

Untersuchung der HBr-Ionisierung auf molekularer Ebene

Andreas F. Voegele und Klaus R. Liedl*

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Femtochemie ·
Halogenwasserstoffe · Protonentransport ·
Wasserstoffbrücken

Aufgrund einer Vielzahl technischer und methodischer Innovationen konnte in den letzten Jahren ein besseres Verständnis für zahlreiche Vorgänge in der Natur entwickelt werden. In der Chemie etwa ist es unverzichtbar, Einblicke in chemische Prozesse auf atomarer Ebene zu erlangen. Eine der fundamentalen Theorien in der Chemie ist das Brønsted-Konzept, das die Ionisierung von Säuremolekülen in wässriger Lösung beschreibt. Sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker beschäftigen sich mit diesem Vorgang schon seit langem, und trotzdem sind noch immer etliche Fragen zum Mechanismus offen. Auf der makroskopischen Ebene ist der Prozess des Auflösens einer Säure in wässriger Lösung vielfach beschrieben, was sich in einer Fülle an tabellierten thermodynamischen Daten widerspiegelt. Auf molekularer Ebene allerdings waren die elementaren Schritte des Lösevorgangs bis vor kurzem nur mit computerchemischen Methoden zugänglich.

In einer neueren Studie konnten Castleman et al.^[1] eindrucksvoll zeigen, wie der Prozess der HBr-Ionisierung auf molekularer Ebene abläuft. Methodisch bedienten sie sich dabei modernster Clustertechniken und Femtosekunden-Laserspektroskopie. Aus ihren Experimenten schlossen sie, dass HBr in Wasserclustern, die aus fünf H₂O-Molekülen

bestehen, vollständig gelöst und ionisiert vorliegt, wobei sich ein Supermolekül der formalen Konstitution H⁺(H₂O)₅Br[−] bildet. In kleineren Clustern mit beispielsweise vier Wassermolekülen fanden sie, dass im Grundzustand der größte Teil molekular als HBr(H₂O)₄, und nicht als Ionenpaar vorliegt. Allerdings kann durch photoinduzierte elektronische Anregung genug Energie bereitgestellt werden, damit es zur Bildung des gelösten H⁺(H₂O)₄Br[−]-Ionenpaars kommt.

Mit Ab-initio-Rechnungen (Hartree-Fock- und Møller-Plesset-Theorie) untersuchten Castleman et al. den Effekt der H₂O-Komplexierung auf das Ionisierungspotential (IP). Das HBr·H₂O-Hydrat hat demzufolge ein geringeres IP als reiner Bromwasserstoff. Außerdem ergaben die Rechnungen, dass das IP durch die Neuordnung des H₂O-Moleküls im ionisierten HBr·H₂O⁺-Komplex zum protonenumgelagerten Br·H₃O⁺-Komplex noch weiter sinkt. Auf größere Cluster umgelegt lässt sich dieses Resultat so auffassen, dass innerhalb des Komplexes die beiden Ionen durch ein Wassermolekül getrennt vorliegen. Dieser Komplex kann durch einen wasserkatalysierten Protonentransfer erzeugt werden, ein Mechanismus, der schon in vorhergehenden theoretischen Studien vorausgesagt wurde.^[2,3]

Conley und Tao untersuchten HBr-Wasser-Cluster mithilfe von Hybrid-dichtefunktionalrechnungen (B3LYP-Funktional und erweiterte Basissätze).^[2] Sie konnten zeigen, dass in Wasserclustern der Konstitution HBr(H₂O)₃ der nichtionische oder molekulare gegenüber dem Ionenpaarcluster um

−2.1 kcal mol^{−1} bevorzugt ist. In Clustern der Konstitution HBr(H₂O)₄ dagegen ist die Ionenpaarform H⁺(H₂O)₄Br[−] gegenüber der neutralen Form um −5.3 kcal mol^{−1} begünstigt.^[2] Die beiden Ionen Br[−] und H₃O⁺ sind innerhalb des Komplexes durch Wassermoleküle getrennt, wobei eine diamantförmige Struktur resultiert (Abbildung 1). Die Trennung der Ionen durch ein Wassermolekül ist in Einklang mit den Ergebnissen von Castleman et al.^[1] Die Entstehung eines solchen Komplexes ist auf einen wasserunterstützten Protonentransfer zurückzuführen, wobei ein dem HBr benachbartes H₂O-Molekül wie ein „Protonenleiter“ wirkt, der ein Proton vom HBr-Molekül aufnimmt und eines seiner eigenen Protonen auf das nächste Wassermolekül überträgt, wodurch sich ein H₃O⁺-Ion bildet.

Obwohl sich die Zahlen der Wassermoleküle aus dem Experiment (*n* = 5)

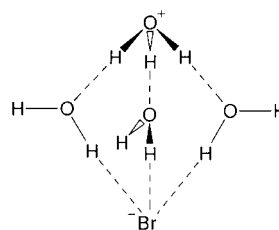


Abbildung 1. Stabilste Struktur eines HBr-Hydrat-Clusters mit vier Wassermolekülen. Die Struktur des Supermoleküls ähnelt einer Krone. Castleman et al.^[1] folgerten aus ihren Experimenten, dass ein HBr-Hydrat-Cluster durch Substitution eines Wassermoleküls nach einem Mechanismus (H₂O)_n + HBr → (H₂O)_{n−1}·HBr + H₂O gebildet wird, gefolgt von einem wasserunterstützten Protonentransfer unter Bildung des H₃O⁺(H₂O)_{n−2}Br[−]-Komplexes. Wiedergabe nach Gertner et al.^[3] und Conley und Tao.^[2]

* Prof. Dr. K. R. Liedl, Dr. A. F. Voegele
Institut für Allgemeine, Anorganische und
Theoretische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-5144
E-mail: klaus.liedl@uibk.ac.at

und der Theorie ($n=4$) unterscheiden, kann von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden, zumal in den Experimenten eine genaue Temperaturbestimmung nahezu unmöglich ist.^[4] Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse für 0 K berechnet wurden. Die rechnerischen Resultate von Conley und Tao^[2] wurden von Gertner et al.^[3] bestätigt, die außerdem zeigten, dass bei 180 K die getrennten Spezies HBr und $(\text{H}_2\text{O})_4$ etwas stabiler sind als der Cluster $\text{HBr}(\text{H}_2\text{O})_4$. Aus allen bekannten berechneten und experimentellen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass geringe Temperaturfluktuationen einen enormen Einfluss auf das physikalisch-chemische Verhalten solcher Cluster haben. In Anbetracht der nur geringen Energieunterschiede zwischen den unterschiedlichen Clustern belegen die theoretischen Studien, dass kleine Temperaturänderungen das Vorkommen bestimmter Cluster gravierend beeinflussen.

Zur Untersuchung von Solvations- und Ionisierungsprozessen bieten sich Halogenwasserstoffe in mehrfacher Hinsicht als Modellsysteme an. Zum einen sind sie in Wasser gut löslich, und zumindest HCl, HBr und HI sind starke, leicht ionisierbare Säuren. Zum anderen sind Halogenwasserstoffe wegen ihrer Zweiatomigkeit die einfachsten Modelle einer Brønsted-Säure. Die ideale Handhabbarkeit dieser Moleküle und die meist eindeutige Interpretierbarkeit spektroskopischer Daten ist mit

ein Grund, warum Halogenwasserstoffe besonders gut charakterisiert sind.

Von besonderem Interesse sind die Ionisierungsvorgänge von HBr und HCl in der Atmosphärenchemie, da beide wichtige Reservoirverbindungen für Halogene in der Stratosphäre sind. Während die Gasphasenreaktionen von HCl und HBr eine untergeordnete Bedeutung in der Stratosphäre haben, spielen heterogene Reaktionen in polaren Stratosphärenwolken (PSWs) eine wichtige Rolle, da solche Reaktionen die Reservoirverbindungen in reaktive Halogene überführen. PSWs bilden sich bei Temperaturen unterhalb von ca. 200 K in einer Höhe von 12 bis 25 km, Bedingungen, die vor allem in der Stratosphäre über der Antarktis auftreten. Teilchen innerhalb der PSW beschleunigen als Katalysatoren die Umwandlung inaktiver Reservoirverbindungen in ihre reaktiven Formen. Letztlich entstehen durch diesen Prozess Halogenatome oder halogenhaltige Radikale, die den Ozonabbau in der Stratosphäre verursachen.^[5] Um die heterogenen Prozesse in einer PSW zu verstehen, ist es wichtig, die molekularen Vorgänge nach Adsorption von HX aufzuklären.

In erster Näherung können PSWs in zwei große Gruppen unterteilt werden, bezeichnet als Typ I und Typ II. Während die Typ-I-PSWs aus einem Gemisch unterschiedlicher Substanzen bestehen, werden die Typ-II-PSWs ausschließlich aus Wassereis gebildet.^[6] Es

existiert eine Reihe von experimentellen^[7–12] und computerchemischen^[13–16] Studien zur Reaktion und Wechselwirkung von HCl und HBr mit unterschiedlichen Typ-II-PSW-Modellen. Hudson et al.^[11] untersuchten z. B. die $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$ -Hydrat-Bildung in dünnen Eisschichten mit FTIR und wiesen dabei Hydrate der formalen Zusammensetzung $\approx 3.6:1$ nach. Dieses Ergebnis wurde dahingehend interpretiert, dass die HBr-Hydrate hauptsächlich als Mischung von Tri- und Tetrahydraten vorliegen. Außerdem konnten sie die Bildung von H_3O^+ nachweisen. Bei Untersuchungen von Eiskristall-HCl-Wechselwirkungen beobachteten Graham und Roberts^[9] neben einigen anderen Hydraten ein Hexahydrat an der Kristalloberfläche ($\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sowie eine ionische Form in der Bulkphase. Devlin et al.^[12] untersuchten mit FTIR die Adsorption und Solvation von HCl auf Eiskristallen und analysierten ferner die einzelnen Stufen der HCl-Ionisierung mit Monte-Carlo-Simulationen und Ab-initio-Rechnungen (Møller-Plesset) (Abbildung 2). Wahrscheinlich adsorbiert das HCl-Molekül im ersten Schritt annähernd senkrecht zur Eisoberfläche, wobei das HCl-Wasserstoffatom auf ein Sauerstoffatom der Eisoberfläche zeigt und eine erste Wasserstoffbrücke gebildet wird. In einem nächsten Schritt bindet ein frei bewegliches Wasserstoffatom der Eisoberfläche unter Bildung einer zweiten Wasserstoffbrücke das HCl-Chloratom. Der dritte Schritt um-

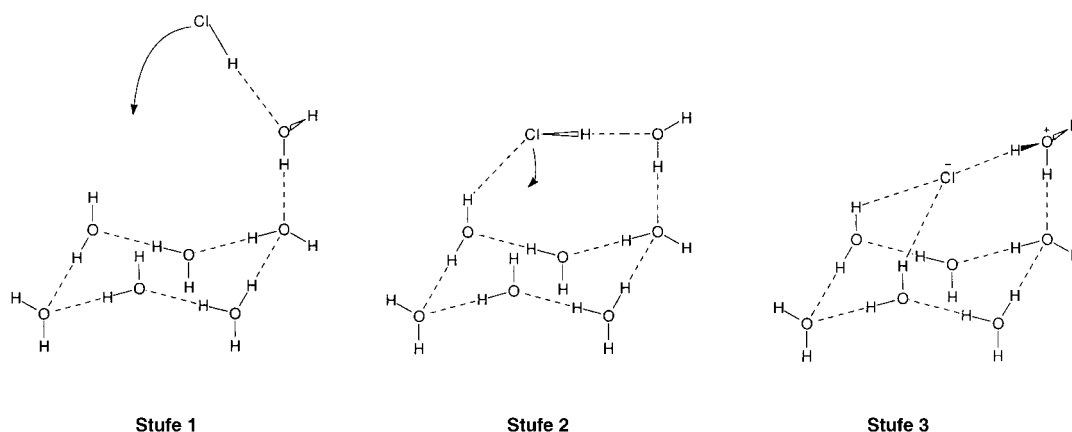


Abbildung 2. Einzelschritte der HCl-Ionisierung auf Eis. Im ersten Schritt bildet sich eine Wasserstoffbrücke zwischen HCl und einem freien Sauerstoffatom der Eisoberfläche. Im darauf folgenden Schritt kommt es zur Bildung einer zweiten Wasserstoffbrücke mit einem frei beweglichen Wasserstoffatom. Der letzte Schritt, die Bildung einer weiteren Wasserstoffbrücke, geht mit einem Protonentransfer einher. Dieses Proton kann als delokalisiert betrachtet werden, d. h., es bewegt sich nach einem wasserunterstützten Protonentransfermechanismus entlang der Wasserstoffbrücke durch das Wasser. Wiedergabe nach Leutwyler^[18] und Devlin et al.^[12]

fasst die Bildung einer dritten Wasserstoffbrücke, einhergehend mit einer Deprotonierung von HCl. Das nun delokalisierte Proton kann frei in das Eis diffundieren. Dieser experimentelle Befund ist in Übereinstimmung mit einer theoretischen Studie von Svanberg et al.,^[17] die mit einer kombinierten quantenmechanischen / molekülmechanischen Methode vorhersagen konnten, dass an der HCl-Ionisierung insgesamt drei Wasserstoffbrücken zwischen Eis und HCl beteiligt sein müssen. Des Weiteren wurde die experimentell nachgewiesene Protonendelokalisierung erneut mit einem wasserunterstützten Protonentransfermechanismus erklärt.^[17]

Studien wie die von Castleman et al.^[1] oder Devlin et al.^[12] lassen erkennen, dass die chemische Forschung eine neue Entwicklungsstufe erreicht hat, denn dank besserer Geräteauflösungen beschränken sich viele Experimente nicht länger auf die makroskopische Ebene, sondern dringen in den molekularen Bereich vor. Moderne Clustertechniken und leistungsstarke Verfahren wie die Femtosekundspektroskopie sind mittlerweile soweit entwickelt, dass damit molekulare Strukturen und Orientierungen untersucht werden können, und teilweise ist man sogar bis zur Charakterisierung von Übergangszuständen gelangt.^[19–21] Vor wenigen Jahren waren diese Bereiche praktisch ausschließlich mit computerchemischen Methoden zugänglich. Demgemäß ist es heute nicht mehr nur den Theoretikern vorbehalten, auf molekularer Ebene zu forschen, auch die Experimentatoren sind in diesen Bereich vorgestoßen. Durch gewissenhafte Kombination von Theorie und Experiment ist es nun auch möglich, detaillierte mikroskopische Einblicke zu erhalten, die, wie schon in einigen Studien eindrucksvoll gezeigt werden konnte, informativer sind als Theorie oder Experiment allein.^[1,12,22] Auch auf Seiten der computerunterstützten Chemie sind rasante Entwicklungen zu beobachten, sowohl hinsichtlich neuer Verfahren als auch einer kontinuierlichen Verbesserung der Rechenleistung, sodass die Computerche-

mie zunehmend in makroskopische Bereiche vordringt. So gelingt mit korrelierten Ab-initio-Verfahren die Untersuchung ausgedehnter Cluster an der Grenze zur Bulkphase.^[23] Quantenmechanische Ab-initio-Moleküldynamik-Verfahren gekoppelt mit Pfadintegralmethoden ermöglichen es, Eigenschaften der Bulkphase, z. B. Protonentransfer, zu untersuchen.^[24–28] In einer neuen Studie von Matsumoto et al.^[29] zur Keimbildung von Eis während des Gefriervorgangs von Wasser wurde mithilfe klassischer Moleküldynamik-Simulation demonstriert, wie makroskopische Eigenschaften mit einfachen theoretischen Methoden untersucht werden können.

Obwohl eine detaillierte theoretische und experimentelle Beschreibung der meisten chemischen Prozesse noch eine lange Wegstrecke erfordert, haben uns die Entwicklungen der letzten Zeit eines deutlich aufgezeigt: dass nicht nur die molekulare Ebene durch kluge und sorgfältige Kombination moderner experimenteller Techniken mit leistungsstarken computerchemischen Methoden zugänglich ist, sondern zusehends auch Kombinationen von experimentellen und theoretischen Ansätzen für Untersuchungen auf der makroskopischen Ebene zum Erfolg führen.

- [1] S. M. Hurley, T. E. Dermota, D. P. Hudsky, A. W. Castleman, Jr., *Science* **2002**, 298, 202–204.
- [2] C. Conley, F.-M. Tao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 301, 29–36.
- [3] B. J. Gertner, G. H. Peslherbe, J. T. Hynes, *Isr. J. Chem.* **1999**, 39, 273–281.
- [4] S. M. Hurley, persönliche Mitteilung, **2003**; Bei den experimentellen Bedingungen, wie sie in Lit. [1] herrschen, ist es unmöglich, den Temperaturbereich des Molekülstrahls genau zu bestimmen. Einer Abschätzung zufolge sollte die Rotationstemperatur des Strahls einige Kelvin und die Translationsenergie nahezu 0 K betragen. Die Schwingungstemperatur beträgt schätzungsweise 100–200 K.
- [5] M. J. Molina, T.-L. Tso, L. T. Molina, F. C.-Y. Wang, *Science* **1987**, 238, 1253–1257.
- [6] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Chemistry of the Upper and Lower*

Atmosphere, Academic Press, San Diego, **2000**.

- [7] D. R. Hanson, A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9441–9446.
- [8] A. B. Horn, M. A. Chesters, M. R. S. McCoustra, J. R. Sodeau, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 1077–1078.
- [9] J. D. Graham, J. T. Roberts, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5974–5983.
- [10] B. Fluckinger, L. Chaix, M. J. Rossi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11739–11750.
- [11] P. K. Hudson, K. L. Foster, M. A. Tolbert, S. M. George, S. R. Carlo, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 694–702.
- [12] J. P. Devlin, N. Uras, J. Sadlej, V. Buch, *Nature* **2002**, 417, 269–271.
- [13] B. J. Gertner, J. T. Hynes, *Science* **1996**, 271, 1563–1566.
- [14] R. Bianco, B. J. Gertner, J. T. Hynes, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, 102, 518–526.
- [15] B. J. Gertner, J. T. Hynes, *Faraday Discuss.* **1998**, 110, 301–322.
- [16] Y. A. Mantz, F. M. Geiger, L. T. Molina, M. J. Molina, B. L. Trout, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7037–7046.
- [17] M. Svanberg, J. B. C. Petterson, K. Bolton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5787–5798.
- [18] S. Leutwyler, *Nature* **2002**, 417, 230–231.
- [19] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, 271, 929–933.
- [20] A. H. Zewail, *Angew. Chem.* **2000** 112, 2688–2738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2586–2631.
- [21] J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3680–3692.
- [22] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science* **1997**, 275, 814–817.
- [23] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1808–1827.
- [24] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. K. Klein, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5579–5588.
- [25] D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4077–4082.
- [26] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601–604.
- [27] M. Benoit, D. Marx, M. Parrinello, *Nature* **1998**, 392, 258–261.
- [28] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science* **2001**, 291, 2121–2124.
- [29] M. Matsumoto, S. Saito, I. Ohmine, *Nature* **2002**, 416, 409–413.