwischen Stoß- und Bindungsenergie groß wird.

Die Jagd nach Vektorkorrelationen

Zusätzlich zur Winkelverteilung der Produktmoleküle sind jetzt viele andere gerichtete, d. h. vektorielle Eigenschaften von Reaktionen durch Strahlexperimente zugänglich geworden. Insbesondere geschah das durch die von *Zare* entwickelten Techniken der laserinduzierten Fluoreszenz, bei denen die Winkelabhängigkeit der Dipolauswahlregel für elektronische Anregung genutzt wird^[26]. Diese vektoriellen Eigenschaften bieten viel Information, die nicht aus energetischen oder anderen skalaren Eigenschaften erhältlich ist, und ihre Untersuchung entwickelt sich jetzt zu einem vitalen Gebiet, das als dynamische Stereochemie oder *Stereodynamik* bezeichnet wird. Beispielsweise ist die *Drei-Vektoren-Korrelation* (Abb. 24) zwischen den Anfangs- und Endrelativgeschwindigkeiten und dem Produkt-Rotationsdrehimpuls von besonderem Inter-

esse. Im Prinzip ist es mit dieser Vektorkorrelation möglich, die „Wurfpfeilbrett“-Mittelung über die willkürlichen azimutalen Orientierungen der Anfangsstoßparameter wieder rückgängig zu machen. Die Verteilungen von \mathbf{k}' und von \mathbf{j}' müssen azimutal symmetrisch um \mathbf{k} sein. Wenn jedoch eine Untermenge der Vektoren \mathbf{k}' mit einem bestimmten \mathbf{j}' ausgewählt wird (oder umgekehrt), ist diese Untermenge im allgemeinen nicht azimutal symmetrisch um \mathbf{k} . Bei Modellrechnungen und bei einer frühen Studie der Reaktion $\text{Cs} + \text{CH}_3\text{I}$ mit elektrischer Ablenkung durch *Hsu* und *McClelland* zeigte sich eine ausgeprägte Asymmetrie; nach dem Stoß rotiert die Kernverbindungsachse des neugebildeten CsI -Moleküls bevorzugt in oder in der Nähe der Ebene der Anfangs- und Endrelativgeschwindigkeitsvektoren. Viel detailliertere Informationen dieser Art sind von den Untersuchungen mit laserinduzierter Fluoreszenz zu erwarten, insbesondere da es die große Empfindlichkeit der Methode ermöglichen könnte, die Ausrichtung einzelner Rotations-Vibrations-Zustände als Funktion des Streuwinkels zu messen.

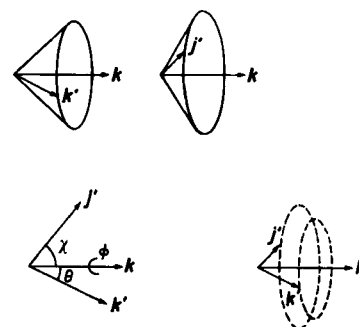


Abb. 24. Drei-Vektoren-Korrelation zwischen den hier mit \mathbf{k} und \mathbf{k}' bezeichneten Anfangs- bzw. Endrelativgeschwindigkeitsvektoren und dem Rotationsdrehimpulsvektor des Produkts \mathbf{j}' . Oben: Azimutalsymmetrie von \mathbf{k}' und \mathbf{j}' bezüglich \mathbf{k} , wenn diese wie bei den Zwei-Vektoren-Korrelationen $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ und $(\mathbf{k}, \mathbf{j}')$ getrennt beobachtet werden. Unten: Informationen über den Diederwinkel ϕ aus der Drei-Vektoren-Korrelation $(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{j}')$, durch die gleichsam die Azimutalmittelung bezüglich der Anfangsrelativgeschwindigkeit rückgängig gemacht wird.

Wir können sogar mit Messungen einiger Eigenschaften der Vier-Vektoren-Korrelation zwischen den Geschwindigkeitsvektoren und der Rotation der Reaktanten wie auch der Produkte rechnen. Diese Korrelation enthält natürlich noch mehr Information als die sechs Zwei-Vektoren- und die vier Drei-Vektoren-Korrelationen, die nur Paare bzw. Dreierkombinationen der vier Vektoren einschließen. Eine Modellrechnung^[27] zeigt, diese Art Information betrifft die azimutale Asymmetrie bezüglich \mathbf{k} und \mathbf{k}' , die bevorzugte Rotationsorientierung der Reaktanten- und der Produktmoleküle bezüglich der \mathbf{k}, \mathbf{k}' -Ebene und sogar die relative Drehrichtung der Rotation (gleich- oder gegensinnig). Damit werden mehrere Mittelungen aus den Vektorkorrelationen niedriger Ordnung wieder rückgängig gemacht. Der durch die Zufallsnatur der Anfangsbedingungen bedingte Informationsverlust ähnelt dem berühmten „Phasenproblem“ bei der Röntgenbeugung. Die Kompliziertheit, die zur Entwirrung der Phasen bei der Bestimmung von Molekülstrukturen nötig ist, ist deshalb heuristisch ganz analog zum Rückgängigmachen der Mittelung über die Stoßparameter, indem man bei den Stoßexperimenten einen oder zwei „zusätzliche Winkel“ beobachtet. Auf diesem Weg

steht der Reaktionsdynamik eine weitere Stufe molekularer Auflösung bevor.

Dieser Vortrag hatte vieles von einer Reise durch ein Familienalbum an sich. Das häufig verwendete „wir“ bezieht sich auf meine Mitarbeiter in Tabelle 1 – 51 Doktoranden

Tabelle 1. Verzeichnis der Doktoranden und Postdoctoral Fellows (kursiv).

Jahr	
1962	J. L. Kinsey, M. S. Child
1963	J. A. Norris, P. R. Brooks
1964	R. N. Zare, K. R. Wilson, M. A. D. Fluendy, R. J. McNeal
1965	M. C. Moulton, R. J. Cross, R. R. Herrn, R. M. Martin, J. Chrysoschoos
1966	J. H. Birely, E. A. Gislason, M. Cosandey, J. R. Jordan, A. Niehaus
1967	G. H. Kwei, R. Grice, E. A. Entemann, H. D. Cohen, P. M. Strudler, P. B. Empedocles
1968	W. C. Stwalley, R. W. Anderson, Y. T. Lee, Ch. Ottinger, G. A. Fisk, J. F. Wilson, V. Aquilanti
1969	S. A. Safron, W. B. Miller, P. E. Siska, H. L. Kramer, C. Maltz, T. Kitagawa
1970	P. R. LeBreton, R. J. Gordon, S. J. Riley, R. H. Harris, S. M. Freund, K. Lacmann
1971	J. D. McDonald, R. M. Düren
1972	N. D. Weinstein, S. A. Adelman, W. S. Struve, H. J. Loesch
1973	R. P. Mariella, D. L. McFadden, D. D. Parrish, J. R. Krenos
1974	D. L. King, D. S. Y. Hsu, J. T. Cheung, R. A. Larsen, D. M. Lindsay, P. E. McNamee
1975	S. K. Neoh, D. A. Dixon
1976	D. A. Case, R. A. Sanders
1977	K. H. Bowen
1978	L. D. Trowbridge, G. W. Liesegang, J. J. Valentini
1979	G. M. McClelland, W. Lee
1980	E. L. Quitevis, R. Naaman
1981	K. L. Saenger, R. A. LeSar, N. Agmon, O. Cheshnovsky
1982	D. R. Worsnop, S. Raynor, A. Yokozeki
1983	S. J. Buelow, J. D. Barnwell
1984	J. G. Loeser, C. J. Sandroff
1986	M. R. Zakin, D. J. Doren, D. Z. Goodson, S. G. Grubb

und 35 Postdoctoral Fellows (in Kursivdruck) in der Reihenfolge ihres Ausscheidens aus unserer Forschungsgruppe. Ihre Arbeit summiert sich auf ungefähr 250 Forscherjahre, davon 150 für die Reaktionsdynamik. Die Investition an menschlicher Arbeitskraft ist natürlich noch weit größer. Neben den direkten Beiträgen aus der Werkstatt und von anderen Universitätsangestellten unterstützte uns alle die lebhafteste Anteilnahme unserer Lehrer, Angehörigen, Freunde und Kollegen. Die ständige finanzielle Unterstützung durch Forschungsstipendien und Forschungsmittel mehrerer Institutionen, vor allem der National Science Foundation, war ebenfalls sehr wichtig. Ich bin allen, die unsere Forschung möglich machten, sehr dankbar.

Beim erneuten Durchblättern des Albums habe ich liebevoll bei den Anfängen verweilt, weil – wie bei der Dynamik ganz allgemein – die Anfangsbedingungen oft ebenso wichtig sind wie das Kraftfeld. Ich hoffe, daß Studenten und junge Forscher, die gerade mit eigenen Arbeiten anfangen, ermutigt werden, wenn sie erfahren, wie einfach und naiv unsere ersten Schritte waren. Der wesentliche Schwung für unsere Arbeit kam aus dem missionarischen Eifer junger, von neuen Perspektiven faszinierter Wissenschaftler. Aber um so weit entfernte Ziele zu verfolgen, brauchten wir Freiheit und Unterstützung. Diese scheinen leider in vielen Bereichen heute weniger gesichert zu sein. Indem ich mich für unser Glück bedanke, ist es mir zugleich ein Bedürfnis, auf neue Anstrengungen zur Förderung kreativer Arbeit an grundlegenden Problemen zu drängen.

Das Familienalbum enthält viel mehr, als hier gezeigt werden konnte, darunter faszinierende Kapitel aus anderen Laboratorien. Noch einmal möchte ich deshalb auf zwei ausge-

zeichnete Texte hinweisen^[3], die einen Überblick geben über viele Arbeiten, die es verdient haben, auf diesem Forum geehrt zu werden. In den 30 Jahren Reaktionsdynamik schuf die Verbundenheit im Sichbemühen und in der Entdeckungsfreude ein intensives Gemeinschaftsgefühl. Vielleicht sind – im Bestreben, es ihren Freunden, den Molekülen, gleichzutun – auf diesem Gebiet Tätige besonders leicht erregbar, voller Schwung und großmütig. In einer solchen Gemeinschaft bei der Suche nach neuen Einsichten arbeiten zu dürfen, ist ein herrlicher Preis, der durch Teilen noch größer wird. Deshalb danken wir für das Privileg, uns den immer mysteriösen Atomen und Molekülen widmen zu können.

Eingegangen am 14. Mai 1987 [A 649]
Übersetzt von Dr. Manfred Faubel, Göttingen

- [1] H. S. Johnston: *Gas Phase Reaction Rate Theory*, Ronald Press, New York 1966.
- [2] Die meisten der hier beschriebenen Forschungsarbeiten sind leicht über einige wenige zusammenfassende Arbeiten zugänglich. Frühe chemische Anwendungen: S. Datz, E. H. Taylor in I. Estermann (Hrsg.): *Recent Research in Molecular Beams*, Academic Press, New York 1959. Übersichten über unsere Studien und die „verbündeter“ Arbeitsgruppen: *Discuss. Faraday Soc.* 33 (1962) 149; *Appl. Optics Suppl.* 2 (1965) 128; *Adv. Chem. Phys.* 10 (1966) 319; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 55 (1973) 233; *Pure Appl. Chem.* 47 (1976) 61. Nur Arbeiten, auf die nicht in diesen Zusammenfassungen hingewiesen wird, werden in diesem Beitrag gesondert zitiert.
- [3] R. B. Bernstein: *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques*, Clarendon, Oxford 1982; R. D. Levine, R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics*, 2. Auflage, Oxford University Press, New York 1987.
- [4] Natürlich sind das nicht genau Sterns Worte, obwohl ich mich lebhaft an ihn erinnere. In einem Versuch, seine Erzählweise einzufangen, gebe ich seine Geschichten in der ersten Person wieder.
- [5] W. Klemperer, D. R. Herschbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 43 (1957) 429. Das Ansprechen auf Vibrationsanregung zeigten K. T. Gillen, R. B. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.* 5 (1970) 275.
- [6] Die Arbeit war schon seit ungefähr einem Jahr veröffentlicht, aber irgendwie hatte ich diese Ausgabe des *J. Chem. Phys.* übersehen. Im gleichen Band fand ich eine besonders beeindruckende Arbeit zur Theorie des Übergangszustands von einem weiteren mir damals unbekannten Autor: J. C. Polanyi!
- [7] Der Pickwick-Satz ist ein typisch Polanyischer Kommentar, den John gab, als er und sein Vater Michael 1966 bei der Society of Fellows zu Gast waren.
- [8] G. B. Kistiakowsky, W. P. Slichter, *Rev. Sci. Instrum.* 22 (1951) 333.
- [9] R. N. Zare, D. R. Herschbach, *Proc. IEEE* 51 (1963) 173; R. N. Zare, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 1; C. H. Greene, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 119.
- [10] D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 4 A.
- [11] K. Lacmann, D. R. Herschbach, *Chem. Phys. Lett.* 6 (1970) 106.
- [12] C. E. Kolb, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4447.
- [13] R. H. Kreh, G. J. Diebold, D. L. McFadden, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4605.
- [14] R. S. Iyer, F. S. Rowland, *Chem. Phys. Lett.* 103 (1983) 213; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979) 250; siehe auch *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2042, 3730; dort werden Hinweise sowohl auf eine weniger stereoselektive Addition als auch auf eine Bromatom-Wanderung vorgestellt.
- [15] J. A. Silver, C. E. Kolb, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3267.
- [16] J. F. Durana, J. D. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1289.
- [17] D. A. Dixon, D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977) 162; D. L. Thompson, H. H. Suzukawa, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3614.
- [18] D. A. Dixon, R. M. Stevens, D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 62 (1977) 110.
- [19] R. LeSar, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3787.
- [20] Siehe beispielsweise F. Träger, G. zu Putlitz (Hrsg.): *Metal Clusters* (Z. Phys. D3 (1986)).
- [21] K. L. Saenger, G. M. McClelland, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3333; J. J. Valentini, J. B. Cross, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 572.
- [22] H. Haberland, H.-G. Schindler, D. R. Worsnop, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 390.
- [23] K. H. Bowen, G. W. Liesegang, B. S. Sanders, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 557.
- [24] D. R. Worsnop, S. J. Buelow, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5121.
- [25] B. H. Mahan, W. E. W. Ruska, J. S. Winn, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 3888.
- [26] D. A. Case, G. M. McClelland, D. R. Herschbach, *Mol. Phys.* 35 (1978) 541.
- [27] J. D. Barnwell, J. G. Loeser, D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2781.