

## Hinweise für Streuresonanzen in der Reaktion H + D<sub>2</sub>\*\*

Félix Fernández-Alonso, Brian D. Bean,  
James D. Ayers, Andrew E. Pomerantz,  
Richard N. Zare,\* Luis Bañares und F. J. Aoiz

Das Konzept der Streuresonanz in chemischen Reaktionen wurde Anfang 1970 intensiv diskutiert,<sup>[1, 2]</sup> um Oszillationen in berechneten Reaktionswahrscheinlichkeiten für kollineare Stöße zwischen H und H<sub>2</sub> zu erklären. Seitdem ist das Auftreten und die Art dieses Resonanzphänomens für diesen Prototyp eines Reaktionssystems Gegenstand intensiver und bisweilen kontroverser Debatten. Die Streuresonanz wurde ursprünglich zur Erklärung abrupter Änderungen von Reaktionswirkungsquerschnitten bei der Streuung von Neutronen an schweren Kernen als Funktion der Stoßenergie herangezogen.<sup>[3]</sup> Später wurde sie auch zur Beschreibung der elastischen Streuung von Elektronen in Atomen verwendet.<sup>[4]</sup> Diese (Feshbach-) Resonanzen sind die Folge eines quasibundenen Komplexes aus den Stoßpartnern. Üblicherweise wird mit der Breite der Resonanz die Lebensdauer des Komplexes und mit der Position der Resonanz die Energie des quasibundenen Zustandes beschrieben. Auf diesem semiklassischen Bild basiert die Erklärung von Levine und Wu<sup>[2]</sup> für das kollineare H + H<sub>2</sub>-Stoßsystem. In einer späteren theoretischen Behandlung unter Berücksichtigung aller drei räumlichen Dimensionen<sup>[5]</sup> wurde ebenfalls über das Auftreten von Resonanzen berichtet, die jedoch weniger stark ausgeprägt waren.

Experimentelle Beobachtungen von Resonanzphänomenen in der Wasserstoff-Austauschreaktion blieben aber hinter den theoretischen Vorhersagen zurück. 1988 berichteten Nieh und Valentini<sup>[6]</sup> über Streuresonanzen im integralen Wirkungsquerschnitt bei der Reaktion H + H<sub>2</sub>. Theoretische<sup>[7]</sup> wie experimentelle Arbeiten<sup>[8]</sup> zeigten später aber, dass Resonanzen im integralen Wirkungsquerschnitt nicht auftreten. Stattdessen wurden Resonanzen in der Energieabhängigkeit des zustandsaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnittes bei den Reaktionen H + H<sub>2</sub> und D + H<sub>2</sub> vorhergesagt.<sup>[9, 10]</sup> In den letzten zehn Jahren wurden mit den

ersten Messungen des vollständig zustandsaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnittes in der Reaktion H + D<sub>2</sub> durch Schnieder und Mitarbeiter<sup>[11, 12]</sup> sowie durch Zare und Mitarbeiter<sup>[13–15]</sup> beträchtliche Fortschritte in experimenteller Hinsicht erzielt. Auf der Grundlage theoretischer Vorhersagen von Wu und Kuppermann<sup>[16]</sup> versuchten Wrede und Schnieder<sup>[17]</sup> Resonanzen im H + D<sub>2</sub>-System im Bereich einer Stoßenergie von 1.27 – 1.30 eV nachzuweisen. Das Ausbleiben von Resonanzphänomenen ließ Zweifel an der Theorie aufkommen. Kürzlich erhielten Shafer-Ray und Mitarbeiter<sup>[18]</sup> experimentelle und theoretische Hinweise auf Resonanzen im integralen Wirkungsquerschnitt für die Reaktion H + D<sub>2</sub> → HD(v' = 0, j' = 7) + D bei 0.94 eV. Für die isotopen Reaktionen H + H<sub>2</sub> und D + H<sub>2</sub> stellten sie dagegen keine Resonanzeffekte fest.

Im Folgenden berichten wir über Hinweise auf Resonanzen im zustandsaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Reaktion H + D<sub>2</sub> → HD(v' = 3, j') + D bei einer Stoßenergie von 1.64 ± 0.05 eV (158 ± 5 kJ mol<sup>-1</sup>; zentraler Stoß). Die Messungen werden ergänzt durch eine Simulation der experimentellen Ergebnisse unter Verwendung der Methode der quasiklassischen Trajektorien (quasiclassical trajectory, QCT). Im Experiment beobachten wir für das Reaktionprodukt HD(v' = 3) bei Anregung der tiefsten Rotationszustände j' eine starke Vorwärtsstreuung. Dies führen wir, in klassischer Analogie zu quantenmechanischen Streuresonanzen, auf die Bildung eines kurzlebigen Reaktionsintermediates zurück. Nach unserem Wissen ist bislang über Resonanzen für zustandsaufgelöste differentielle Wirkungsquerschnitte für chemische Reaktionssysteme nicht berichtet worden.

Abbildung 1 zeigt die experimentellen und die nach der QCT-Methode berechneten integralen Wirkungsquerschnitte für HD(v' = 3, j' = 0–7). Die eingezeichneten Fehlerbalken

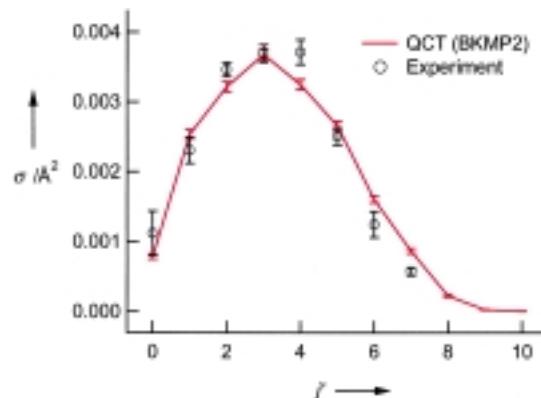


Abbildung 1. Reaktionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  als Funktion des Rotationszustandes  $j'$  des Produktes HD( $v' = 3$ ). Die Skalierung der Ordinate erfolgte für die mit der QCT-Methode berechneten quasiklassischen Wirkungsquerschnitte (rote Linie). Die Messpunkte (offene Kreise) sind so normiert, dass die von ihnen überstrichene Fläche ebenso groß ist wie die Fläche unter der berechneten Kurve.

entsprechen einer statistischen Unsicherheit von  $1\sigma$  (67%). Die für die QCT-Rechnungen angenommene anfängliche Rotationsverteilung für D<sub>2</sub> entspricht einer Temperatur von 300 K. Das Experiment erlaubt nur Aussagen über die relative Besetzung der unterschiedlichen Rotationszustände.

[\*] Prof. R. N. Zare, Dr. F. Fernández-Alonso, B. D. Bean, J. D. Ayers,

A. E. Pomerantz  
Department of Chemistry

Stanford University

Stanford, CA 94305-5080 (USA)

Fax: (+1) 650-725-0259

E-mail: zare@stanford.edu

Prof. L. Bañares, Prof. F. J. Aoiz  
Departamento de Química Física

Facultad de Química

Universidad Complutense

28040 Madrid (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation (CHE-99-00305) und vom DGCYT (PB98-0762-C03-01) sowie durch Stipendien von Elf-Atochem (B.D.B.), der Hertz Foundation und der Stanford University (J.D.A.) sowie der National Science Foundation (A.E.P.) gefördert. Wir danken Donald G. Truhlar, Patrick Brown, Zee Hwan Kim und Stephen Cho für das sorgfältige und kritische Lesen des Manuskriptes sowie Andrew J. Alexander für die Hilfe bei der Erstellung der Polarkoordinatengraphen.

Um beide Datensätze vergleichen zu können, wurden die experimentellen Wirkungsquerschnitte so skaliert, dass die von  $j' = 0$  bis 7 überstrichene Fläche ebenso groß ist wie die unter der theoretischen Kurve. Eine weitere Skalierung der integralen oder differentiellen Wirkungsquerschnitte erfolgte nicht. Auffallend in Abbildung 1 ist die kleine Reaktionswahrscheinlichkeit zur Bildung von  $\text{HD}(v' = 3, j')$ . Die Skala (0.000–0.004 Å<sup>2</sup>) in dieser Auftragung ist zu vergleichen mit dem Gesamtwirkungsquerschnitt für diese Reaktion von  $1.253 \pm 0.001 \text{ Å}^2$  aus der QCT-Rechnung. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist auf diesem Niveau ausgezeichnet. Kleinere Abweichungen sollten bei Durchführung einer vollständigen quantenmechanischen Streurechnung nicht mehr auftreten.<sup>[19]</sup>

Die Rotationsverteilung ähnelt qualitativ denen von  $\text{HD}(v' = 1, j')$  und  $\text{HD}(v' = 2, j')$  bei entsprechend großen Stoßenergien.<sup>[20]</sup> Die höchste bei der Reaktion auftretende Rotationsquantenzahl wird durch die Randbedingungen für den Stoßparameter und nicht durch den Energieerhaltungssatz bestimmt. (Der Stoßparameter ist definiert als die kürzeste Distanz zwischen den Reaktanten bei Fehlen eines Wechselwirkungspotentials.) In vereinfachter Beschreibung bedeutet dies, dass bei dieser Reaktion der anfängliche Stoßparameter die Rotationsanregung des Produktes bestimmt. Mit anderen Worten: Zur Bildung eines rotationsangeregten Produktes kommt es eher bei einem streifenden als bei einem zentralen Stoß.

Neben den Produktausbeuten für einen bestimmten Quantenzustand haben wir auch den zustandsaufgelösten differentiellen Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem (zentraler Stoß) gemessen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt erlaubt Rückschlüsse über die bevorzugte Richtung ( $v_{\text{HD}}$ ), in die das Produkt HD gestreut wird (relativ zum Geschwindigkeitsvektor  $v_H$  des stoßenden H-Atoms). Bei einer Rückwärtsstreuung beträgt der Winkel zwischen beiden Geschwindigkeitsvektoren 180°, d.h.,  $v_H$  und  $v_{\text{HD}}$  sind antiparallel. Der entgegengesetzte Fall, bei dem beide Vektoren parallel sind, entspricht der Vorwärtsstreuung. In Abbildung 2 zeigen wir die experimentellen und die mit der QCT-Methode berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitte für  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0–3)$  in Polarkoordinaten. Die Reaktion findet in der Papierebene statt,  $v_H$  und  $v_{\text{HD}}$  sind wie gezeigt definiert. Die Amplitude in jeder Darstellung ist proportional der Wahrscheinlichkeit für eine Streuung unter dem Winkel  $\theta$  zwischen  $v_H$  und  $v_{\text{HD}}$ .

Die in Polarkoordinaten dargestellten experimentellen Resultate (links) wurden aus einer Spline-Darstellung von insgesamt zwölf Messpunkten über den gesamten Winkelbereich erhalten. Die mit der QCT-Methode bestimmten differentiellen Wirkungsquerschnitte (rechts) wurden mit der Apparatefunktion an die experimentellen Verhältnisse angepasst. Die beiden so erhaltenen differentiellen Wirkungsquerschnitte hängen in ähnlicher Weise von  $j'$  ab. Im rückwärtigen Halbraum ( $\theta > 90^\circ$ ) weichen die differentiellen Wirkungsquerschnitte mit größer werdendem  $j'$  zunehmend von der vollständigen Rückwärtsstreuung ab. Dies stimmt qualitativ mit früheren Ergebnissen bei niedrigeren Schwingungsniveaus überein.<sup>[11, 13]</sup> Besonders auffallend in Abbildung 2 ist der Peak für die Vorwärtsstreuung, der am

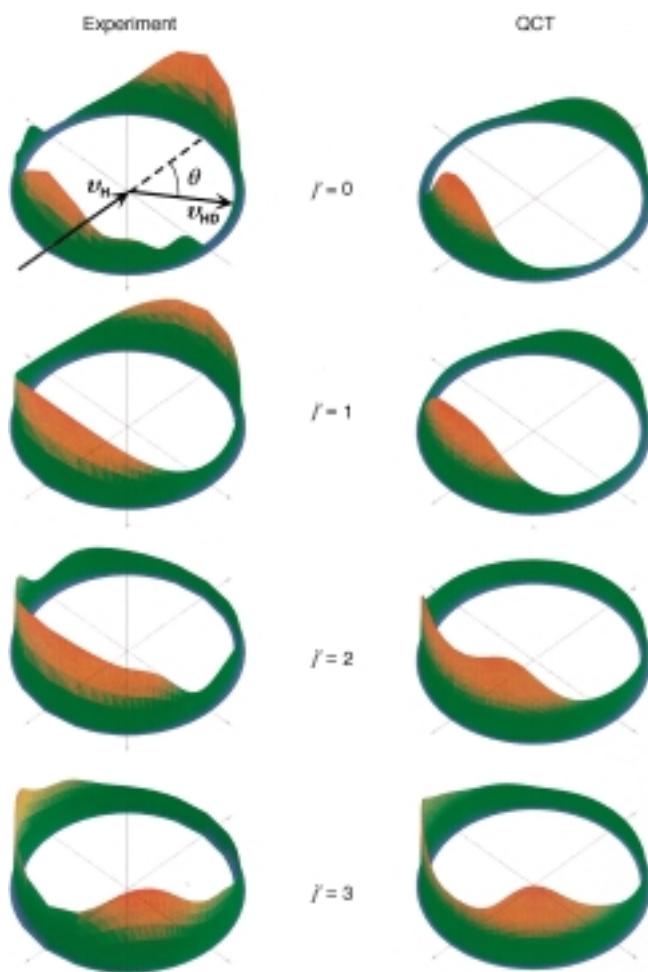


Abbildung 2. Experimentelle (links) und mit der QCT-Methode berechnete, in Polarkoordinaten dargestellte differentielle Wirkungsquerschnitte (rechts) für  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0–3)$  (zentraler Stoß). Die Geschwindigkeitsvektoren des reagierenden H-Atoms ( $v_H$ ) und des Produktes HD ( $v_{\text{HD}}$ ) sind als Pfeile dargestellt (zentraler Stoß; Einzelheiten siehe Text).

stärksten für den nicht rotationsangeregten Zustand  $j' = 0$  ausgeprägt ist. Die Polarkoordinatendarstellungen für die experimentellen und die mit der QCT-Methode erhaltenen Wirkungsquerschnitte unterscheiden sich im Verhältnis von Vorwärts- zu Rückwärtsstreuung. Dies lässt vermuten, dass die Resultate durch quasiklassische Mechanik allein nicht erklärt werden können.

Ungeachtet des quantitativen Unterschiedes zwischen Experiment und QCT-Rechnung für den Vorwärtsstreupeak analysierten wir, ermutigt durch die qualitative Ähnlichkeit der Diagramme, die QCT-Trajektorien näher. Abbildung 3 zeigt einige der Charakteristika reaktiver Stöße, die zu  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0–3)$  führen. Die Diagramme auf der linken Seite zeigen die zustandsaufgelösten Reaktionswahrscheinlichkeiten, und zwar die Gesamtwahrscheinlichkeiten sowie die Wahrscheinlichkeiten für die Streuung in Richtung der vorderen ( $\theta < 90^\circ$ ) und der rückwärtigen Hemisphäre ( $\theta > 90^\circ$ ). Der Reaktionswirkungsquerschnitt ist proportional dem Produkt aus dem Integral der Reaktionswahrscheinlichkeit  $P(b)$ , der Opazitätsfunktion, und dem Stoßparameter  $b$ . Ein großer Stoßparameter bedingt daher einen großen Wirkungs-

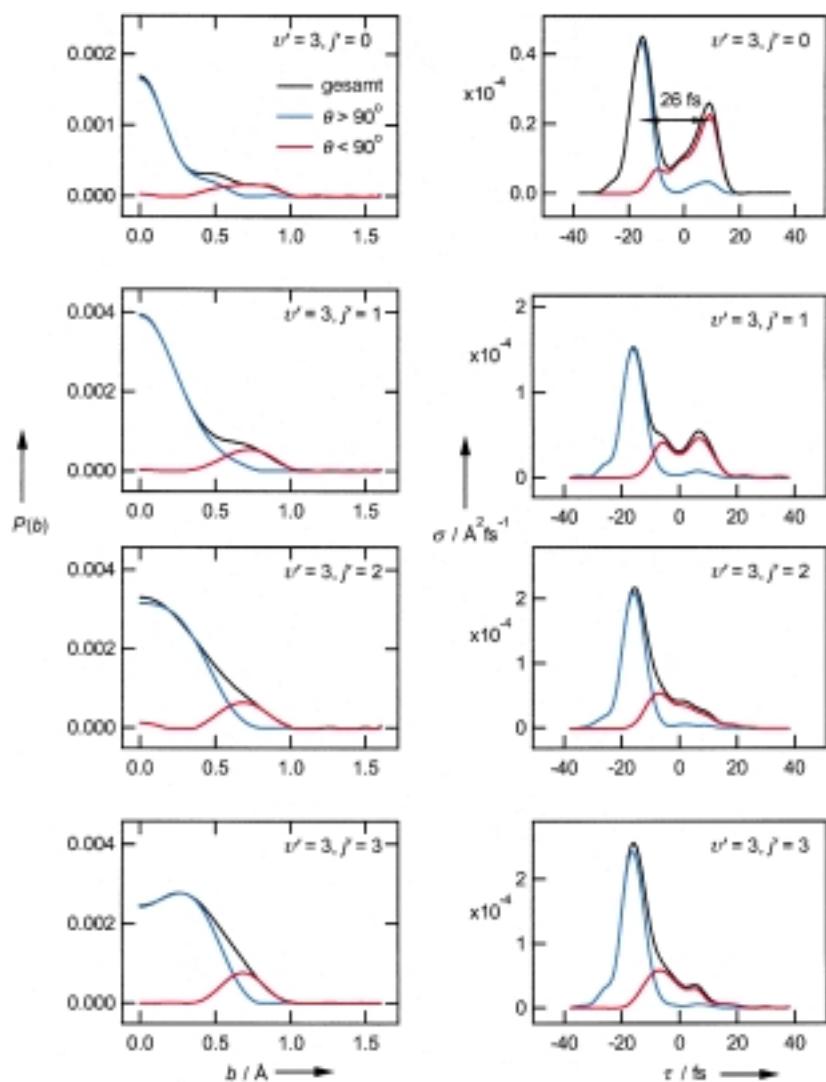


Abbildung 3. Details der mit der QCT-Methode berechneten Trajektorien für  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0\text{--}3)$ . Die linken Diagramme zeigen die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P(b)$  als Funktion des Stoßparameters  $b$  für alle Trajektorien und für die bei Rückwärts- und Vorwärtsstreuung, die rechten in analoger Unterteilung den Reaktionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  als Funktion der Verzögerung  $\tau$  (Einzelheiten siehe Text).

querschnitt für einen gegebenen Wert  $P(b)$ . Im Falle von Rückwärtsstreuung verschiebt sich mit zunehmender Rotationsanregung im Produkt das Maximum der Reaktionswahrscheinlichkeit bezüglich  $b$ . Dieser Trend stimmt mit unserer obigen Interpretation bezüglich der Form und Größe des integralen Wirkungsquerschnittes überein (Abbildung 1). Die Reaktionswahrscheinlichkeit für eine Streuung in Vorwärtsrichtung hat ihr Maximum dagegen in allen Fällen bei einem Stoßparameter von 0.7–0.8 Å. Dieser Wert entspricht nahezu dem Abstand zwischen den Kernen im  $\text{H}_2$ -Molekül und in dessen Isotopomeren. Die Form und die Position der Reaktionswahrscheinlichkeit für Vorwärtsstreuung scheint nicht stark von der Rotationsanregung im Produkt beeinflusst zu werden. Damit wird deutlich, warum eine Vorwärtsstreuung primär für niedrige  $j'$ -Zustände auftritt. Für  $j' = 0$  weist die Reaktionswahrscheinlichkeit für die Rückstreuung ein Maximum bei niedrigeren Werten für  $b$  auf als für  $j' = 1\text{--}3$ . Sehr ähnliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen wurden für die

Reaktion  $\text{D} + \text{H}_2$  zwischen 0.30 und 1.25 eV von Aoiz und Mitarbeitern durch Berechnung von QCT-Trajektorien gefunden.<sup>[21]</sup> Der Beitrag großer Stoßparameter zum differentiellen Wirkungsquerschnitt bei der Reaktion  $\text{D} + \text{H}_2$  wurde mit dem „ $E\text{-}\theta$ -Grat“ verknüpft, der auch in den quantenmechanischen Rechnungen von Miller und Zhang aufgetreten war und mit Streuresonanz erklärt wurde.<sup>[10]</sup> Zuvor war von Muga und Levine<sup>[22]</sup> ein klassischer Mechanismus für Resonanzen in  $\text{H} + \text{H}_2$ -Kollisionen vorgeschlagen worden, der auf großen Stoßparametern und langen Stoßzeiten beruhte. Wie weiter unten gezeigt, finden auch wir, dass Vorwärtsstreuung mit langlebigen Trajektorien verknüpft ist.

Abbildung 3 zeigt neben den Reaktionswahrscheinlichkeiten auch die Verteilung der Zeitverzögerung (ein Maß für die Reaktionsdauer) für die bei Vorwärts- und Rückwärtsstreuung gebildeten Produkte. Klassisch ist die Verzögerungszeit  $\tau$  als der Zeitunterschied für Trajektorien in Gegenwart und ohne ein Potential definiert.<sup>[21–23]</sup> Im Falle der Rückwärtsstreuung beobachten wir für die Trajektorien negative Verzögerungen (die typisch für direkte Reaktionen sind), bei der Vorwärtsstreuung hingegen positive. Der Zeitunterschied zwischen direkten (Rückwärtsstreuung) und indirekten Trajektorien (Vorwärtsstreuung) beträgt für  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0)$  ungefähr 26 fs (Abbildung 3). Dies ist beträchtlich kürzer als die klassische Rotationsperiode im ersten angeregten Rotationszustand des Produkts HD (120 fs) und des HDD-Komplexes (480 fs). Demzufolge kann ausgeschlossen werden, dass die beobachtete Vorwärts-/Rückwärtsstreuung von einem Komplex

herrührt, der eine Lebensdauer von mehreren Rotationsperioden hat.

Die Beiträge für Vorwärts- und Rückwärtsstreuung sind für den Produktzustand  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0)$  am ausgeprägtesten. Für die Zustände  $\text{HD}(v' = 3, j' = 1\text{--}3)$  hat der Peak bei positiver Verzögerung deutlich an relativer Intensität gegenüber dem für die Streuung in die rückwärtige (direkte) Richtung verloren. Außerdem nimmt die Verzögerung für die Vorwärtsstreuung mit zunehmender Rotationsanregung von  $j' = 0$  nach  $j' = 3$  ab. Dies unterstützt die Schlussfolgerung, dass langlebige Trajektorien am deutlichsten beim differentiellen Wirkungsquerschnitt für den Produktzustand  $\text{HD}(v' = 3, j' = 0)$  zu Tage treten.

Eine vorläufige Erklärung für das Resonanzverhalten wird durch unsere Analyse der reaktiven Trajektorien und der Eigenschaften der Potentialfläche ermöglicht. Die oberste Darstellung in Abbildung 4 zeigt zwei typische Trajektorien für den Fall einer indirekten (vorwärts gerichteten; links) bzw.

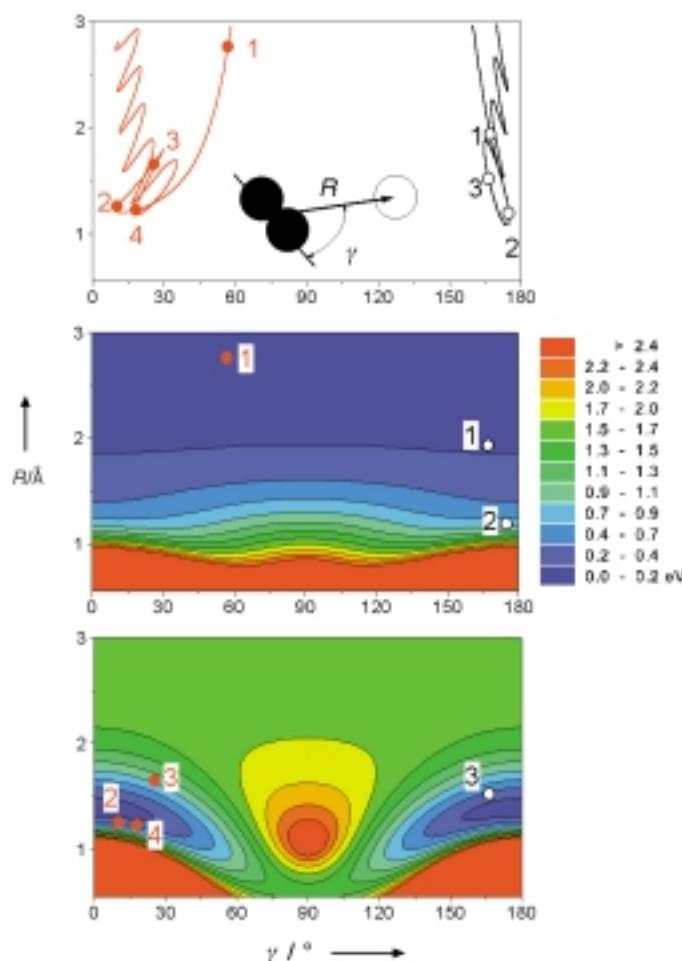


Abbildung 4. Oben:  $R$ - $\gamma$ -Darstellungen einer typischen indirekten (rote Linie, links) und einer direkten Trajektorie (schwarze Linie, rechts). Mitte und unten: Konturliniendarstellung der potentiellen Energie einer BKMP2-Potentialfläche für eine konstante  $D_2$ -Bindungslänge von 0.74 (Mitte) bzw. 1.21 Å (unten). Zusätzlich sind die Punkte auf den oben gezeigten Trajektorien in die Potentialfläche eingezeichnet, die der jeweiligen  $D_2$ -Bindungslänge entsprechen. Die Farbskalen der mittleren und der unteren Abbildung sind identisch.

einer direkten (rückwärts gerichteten) Streuung (rechts). Die mit Ziffern versehenen Punkte bezeichnen bestimzte Kollisionszeiten entlang jeder Trajektorie ( $1 = \text{früh}$ ,  $4 = \text{spät}$ ). Die Jacobi-Koordinaten  $R$  und  $\gamma$ , die in dieser Abbildung bei der Auftragung der Trajektorien und der Potentialkonturen verwendet werden, sind in der Molekülzeichnung im oberen Diagramm definiert.  $R$  ist der Abstand zwischen dem H-Atom und dem Massenschwerpunkt des  $D_2$ -Moleküls und  $\gamma$  ist der Winkel zwischen  $R$  und der  $D_2$ -Kernverbindungsline. Das mittlere und das untere Diagramm zeigen die Konturlinien einer mit dem Programm BKMP2<sup>[24]</sup> erhaltenen Potentialfläche bei einem konstant gehaltenen  $D_2$ -Gleichgewichtsabstand von 0.74 (Mitte) bzw. 1.21 Å (unten). Ein gezeichnet in die Konturplots sind die Punkte auf den Trajektorien, die jeweils zu einer bestimmten Bindungslänge gehören. Für die direkte Trajektorie (Rückstreuung) nähert sich das H-Atom dem zweiatomigen Molekül nahezu kollinear ( $\gamma \approx 180^\circ$ ) und es wird ein minimaler Wert für  $R$  erreicht (Punkt 2, rechts), ohne dass sich die  $D_2$ -Bindungslänge ändert. Direkt nach diesem „harten“ Stoß bricht die  $D_2$ -

Bindung und es entsteht schwingungsangeregtes HD (Punkt 3, rechts). Für die indirekte Trajektorie (Vorwärtsstreuung) sind die drei Atome zunächst L-förmig angeordnet ( $\gamma = 30\text{--}60^\circ$ ). Wenn das H-Atom sich dem  $D_2$ -Molekül nähert, ändert sich der Winkel  $\gamma$  stark. Diese Ablenkung wird im Wesentlichen durch die große Barriere für eine Anlagerung bei  $\gamma \approx 90^\circ$  (siehe untere Konturzeichnung) verursacht. Während dieser Annäherung wird die  $D_2$ -Bindung länger. Bei minimalem  $R$  ist die Topologie der Potentialfläche durch zwei tiefe Täler im Bereich kollinearer Anordnung gekennzeichnet. Die roten Punkte 2–4 im unteren Diagramm deuten auf eine einige Femtosekunden dauernde Bewegung um diese Minima herum hin. Obwohl dieses Bild nur qualitativ korrekt ist, da die Breite und die Tiefe der Täler kontinuierlich durch die sich ändernde  $D_2$ -Bindungslänge moduliert werden, zeigt es dennoch anschaulich die unseren Beobachtungen zugrunde liegenden prinzipiellen Eigenschaften der Potentialfläche. Das Vorliegen von relativ langlebigen Trajektorien, die mit den beobachteten Eigenschaften der Vorwärtsstreuung einhergehen, sollte in einer rein quantenmechanischen Rechnung für dieses System zum Auftreten von quasibundenen Zuständen führen. Dadurch sollte es dann hoffentlich auch möglich sein, die quantitativen Unterschiede zwischen Experiment und QCT-Rechnung zu erklären. Resonanzphänomene liefern auf diese Weise detaillierte Informationen zum Verständnis dieser elementarsten aller chemischen Reaktionen.

### Experimentelles

A) Zustandsaufgelöste Messungen des differentiellen Wirkungsquerschnittes: Eine 1:9-Mischung aus HBr und  $D_2$  wird bei einem Staudruck von 330 Torr durch ein gepulstes Magnetventil in eine Hochvakuumkammer expandiert. Die Photolyse von HBr erfolgt bei 212.8 nm unter Verwendung der fünften Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers. Die Photodissoziation dieses Moleküls führt zu zwei Gruppen von „heißen“ H-Atomen mit jeweils eigener Geschwindigkeitsverteilung. Zum Reaktionssignal tragen aber nur die H-Atome bei, die aus dem Photolysekanal stammen, der zur Bildung der schnelleren H-Atome führt. Das Reaktionsprodukt  $HD(v' = 3, j' = 0\text{--}7)$  wird 15 ns später durch einen 2+1-Resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisations(REMPI)-Schritt über den elektro-nischen Übergang  $EF^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  ionisiert. Photolyse und Reaktion erfolgen in einem geschwindigkeitsempfindlichen Flugzeit-Massenspektrometer (Wiley-McLaren). Zustandsaufgelöste differentielle Wirkungsquerschnitte (zentraler Stoß) können direkt aus einer Analyse der Flugzeitprofile abgeleitet werden. Wir haben an anderer Stelle<sup>[14]</sup> ausführlich über den experimentellen Aufbau sowie das Verfahren zur Ableitung differentieller Wirkungsquerschnitte (zentraler Stoß) aus den experimentellen Daten berichtet.

B) QCT-Rechnungen: Insgesamt 5 Millionen Trajektorien wurden unter Verwendung der BKMP2-Potentialfläche<sup>[24]</sup> bei einer relativen Translationsenergie von 1.64 eV berechnet. Der Startpunkt jeder Trajektorie ist bei einem Abstand von 5 Å. Die numerische Integration erfolgte in Inkrementen von  $5.0 \times 10^{-17}$  s unter Verwendung von Hamming's Vorhersage-Korrektur-Methode vierter Ordnung. Die Berechnung einer Trajektorie wurde beendet, sobald die Kollisionspartner wieder 5 Å voneinander entfernt waren. Eine asymptotische Produktanalyse wurde für diesen Punkt durchgeführt. Die Erhaltung der Energie im Rahmen von 1:10<sup>5</sup> und die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses im Rahmen von 1:10<sup>6</sup> wurde für jede Trajektorie während der gesamten Rechnung erzwungen. Für Stoßparameter größer 1.39 Å wurden keine Reaktionstrajektorien gefunden. Produktquantisierung erfolgte durch Gleichsetzung der inneren Energie des Reaktionsproduktes HD mit der vollen Dunham-Entwicklung von Rotationsschwingungsniveaus und anschließendes Runden auf die nächstliegende ganze Zahl.<sup>[25]</sup> Die experimentelle Rotationsverteilung für

$D_2$  ( $T=300$  K) wurde simuliert durch gewichtete Beiträge der ersten neun Rotationsniveaus dieses Moleküls. Differentielle Wirkungsquerschnitte, Reaktionswahrscheinlichkeiten und andere Reaktionseigenschaften wurden mit einer Serie von Legendre-Polynomen beschrieben, um die Rechenergebnisse in Form von mathematischen Funktionen repräsentieren zu können.<sup>[25, 26]</sup>

Eingegangen am 31. März 2000 [Z14928]

- [1] a) D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2232; b) G. C. Schatz, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 964.
- [2] R. D. Levine, S.-F. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 557.
- [3] a) H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **1935**, *47*, 747; b) N. Bohr, *Nature* **1936**, *137*, 344.
- [4] a) E. Baranger, E. Gerjouy, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 1182; b) G. J. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *10*, 104.
- [5] G. C. Schatz, A. Kuppermann, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1266.
- [6] a) J. C. Nieh, J. J. Valentini, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 519; b) J. C. Nieh, J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1083.
- [7] a) M. Mladenovic, M. Zhao, D. G. Truhlar, D. W. Schwenke, Y. Sun, D. J. Kouri, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *146*, 358; b) J. Z. H. Zhang, W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 465; c) D. E. Manolopoulos, R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 123; d) J. Z. H. Zhang, W. H. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 130; e) M. Zhao, M. Mladenovic, D. G. Truhlar, D. W. Schwenke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 852; f) J. M. Launay, M. LeDourneuf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 178.
- [8] D. A. V. Kliner, D. E. Adelman, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1069.
- [9] R. E. Continetti, J. Z. H. Zhang, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5356.
- [10] W. H. Miller, J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 12.
- [11] a) L. Schnieder, K. Seekamp-Rahn, E. Wrede, K. H. Welge, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6175; b) E. Wrede, L. Schnieder, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, B. Martínez-Haya, V. J. Herrero, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9971.
- [12] L. Schnieder, K. Seekamp-Rahn, J. Borkowski, E. Wrede, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Bañares, M. J. D'Mello, V. J. Herrero, V. Sáez Rábano, R. E. Wyatt, *Science* **1995**, *269*, 207.
- [13] a) F. Fernández-Alonso, B. D. Bean, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1035; b) F. Fernández-Alonso, B. D. Bean, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2490.
- [14] F. Fernández-Alonso, B. D. Bean, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1022.
- [15] H. Xu, N. E. Shafer-Ray, F. Merkt, D. J. Hughes, M. Springer, R. P. Tuckett, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5157.
- [16] A. Kuppermann, Y. S. M. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *241*, 229.
- [17] E. Wrede, L. Schnieder, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 786.
- [18] B. K. Kendrick, L. Jayasinghe, S. Moser, M. Auzinsh, N. Shafer-Ray, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4325.
- [19] J. F. Castillo, L. Bañares, F. J. Aoiz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] B. D. Bean, F. Fernández-Alonso, R. N. Zare, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [21] a) F. J. Aoiz, V. J. Herrero, V. S. Rábano, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7767; b) F. J. Aoiz, V. J. Herrero, V. S. Rábano, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7423.
- [22] J. G. Muga, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 7.
- [23] a) L. Eisenbud, Dissertation, Princeton University (USA), **1948**; b) E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 145; c) F. T. Smith, *Phys. Rev.* **1960**, *118*, 349; d) J. W. Duff, D. G. Truhlar, *Chem. Phys.* **1974**, *4*, 1; e) P. Brumer, D. E. Fitz, D. Wardlaw, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 386; f) A. Kuppermann in *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations* (Hrsg.: D. G. Truhlar), Plenum, New York, **1981**, S. 375.
- [24] A. I. Boothroyd, W. J. Keogh, P. G. Martin, M. R. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7139.
- [25] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero in *Advances in Classical Trajectory Methods*, Vol. 3 (Hrsg.: W. L. Hase), JAI, New York, **1998**, S. 121.
- [26] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2483.

## Nachweis einer 2,3-Aminomutase im Blätterpilz *Cortinarius violaceus*\*\*

Peter Spitteler, Matthias Rüth, Franz von Nussbaum und Wolfgang Steglich\*

Vor kurzem konnten wir aus dem Violetten Schleierling (*Cortinarius violaceus*) (*R*)-3,4-Dihydroxy- $\beta$ -phenylalanin ((*R*)- $\beta$ -Dopa) (*R*)-**3** isolieren.<sup>[1]</sup> Im Pilz liegt (*R*)-**3** als Eisen-(iii)-Catechol-Komplex vor, der für die blauviolette Farbe der Fruchtkörper verantwortlich ist.

Im Folgenden berichten wir über Untersuchungen zur Biosynthese der neuen  $\beta$ -Aminosäure. Dazu verimpften wir im Wald verschiedene Vorstufen an junge Fruchtkörper von *C. violaceus*, die nach 5–7 Tagen geerntet und aufgearbeitet wurden. In allen Fällen zeigten die Pilze ein normales Wachstum und erreichten etwa das doppelte ihrer ursprünglichen Größe. Nach Extraktion der Pilze mit Methanol wurden die Aminosäuren durch Ionenaustausch-Chromatographie isoliert und nach Trimethylsilylierung mittels GC/MS untersucht. Bei <sup>13</sup>C-markierten Vorstufen wurde der Einbau NMR-spektroskopisch bestimmt.

Nach Gabe von *rac*-3-Fluortyrosin konnten wir so die Bildung von 5-Fluor- $\beta$ -Dopa neben Spuren von 3-Fluor- $\beta$ -tyrosin nachweisen (Tabelle 1, Nr. 1).<sup>[2]</sup> Daraus folgt, dass Tyrosin **1** die biosynthetische Vorstufe von  $\beta$ -Dopa **3** ist. Dies wird durch den erfolgreichen Einbau von *rac*-[3'-<sup>13</sup>C]Tyrosin in  $\beta$ -Dopa bestätigt (Tabelle 1, Nr. 2). Dagegen konnte sowohl bei Verfütterung von *rac*-6-Fluor-Dopa als auch von *rac*-[3'-<sup>13</sup>C]Dopa kein markiertes  $\beta$ -Dopa nachgewiesen werden (Tabelle 1, Nr. 3 und 4). Daraus schließen wir, dass die Biosynthese über  $\beta$ -Tyrosin **2** verläuft, welches anschließend zu  $\beta$ -Dopa **3** hydroxyliert wird. Diese Vermutung konnte durch ein erfolgreiches Verimpfungsexperiment mit *rac*-3-Fluor- $\beta$ -tyrosin bestätigt werden (Tabelle 1, Nr. 5). Außerdem wurde  $\beta$ -Tyrosin nach Derivatisierung mittels GC/MS in Spuren in den Fruchtkörpern nachgewiesen.

(*S*)- $\beta$ -Tyrosin ist ein Bestandteil der Edein-Antibiotika aus *Bacillus brevis*. Seine Biosynthese verläuft hier über 4-Hydroxyzimtsäure,<sup>[3]</sup> wobei aus L-Tyrosin zuerst NH<sub>3</sub> eliminiert und die Aminogruppe dann in  $\beta$ -Position durch eine Lyase erneut eingeführt wird. Im Unterschied dazu konnten wir bei *C. violaceus* keinen Einbau von 3-Fluor-4-hydroxyzimtsäure in  $\beta$ -Dopa nachweisen (Tabelle 1, Nr. 6). Um eine Eliminierungs-Additions-Sequenz sicher auszuschließen, verfütterten wir 3-Fluor-[<sup>15</sup>N]tyrosin an *C. violaceus*. Der erfolgreiche Einbau dieser Verbindung in (*R*)- $\beta$ -Dopa lehrt, dass die Verschiebung der Aminogruppe unter Erhaltung des Stickstoffs erfolgt (Tabelle 1, Nr. 7). Damit ergibt sich für die Biosynthese von (*R*)- $\beta$ -Dopa in *C. violaceus* die im Schema 1 gezeigte Sequenz.

[\*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. P. Spitteler, Dipl.-Chem. M. Rüth, Dr. F. von Nussbaum  
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität  
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-7756  
E-mail: wos@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 369) gefördert.