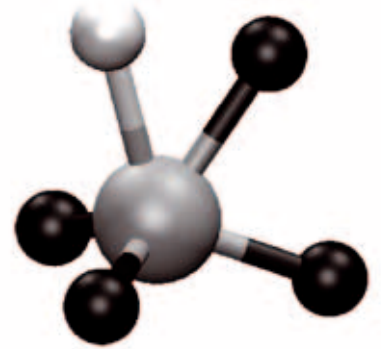


Dem Geheimnis einer „Supersäure“ auf der Spur

Moleküle haben in der Regel eine definierte Struktur. Beim protonierten Methanmolekül CH_5^+ , einer so genannten Supersäure, war dies jahrzehntelang umstritten, es schien fast, dass dieses Molekül möglicherweise gar keine Struktur hat. Forscher der Ruhr-Universität Bochum fanden u. a. mit Hilfe von aufwändigen Simulationen auf dem Höchstleistungsrechner des Leibniz-Rechenzentrums heraus, wie das Infrarotspektrum des Moleküls von ultraschnellen Prozessen im sub-Picosekundenbereich geprägt wird.



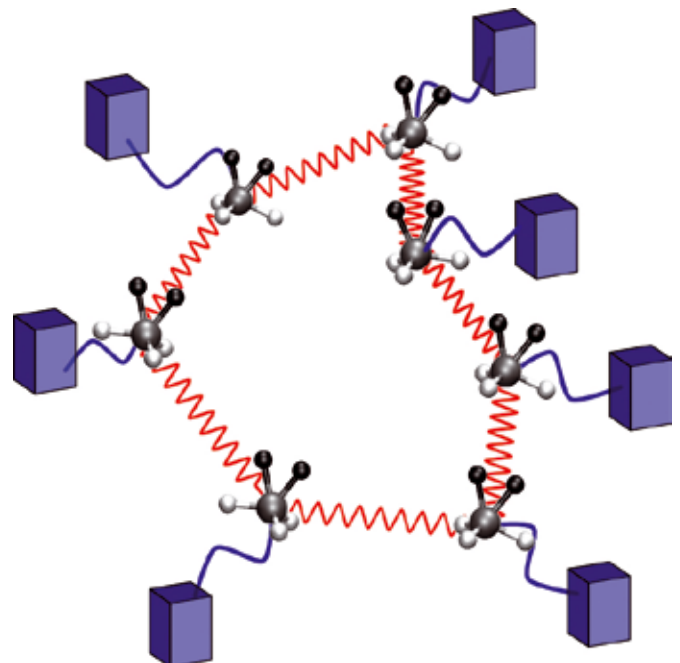
VON ALEXANDER WITT, SERGEI D. IVANOV UND DOMINIK MARX

Abb. 1: Das CH_5^+ -Molekül mit Hervorhebung der „ H_2 -Einheit“ in Schwarz.

Moleküle und ihre Struktur

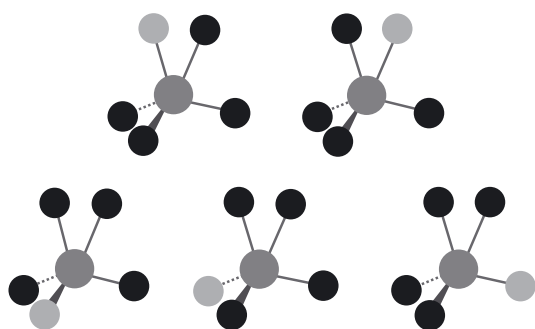
Die meisten Moleküle sind fast starr, und alle Atome, bzw. genauer ihre Atomkerne, „kennen“ ihre jeweilige Position im Molekül. Diese Positionen sowie die Verteilung von Elektronen auf chemische Bindungen können daher durch Anwendung elementarer Regeln (z. B. Lewis-Regeln, VSEPR-Modell) gut vorhergesagt werden. Basierend auf diesen Regeln lassen sich chemische Formeln, die sog. „Valenzstrukturen“, zeichnen, die im Wesentlichen die Gleichgewichtsstruktur der Moleküle widerspiegeln. Dies sei anhand von Methan (CH_4) kurz anschaulich verdeutlicht: Der Kohlenstoff ist in der Mitte eines Tetraeders zentriert, an dessen Ecken jeweils eines der vier Wasserstoffatome gefunden werden kann. Jedes Wasserstoffatom ist mit einem Valenzstrich, der für zwei gepaarte Elektronen steht, mit dem Kohlenstoffatom verbunden. Moleküle sind natürlich nicht völlig starr, sondern führen kleine Schwingungen um die Gleichgewichtsstruktur aus. Bei CH_4 sind die Auslenkungen weg von der Gleichgewichtsstruktur sehr gering. Damit ist diese rein statische Strukturbeschreibung eine extrem gute Näherung für die Molekülstruktur von CH_4 , und die Verwendung der einfachen „Valenzstrichstruktur“ ist ein hervorragendes Abbild der wahren Verhältnisse.

Abb. 2: Schematische Darstellung der Quantisierung von CH_5^+ im *ab initio* Pfadintegralformalismus. Jede Kopie des Systems (symbolisiert durch eine Strukturformel) kann jeweils auf einem Computerknoten (blaue Kästen) simuliert werden. Aufgrund der Art der Kopplung der Kopien (rote Zickzacklinien) parallelisiert dieser Algorithmus sehr effizient.



Dynamik der Atomkerne und damit der Molekülstruktur haben.

Was passiert nun, wenn man einen fünften H-Atomkern, also ein Proton H^+ , an den Kohlenstoff bindet und somit CH_5^+ (Abb. 1) bildet? Denkbar wäre, dass diese „Protonierung“, wie bei anderen Molekülen, nur einen geringen Einfluss hat. Bei CH_5^+ allerdings zeigt sie dramatische Effekte: Das Verhalten von CH_5^+ ist *völlig anders* als das von CH_4 ! Dies zu verstehen war die Motivation der im Folgenden dargestellten fundamentalen Untersuchungen.



Warum gerade CH_5^+ ?

CH_5^+ ist eine „Supersäure“ und wurde bereits in Regionen im Weltall nachgewiesen, in denen sich neue Sterne bilden. Obwohl bereits in den 1950er Jahren entdeckt, hat es bis zum heutigen Tage gedauert, bis man diesen kleinsten Vertreter der sog. Karbokationen oder nicht-klassischen Carbonium-Ionen im Wesentlichen verstanden hat. Der Grund dafür ist, dass eine Protonierung des Methans zu einem Molekül führt, das eine extrem flache Potentialfläche hat, auf der sich die Atomkerne bewegen. Daher sind große Abweichungen von der Gleichgewichtsstruktur leicht möglich – selbst bei sehr tiefen Temperaturen. Auf der Grundlage wohletablierter quantenchemischer Rechnungen spekulierten führende Wissenschaftler zu Beginn der 1990er Jahre sogar, dass CH_5^+ daher keine eigentliche Struktur haben sollte. Zudem war zu diesem Zeitpunkt das Infrarotspektrum, das heute wichtige Strukturinformationen liefern kann, noch unbekannt.

Klar ist, dass die herkömmlichen quantenchemischen Methoden bei der Strukturbeschreibung von CH_5^+ versagen und quantenmechanische Effekte auf die Kerndynamik explizit berücksich-

tigt werden müssen. Die in Abbildung 1 gezeigte Gleichgewichtsstruktur von CH_5^+ kann man sich aus zwei strukturellen Untereinheiten bestehend denken: aus einem CH_3 -Dreibein, das über drei übliche (zwei-Zentren zwei-Elektronen) Bindungen gebildet wird, und aus einer H_2 -Einheit, die an den Kohlenstoff mittels einer Elektronenmangelbindung (drei-Zentren zwei-Elektronen) gebunden ist (schwarze H-Atome in Abb. 1). Damit ist das C-Atom hier fünffach koordiniert (aber nicht fünfbindig!). Im CH_5^+ können nun aber alle Protonen aufgrund der flachen Potentialfläche leicht miteinander vertauscht werden. Dieser Effekt wird „Scrambling“ genannt, was die gleiche Bedeutung wie in „scrambled eggs“ (Rührei) hat, in denen alle Komponenten, hier also die fünf Protonen um das C-Atom, kräftig durchgemixt werden. Aus diesem Grund wird CH_5^+ auch als ein fluktuierendes oder fluxionales Molekül bezeichnet ([1–3] s. Literaturverzeichnis auf S. 69). Dieses Bild erhielt man Mitte der 1990er Jahre mit den ersten voll quantenmechanischen Simulationen dieses Systems, wobei auch gezeigt wurde, dass die fluktuierende Struktur selbst bei sehr tiefen Temperaturen erhalten bleibt [1, 2].

Deutlich komplizierter wird es, wenn man die Strukturfrage klären möchte für den Fall, dass ein oder mehrere H-Atome durch das schwere Isotop Deuterium (D) ersetzt werden. Die Infrarotspektren dieser sog. H/D-Isotopologe konnten erstmals mit einem komplexen Experiment am freien Elektronenlaser für Infrarotspektroskopie FELIX durch die Gruppe um Stephan Schlemmer gemessen werden [4]. Im Allgemeinen ist in der Theoretischen Chemie eine quantenmechanische Beschreibung der Elektronenstruktur Standard (z. B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie), jedoch nicht der Atomkerne.

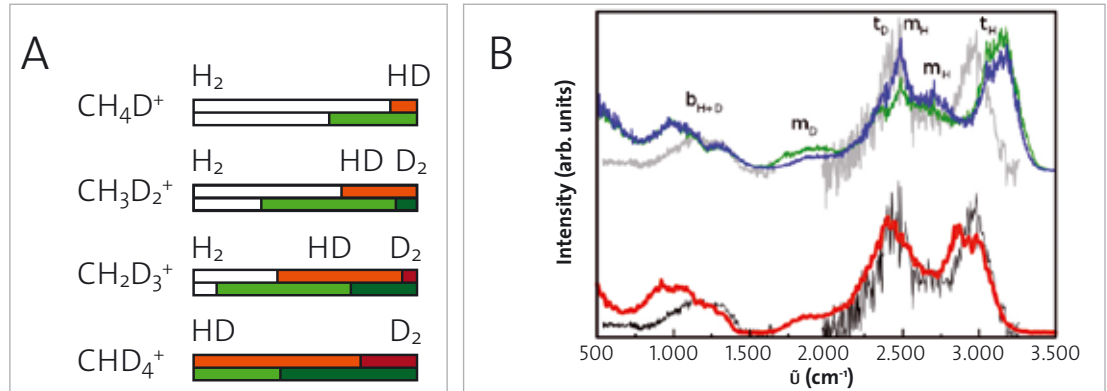
Die Lösung: so genannte ab initio Pfadintegrale

Wie ist es also möglich, sowohl die Quantennatur der Kerne als auch die Elektronenstruktur des Moleküls bei endlichen Temperaturen unter einen Hut zu bringen? Die Antwort darauf liefert die sog. ab initio Pfadintegralmethode [5]. Die Schrödingergleichung zur Beschreibung der Kerne direkt zu lösen (wie es üblicherweise für die Elektronen näherungsweise gemacht wird), ist zu aufwändig und schon für Systeme dieser Größe fast unmöglich. Der Pfadintegralformalismus basiert hingegen auf der Darstellung der quantenmechanischen Zustandssumme als („Wick-rotiertem“) Feynmansches Pfadintegral und liefert eine sehr elegante und effiziente Möglichkeit, Kernfreiheitsgrade quantenmechanisch zu beschreiben. Der Haken an dieser Methode ist jedoch, dass es der Formalismus

Abb. 3: Schema aller fünf Isotopomere des Isotopologs CHD_4^+ . Wasserstoff ist hellgrau dargestellt, Kohlenstoff dunkelgrau und Deuterium schwarz.

Abb. 4a: Wahrscheinlichkeit der Verteilung von Wasserstoff und Deuterium in der H₂-Einheit.

Abb. 4b: Infrarotspektren von CH₃D₂⁺. Schwarz/grau: Experiment, grün: klassische Kernbewegung, blau: klassische Kernbewegung mit quantenmechanischer Umgewichtung, rot: approximative Quantendynamik der Kerne.



nicht einfach ermöglicht, zeitabhängige Phänomene, wie man sie zur Berechnung von Infrarotspektren braucht, zu simulieren. Trotzdem sind statische Eigenschaften wie z. B. Bindungslängen und damit Strukturen im Sinne von statistischen Mittelwerten zugänglich.

Vereinfachend gesprochen wird in diesem Formalismus das quantenmechanische System durch ein höherdimensionales, aber klassisches System exakt (!) beschrieben. Dieses besteht aus leicht unterschiedlichen Kopien des Moleküls (auch „beads“, „replica“ oder „Trotter slices“ genannt), die untereinander mit einem Potential wechselwirken, dessen Stärke durch Temperatur, Masse der Atome und Anzahl der Kopien bestimmt wird. Dies ist rein schematisch in Abbildung 2 für CH₅⁺ dargestellt.

Ab initio Pfadintegralsimulationen eignen sich hervorragend für Supercomputer wie den HLRB II oder den SuperMUC des Leibniz-Rechenzentrums, da jede Kopie des Systems zunächst unabhängig von allen anderen berechnet werden kann. Da die Kommunikation gering ist, führt dies zu einer linearen Parallelisierung. Es kann aber nicht nur ein Knoten an einer Kopie arbeiten, sondern auch viele Knoten. Dies führt zu einer hocheffizienten hierarchischen Parallelisierungsstrategie, wie sie in dem von uns mitentwickelten Programmpaket CPMD (www.cpmc.org) realisiert ist. Somit führt dieser Algorithmus zu den effizientesten Methoden in der Theoretischen Chemie bezüglich seiner Recheneffizienz auf massiv parallelen Architekturen.

Deuterium macht den Unterschied!

Nach diesem nötigen Ausflug in die Methodik nun zurück zum Problem: Im CH₅⁺ können aufgrund des Scramblings alle Protonen alle möglichen Positionen im Molekül besetzen. Werden jetzt aber einige Wasserstoffe durch das schwe-

tere Isotop Deuterium ausgetauscht, erhält man die sog. H/D-Isotopologe von CH₅⁺, nämlich CH₄D⁺, CH₃D₂⁺, CH₂D₃⁺, CHD₄⁺, und schließlich CD₅⁺. Bei den gemischten Isotopologen können nun die Deuteronen verschiedene Plätze besetzen, was zu *unterscheidbaren Strukturmustern* führt. Dies wurde in Experimenten von der Gruppe um Stephan Schlemmer untersucht, die zur Charakterisierung die Infrarotspektren aller Isotopologe gemessen hat. In enger Zusammenarbeit wurden diese Spektren im Rahmen der Doktorarbeit von Alexander Witt, für die er den Ruth-Massenberg-Preis 2012 erhielt, mit der ab initio Pfadintegraltechnik simuliert und theoretisch untersucht [2]. Man kann nun in der Simulation verfolgen, welche Plätze die beiden Isotope in dem Molekül bevorzugt einnehmen (s. Abb. 3). Gemäß der klassischen statistischen Mechanik würde man erwarten, dass sich die beiden Isotope H und D rein kombinatorisch auf die fünf Plätze im CH₃-Dreieck und in der H₂-Einheit verteilen, da sich ja lediglich ihre Masse unterscheidet. Beispielsweise beträgt bei CHD₄⁺ (s. Abb. 3 und 4a) die klassische Wahrscheinlichkeit, das Proton in der H₂-Einheit zu finden, exakt 40 %, was durch ab initio Simulationen mit klassischer Kerndynamik auch genau so gefunden wird (40,2 %). Bei voll quantenmechanischen ab initio Pfadintegralsimulationen stellt sich jedoch heraus, dass Wasserstoff im Allgemeinen *bevorzugt* Positionen in der H₂-Einheit einnimmt, wohingegen Deuterium Positionen im Dreieck favorisiert. Für CHD₄⁺ finden wir also das Proton zu mehr als 70 % in der H₂-Einheit. Dieser Effekt, der wie hier die klassischen Trends sogar völlig umkehren kann, tritt bei allen Isotopologen auf und wird von uns als „quanteninduzierte Symmetriebrechung“ (QISB) bezeichnet. Die QISB hat auch Einfluss auf die Infrarotspektren. So unter-

scheiden sich die Spektren von CH_5^+ und CD_5^+ nur moderat (aufgrund der Massenänderung werden die Schwingungsmoden grob mit $1/\sqrt{2}$ skaliert) und können mit klassischer Kerndynamik korrekt simuliert werden.

Dieser Ansatz versagt jedoch für alle anderen Isotopologe aufgrund der „falschen“ zu Grunde liegenden Statistik (s. das grüne Spektrum in Abb. 4b). Diese Erkenntnis macht es nun notwendig, explizit die quantenmechanische Natur der Kerne in die Berechnung der Spektren einzubeziehen. In einem ersten Schritt werden die Spektren der Isotopomere mit klassischer Kerndynamik berechnet und sodann mit den korrekten quantenmechanischen (statt den klassischen kombinatorischen) Gewichten versehen, um so das Gesamtspektrum des Isotopologs quasi zu synthetisieren. So können alle gemessenen Spektren mit sehr guter Übereinstimmung reproduziert werden (s. blaue Kurve in Abb. 4b).

Trotz dieser ermutigenden Ergebnisse ist es aber wünschenswert, Spektren von gleicher Qualität direkt zu simulieren. Dazu haben wir zunächst die sog. centroid molecular dynamics (CMD)-Methode auf ihre Eignung zur Berechnung von Infrarotspektren eingehend untersucht [6, 7]. Diese Methode generiert näherungsweise eine Echtzeitquantendynamik von Vielteilchensystemen und beruht ebenfalls auf der Pfadintegraldarstellung der Quantenmechanik. Mit ab initio CMD ist es möglich, die Infrarotspektren auch der gemischten Isotopologe direkt zu simulieren [8]. Die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 4b (s. rote Kurve) sind sehr ermutigend und machen den Umgewichtungsprozess obsolet. Damit haben wir eine allgemeine Quantensimulationsmethode in der Hand, um Infrarotspektren, insbesondere auch von stark fluktuierenden Molekülen, zu berechnen.

Die Infrarotspektren verstehen

Der letzte Schritt besteht darin, die Infrarotspektren im Detail im Sinne von intramolekularen Schwingungsmoden (Zuweisung oder „assignment“ genannt) und damit die zu Grunde liegende Dynamik genau zu verstehen. Aufgrund der Fluxionalität von CH_5^+ und seinen Isotopologen kann man die üblichen Standardmethoden, die auf einer harmonischen Entwicklung der Auslenkungen um die Gleichgewichtsstruktur beruhen, hier nicht sinnvoll einsetzen. Deshalb haben wir eine Methode entwickelt [9], in der diese Annahmen nicht gemacht werden, so dass man auch die Spektren fluktuierender Moleküle

zuweisen kann. Diese Technik verwendeten wir, um die einzelnen Molekülschwingungen aus der Dynamik heraus zu projizieren, was eine zuverlässige Zuweisung von Absorptionsbanden im Infrarotspektrum im Sinne von „Moden“ (s. Symbole in Abb. 4b) ermöglicht [4, 9]. Nach Durchführung der Zuweisung erkennt man klar, dass man die Spektren von CH_5^+ und all seiner Isotopologe näherungsweise im Sinne von Strukturen wie in Abbildung 1 beschreiben kann, also bestehend aus einer H_2 -Einheit und einem CH_3 -Dreibein, welche aber aufgrund der ausgeprägten Fluxionalität nur im Sinne gemittelter Strukturvorstellungen betrachtet werden dürfen. Damit ist das „ CH_5^+ -Rätsel“ gelöst.

Ist dies das Ende der Geschichte?

Für CH_5^+ und seine Isotopologe schon, aber man kann nun die interessante Frage stellen, was passiert, wenn man z. B. sukzessive H_2 -Moleküle an das CH_5^+ bindet. Wird dadurch das Scrambling vollständig oder teilweise eingefroren? Auch hierzu gibt es Experimente, deren Interpretation wiederum kontrovers ist. Dies untersuchen wir zurzeit, basierend auf viel versprechenden Vorarbeiten [10], mit Aussicht auf neue Überraschungen. ■

DIE AUTOREN

Dr. Alexander Witt ist nach seiner Promotion am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum derzeit am PULSE Institute and Department of Chemistry der Stanford University beschäftigt. **Dr. Sergei D. Ivanov** war bis 2011 am Bochumer Lehrstuhl tätig und forscht nun als Senior Researcher am Institut für Physik der Universität Rostock. **Prof. Dr. Dominik Marx** ist Inhaber des Lehrstuhls für Theoretische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum.

Literatur

- [1] D. Marx und M. Parrinello, *Nature* 375 (1995), 216
- [2] O. Asvany, P. Kumar, B. Redlich et al., *Science* 309 (2005), 1219
- [3] P. Kumar und D. Marx, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), 573
- [4] *S. D. Ivanov, O. Asvany, A. Witt et al., *Nature Chemistry* 2 (2010), 298
- [5] D. Marx, *Lecture Notes in Physics* 704 (2006), 507
- [6] *A. Witt, S. D. Ivanov, M. Shiga et al., *Journal of Chemical Physics* 130 (2009), 194510
- [7] *S. D. Ivanov, A. Witt, M. Shiga et al., *Journal of Chemical Physics* 132 (2010), 031101
- [8] *A. Witt, S. D. Ivanov, G. Mathias et al., *Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011), 1377
- [9] *G. Mathias, S. D. Ivanov, A. Witt et al., *Journal of Chemical Theory and Computation* 8 (2012), 224
- [10] *A. Witt, S. D. Ivanov, H. Forbert und D. Marx, *Journal of Physical Chemistry A* 112 (2008), 12510

Die mit * gekennzeichneten Arbeiten entstanden unter Verwendung der am HLRB II des Leibniz-Rechenzentrums durchgeführten Simulationen.