

Den Mechanismen chemischer Reaktionen auf der Spur

Chemie-Nobelpreis für die Aufklärung elementarer Vorgänge im Molekül

Was eine chemische Reaktion ist, meint jeder von uns zu wissen: Zwei Moleküle stoßen zusammen, „reagieren“ miteinander, wobei sich neue Moleküle bilden können. Wie dies aber im einzelnen abläuft, ist bis heute noch nicht endgültig aufgeklärt. Schon ein einfaches Molekül aus drei Atomen mit wenigen Elektronen kann eine Vielzahl von Quantenzuständen der Elektronenhülle annehmen. Zu jedem dieser Elektronenzustände kann es 50 bis 100 aufgefächerte Möglichkeiten der Schwingungen der Atome gegeneinander zulassen, und dabei dreht es sich in jedem dieser schwingungselektronischen Zustände noch um seine eigene Achse. Auch die Leiter der Drehzustände kann über 50 Sprossen haben. Die Energiebereiche für Elektronenbahnen, Kernschwingungen und Drehungen des Moleküls unterscheiden sich jeweils um mehrere Größenordnungen voneinander. Alle drei Bewegungsformen aber sind oft gekoppelt, und beeinflussen gleichermaßen das mögliche reaktive Verhalten eines Moleküls.

Die Schrödingergleichung als die mathematische Formel zur Beschreibung des ungestörten Verhaltens eines einfachen Moleküls kann heute, auf den besten und schnellsten Computern gerechnet, nur Lösungen liefern, die die jeweils ersten Sprossen der Niveaulleiter von Zuständen befriedigend genau annähern. Um aber eine chemische Reaktion zu verstehen, also eine katastrophenartige Störung der stabilen Moleküle, muß man quantitativ alle Einzelschritte aufklären, über die sich das Molekül ändert. Ein Ziel der Naturforscher ist die Unterteilung der komplexen Mechanismen in Elementarreaktionen, die man dann Schritt für Schritt einzeln besser zu verstehen hofft.

Traditionell benutzte man in der Theorie als Modellsysteme die Reaktionen von Molekülen in Gasen. Diese sind für die Aufklärung der Elementarreaktio-

nen aber noch ungeeignet. Hier bewegen sich sehr viele Moleküle unter zufälligen Stößen in einem Volumen.

Was man braucht, sind möglichst „einzelne“ Moleküle in genau festgelegten Quantenzuständen! Das wissenschaftliche Werk der Physikochemiker D. R. Hirschbach und Y. T. Lee (USA) und J. C. Polanyi (Kanada), das 1986 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde, ist auf die Lösung dieser Aufgabe gerichtet. Mit ihren jeweiligen Arbeitsgruppen konnten sie die lange bekannte Methode der Molekularstrahlerzeugung so kultivieren, daß Molekularstrahlen ein universelles Mittel zum Nachweis diffizilster Reaktionsschritte geworden sind.

Läßt man gasförmige Moleküle mit Überschallgeschwindigkeit aus einem Vorratsgefäß durch eine Düse in eine Vakuumkammer ausströmen, so kühlen sich die Moleküle schlagartig ab (Temperaturen unter 4 Kelvin sind leicht erreichbar) und bilden einen Strahl, in dem es nahezu keine Stöße mehr unter den Teilchen gibt. Nun kann man zwei Strahlen verschiedener Molekülsorten aufeinander treffen lassen oder Molekularstrahlen mit Laserlicht kreuzen oder beides kombinieren. Durch Einsatz von Lasern sehr verschiedener Wellenlänge kann man die Moleküle schon vor der Reaktion anregen. Mit Mikrowellen kann man einzelne Rotationszustände beeinflussen. Das infrarote Licht absorbiert die Schwingungsfreiheitsgrade des Kerngerüsts, und bei ultraviolettem Licht regt man die Elektronenhülle selektiv an.

Damit ist ein breites Methodenarsenal vorhanden, um Moleküle vor einer Reaktion in genau festgelegte Zustände zu versetzen. Treffen sich nun zwei Moleküle aus beiden Strahlen, so wird bei einer Reaktion Energie verbraucht oder freigesetzt. Deshalb genügen die Reaktionsprodukte nicht entsprechenden Impulserhaltungssätzen wie diejenigen Moleküle, die sich nur

elastisch stoßen. Aus den Geschwindigkeiten, Richtungen und Massen der Produkte kann man Schlüsse ziehen über notwendige Reaktionsenergien und Wirkungsquerschnitte. Der Versuchsaufbau erinnert hier deutlich an Experimente in der Elementarteilchenphysik.

Auch den konkreten Quantenzustand einzelner Reaktionsprodukte kann man abtasten. Dies ist besonders interessant, weil sich kurz nach einer Reaktion die Produkte im allgemeinen in hochangeregten Zuständen befinden, in denen noch viel Energie gespeichert sein kann. Hier hat Professor J. C. Polanyi wesentliche Ergebnisse erzielt. Seine Messungen tasten sich weit an den sogenannten Übergangszustand bei einer chemischen Reaktion heran und gewähren so Einblicke in den Energiehaushalt der untersuchten Reaktion. Die „Rückrechnung“ einer Vielzahl gemessener Eigenschaften der Produkte auf interessante Zwischenstufen bei der Reaktion ist nach wie vor eine herausfordernde Aufgabe für Theoretiker aus Chemie, Physik und Mathematik.

Wir sind heute Zeugen eines stürmischen Angriffes der Wissenschaft auf das eigentliche Reaktionsereignis, von dem der Chemiker bisher nur das „Vorher-Nachher“ untersuchte. Aber erst Einblicke in das „Zwischendurch“ erlauben ein echtes quantitatives Verständnis. Der Erkenntnisfortschritt kommt dabei sowohl aus tiefgründigen physikalisch-mathematischen Theorien als auch aus einer hochleistungsfähigen Computertechnik sowie aus immer höher aufgelösten, immer spitzfindigeren Experimenten.

Professor Yuan Tseh Lee schätzt ein, daß es durch das Zusammenspiel dieser drei Richtungen der Arbeit noch in den verbleibenden Jahren dieses Jahrhunderts gelingen wird, die Brücke fertigzubauen, die die Kluft zwischen den Grundgesetzen der Mechanik und der realen Welt der Chemie überwindet.

Dr. WOLFGANG QUAPP