

# Physikalische Chemie 2013

Höchstaflösende Fourier-Transform-Infrarot-(FTIR)-Spektroskopie liefert Informationen über interstellare IR-Banden, Tunneldynamik, chirale Moleküle sowie Methan auf Planeten und Monden. Ionische Flüssigkeiten sind als Elektrolytmaterial in Batterien, Superkondensatoren, Brennstoffzellen und für die Metallabscheidung in der Diskussion. Sie eignen sich als Schmiermittel und Schmiermitteladditiv und verändern ihre Eigenschaften durch Mischung mit Kohlenstoffnanoröhren und Graphen.

## Höchstaflösende FTIR-Spektroskopie

◆ Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit der höchstaflösenden Fourier-Transform-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie haben sich im letzten Jahrzehnt in beeindruckender Weise verbessert.<sup>1-6)</sup> Diese Fortschritte ergaben sich zum einen durch neue Interferometer, die 9- und 11-Kammersysteme von Bruker, und zum anderen durch die Nutzung der Synchrotronstrahlung.<sup>4-8)</sup> Der bisherige Nachteil der breitbandigen höchstaflösenden FTIR-Spektroskopie, das schlechte Verhältnis von Signal zu Rauschen, wurde so überwunden. Der Terahertz-Bereich (2 bis 10 THz) ist nun für FTIR-Messungen zugänglich.

Insgesamt gibt es zurzeit acht hochauflösende Bruker-Spektrometer mit einem 9-Kammersystem (Tabelle 1), von denen die Interferometer in Kanada (Canadian Light Source, CLS),<sup>8,9)</sup> Australien (Australian Light Source, ALS),<sup>10)</sup> in den USA (Advanced Light Source)<sup>13)</sup> und in Frankreich (Soleil)<sup>14)</sup> Synchrotronstrahlung nutzen. Das Spektrometer mit 11-Kammersystem an der Swiss Light Source (SLS) am Paul-Scherrer-Institut wurde als Prototyp für die ETH-Gruppe aufgebaut.<sup>2,4)</sup> Es verfügt über das weltweit am höchsten auflösende Interferometer, die beste Auflösung liegt bei 17 MHz.

Mit FTIR-Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung lassen sich grundlegende Fragen der Chemie, Physik und molekularen Astrophysik untersuchen, Beispiele sind

- die Identifizierung interstellarer Infrarotbanden, eventuell verursacht durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe,
- die Untersuchung der Tunneldynamik im THz-Bereich, die zu Schalten durch Tunneln (Tunneling Switching)<sup>5)</sup> führen kann,

- die Identifizierung chiraler Moleküle, an denen man die molekulare Paritätsverletzung messen kann,<sup>18,21)</sup>
- die Analyse von Methanspektren für die Astrophysik, die gerade im Hinblick auf Satellitenmissionen wie die Mars- und Titan-Erkundungen von großer Bedeutung sind. Außerdem spielt Methan als Treibhausgas eine wichtige Rolle bei der Erwärmung der Erdatmosphäre. →

Einrichtung	Stadt	Land
ETH Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie <sup>1-3)</sup>	Zürich	Schweiz
University of Saskatchewan, Canadian Light Source <sup>8,9)</sup>	Saskatoon	Kanada
Australian Synchrotron <sup>10)</sup>	Clayton, Melbourne	Australien
Institute of Atmospheric Optics Russian Academy of Sciences <sup>11)</sup>	Tomsk	Russland
Institute of Spectroscopy, Center for Fourier Spectroscopy, Chemical Department <sup>12)</sup>	Troitsk	Russland
National University of Defense Technology	Changsa, Provinz Hunan	China
Advanced Light Source Division, Lawrence Berkeley National Laboratory <sup>13)</sup>	Berkeley	USA
Synchrotron Soleil, CEA L'Orme des Merisiers Gif-sur-Yvette <sup>14)</sup>	Paris	Frankreich
Swiss Light Source, ETH Zürich and Paul-Scherrer-Institut, Prototyp 11-Kammer-Interferometer <sup>4-7)</sup>	Villigen	Schweiz

Tab. 1. FTIR-Spektrometer mit 9-Kammersystemen der Bruker-IFS125-Serie sowie das 11-Kammersystem an der Swiss Light Source (SLS).

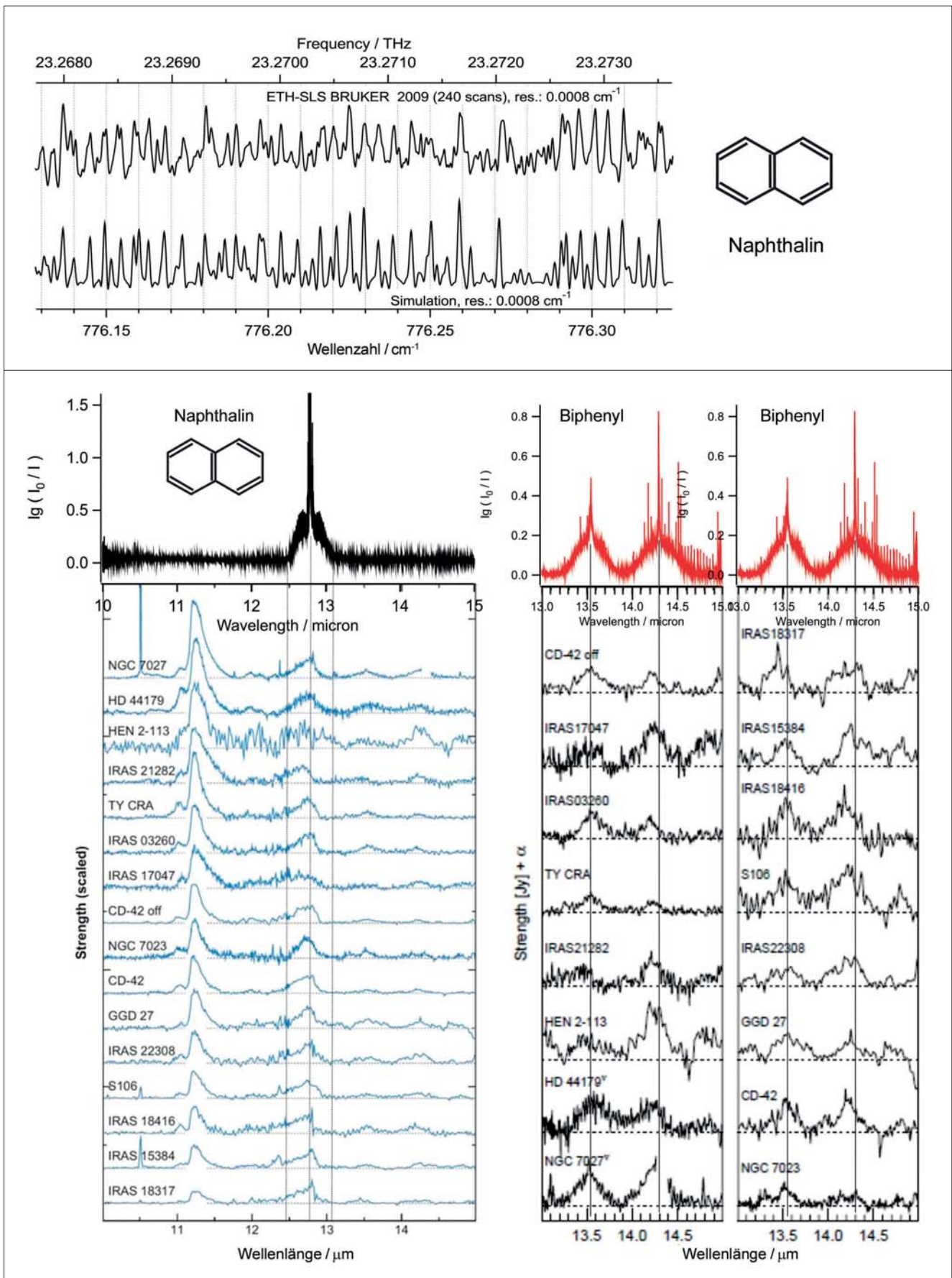


Abb. 1. Oben: Vergleich eines gemessenen SLS-FTIR-Spektrums von Naphthalin mit einer Simulation. Links unten: Vergleich des Naphthalinspektrums zwischen 10 und 15  $\mu\text{m}$  mit den Unidentified Infrared Bands (UIBs). Rechts unten: Vergleich des Biphenylspektrums zwischen 13 und 15  $\mu\text{m}$  mit den Unidentified Infrared Bands.<sup>4-6,15,17)</sup>

## Aromaten und interstellare IR-Banden

◆ Die Ursache der interstellaren, bisher nicht identifizierten Infrarotbanden (Unidentified Infrared Bands, UIBs) könnten Emissionen im infraroten Spektralbereich großer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sein.<sup>15)</sup> In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Absorptionsspektren einfacher Aromaten wie Pyridin<sup>1)</sup> und Pyrimidin<sup>16)</sup> sowie bicyclischer Aromaten wie Naphthalin,<sup>4,14)</sup> Indol,<sup>4)</sup> Azulen<sup>6)</sup> und Biphenyl.<sup>17)</sup> Mit Synchrotronstrahlung ist es möglich, die FTIR-Spektren dieser Moleküle rotationsaufgelöst zu messen, wie das Naphthalinspektrum in Abbildung 1 (oben) zeigt. Gemessenes Spektrum und Simulation stimmen gut überein. Ein Vergleich mit den interstellaren Spektren zeigt die Koinzidenzen zwischen der 12,8  $\mu\text{m}$  interstellaren Bande einerseits und der Naphthalinbande andererseits sowie zwischen den 13,5 und 14,6  $\mu\text{m}$  interstellaren Banden einerseits (Abbildung 1 unten links) und den beiden Biphenylbanden andererseits (Abbildung 1 unten rechts). Die Naphthalin- und Azulen-Banden zwischen 700 und 800  $\text{cm}^{-1}$ , die der Anregung einer Knickschwingung entsprechen, sind die ersten gemessenen und analysierten rotationsaufgelösten IR-Spektren dieser beiden Moleküle.

## Tunneldynamik und Tunneling Switching in Phenolen

◆ Das Verständnis des Tunnelns insbesondere von Hydroxyl(-OH)-, Amino(-NH<sub>2</sub>)- und Aldehyd(-CHO)-Gruppen in chemischen und biochemischen Reaktionen ist von fundamentaler Bedeutung für die molekulare Dynamik.<sup>5,18,19)</sup> Die höchstauflösende FTIR-Spektroskopie ist eine ausgezeichnete Methode für eine genaue Untersuchung.

Eine neue Entwicklung ist die theoretische Vorhersage des Tunneling Switching<sup>5,20)</sup> in deuterierten Phenolen im Gegensatz zum unsubstituierten Phenol, in dem einfache Tunneldynamik dominiert. Bei den in ortho- oder meta-Stellung deuterierten Phenolen ist bei niedriger Energie das Tunneln durch die Asymmetrie des Potentials vollständig unterdrückt. Die Wellenfunktion ist entweder in der syn- oder anti-Konformation lokalisiert, und man beobachtet die Spektren von zwei Stereoisomeren, syn und anti. Mit zunehmender Torsionsanregung dominiert der Tunnelprozess, und die Wellenfunktionen wechseln von lokalisierten zu delokalisierten Wellenfunktionen (Abbildung 2 unten).

Abbildung 2 oben zeigt das Termschema der Torsionsfundamentalen mit den zwei Subbanden von Phenol inklusive Kernspingewichten. Durch die Auflösung von 17 MHz und das hervorragende Verhältnis von Signal zu Rauschen durch die Synchrotronstrahlung ist die Torsionsfundamentale rotationsaufgelöst messbar, und die einzelnen Linien sind

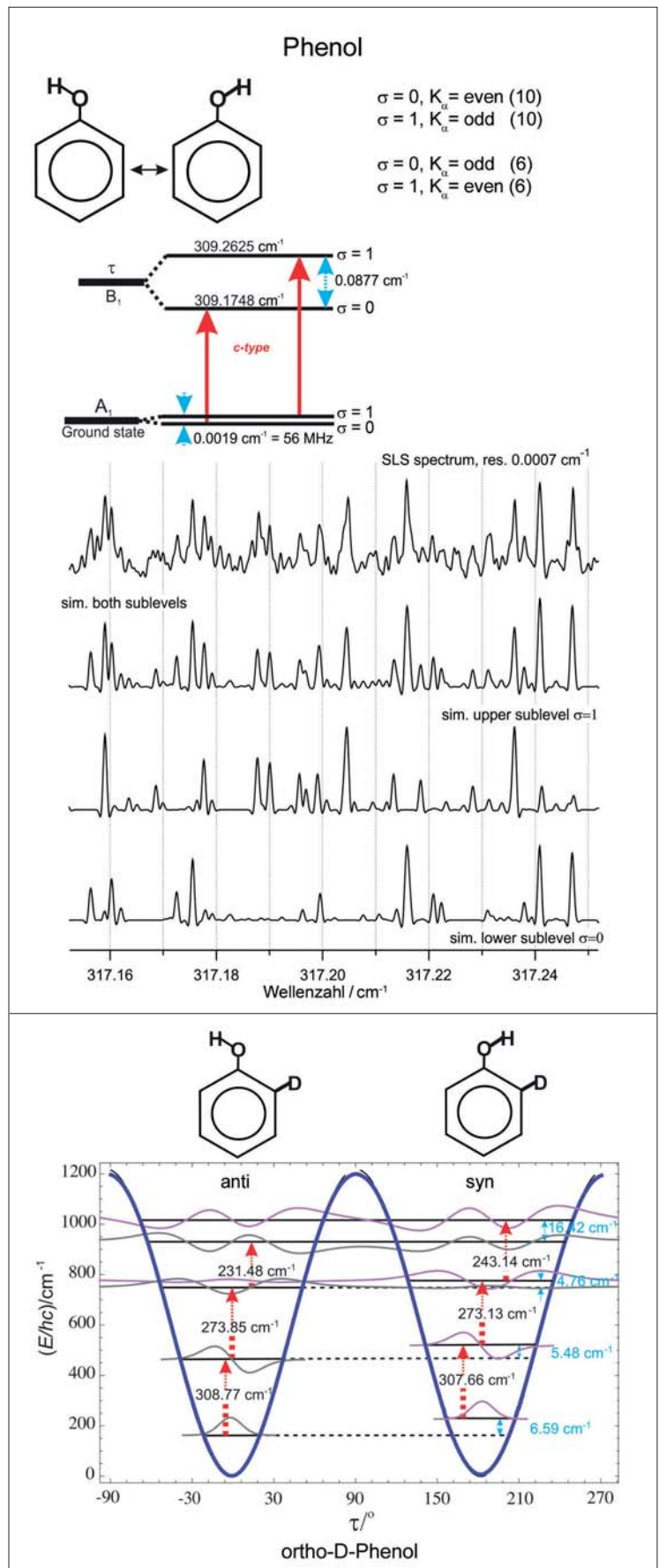


Abb. 2. Oben: Termschema der Torsionsfundamentalen von Phenol. Mitte: SLS-FTIR-Spektrum der Torsionsfundamentalen von Phenol und Simulationen. Unten: Gerechnetes Doppelpotential von ortho-D-Phenol mit Wellenfunktionen.<sup>5)</sup>

Chirales Molekül	untersuchter Spektralbereich / cm <sup>-1</sup>	Literatur
CHFCIBr	1060 – 1100	22)
CDFCIBr	600 – 2300	1)
CHBrIF	600 – 2300	25)
Fluorooxiran (cyclo-CH <sub>2</sub> CHFO) (und cyclo-CD <sub>2</sub> CHFO)	900 – 1200	26)
D1(2)-thiiran-1-oxid (cyclo-CH <sub>2</sub> CD <sub>2</sub> SO), (cyclo-CH <sub>2</sub> CHDSO)	1100 – 1150	26)
Deuterooxiran (cyclo-CHDCH <sub>2</sub> O)	600 – 1000	27)
Oxirancarbonitril (c-CH <sub>2</sub> CHOCN)	600 – 1000	27)
1,3-Difluoroallen (CHF=C=CHF)	600 – 1200	28)
CH <sup>35</sup> Cl <sup>37</sup> ClF (Isotop chiral)	800 – 2300	29, 30)
PF <sup>35</sup> Cl <sup>35</sup> ClF (Isotop chiral)	600 – 1000	31)
CHFClI	1100	32)

Tab. 2. Chirale Moleküle, deren hochaufgelöstes Infrarotspektrum bisher analysiert wurde.

eindeutig in den Subbanden zu identifizieren, wie die Simulationen in Abbildung 2 (Mitte) zeigen.

### Chirale Moleküle

◆ Hochaufgelöste Infrarotspektroskopie von chiralen Molekülen ist von fundamentalem Interesse für die Messung der molekularen Paritätsverletzung.<sup>1,18,21,22)</sup> Bis etwa 1995 gab es keine Analysen höchst aufgelöster Infrarotspektren chiraler Moleküle. In den letzten Jahren hat sich die Situation durch die neuen Entwicklungen erheblich verbessert. Tabelle 2 listet die chiralen Moleküle auf, deren hochaufgelöste Infrarotspektren bisher analysiert werden konnten.

Durch die Paritätsverletzung haben die beiden Enantiomeren eines chiralen Moleküls nicht die gleiche Grundzustandsenergie und somit leicht unterschiedliche Spektren. Dies zeigt sich in sehr kleinen Linienverschiebungen. Eine der großen Herausforderungen der hochauflösenden Spektroskopie ist die Messung der paritätsverletzenden Grundzustandsenergiedifferenz  $\Delta_{PV}E^{23)}$  der beiden Enantiomeren und die durch die Paritätsverletzung ebenfalls hervorgerufene Linienverschiebung in den Spektren.<sup>22,24)</sup> Nach theoretischen Berechnungen liegen solche Linienverschiebungen im mHz- und Hz-Bereich.<sup>24)</sup> Der infrarote Spektralbe-

reich ist geradezu prädestiniert, solche Linienverschiebungen zu detektieren. Zum einem kann man in diesem Bereich ultrahochaufgelöste Spektrometer wie CO<sub>2</sub>-Laser<sup>24)</sup> und Frequenzkäme verwenden und zum anderen das IR-Spektrum eines einfachen chiralen Moleküls durch Synchrotronstrahlung und neue hochauflösende Interferometer rotationsaufgelöst messen. Die genaue Analyse des Spektrums eines chiralen Moleküls ist der erste

**Sieghard Albert** hat in Gießen Chemie studiert und dort im Jahr 1995 bei Manfred Winnewisser promoviert. Nach einem Post-Doc-Aufenthalt als Lynen-Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung an der Ohio-State-University in Columbus kam er 1999 an die ETH Zürich. Er habilitierte sich dort in physikalischer Chemie und ist als Senior Researcher tätig. Seine Forschungsgebiete sind höchstauflösende FTIR-Spektroskopie und THz/Sub-mm-Wellenspektroskopie.



**Martin Quack** hat bei Jürgen Troe an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne über ein Thema aus der Reaktionskinetik promoviert. Nach einem Post-Doc-Aufenthalt bei William H. Miller in Berkeley von 1976 bis 1977 habilitierte er sich im Jahr 1978 in physikalischer Chemie in Göttingen. Nach kurzer Zeit als C4-Professor in Bonn ist er seit 1983 Ordinarius für physikalische Chemie an der ETH Zürich und forscht über intramolekulare Kinetik, IR-Vielphotonenanregung, höchstauflösende IR-Spektroskopie und fundamentale Symmetrieprinzipien.



essenzielle Schritt auf dem Weg, die Paritätsverletzung zu messen.

Beispiel für die Analyse eines chiralen Moleküls ist das IR-Spektrum von CHBrIF (Abbildung 3).<sup>25)</sup> Die Isotopomeren CH<sup>79</sup>BrIF und CH<sup>81</sup>BrIF, die in der natürlichen Mischung in großer Häufigkeit vorliegen, erschweren die Analyse. Allerdings kann man durch Mustererkennung (Abbildung 3 oben) die zahlreichen Linien zuordnen, und die Zuordnung zu den beiden Isotopomeren ist ebenfalls möglich. Bei CHBrIF liegt die Linienverschiebung durch die Paritätsverletzung nach Vorhersagen<sup>24,37)</sup> in der Größenordnung von einigen mHz, was zum Beispiel mit Frequenzkämen messbar ist.

### Methan bei 80 K

◆ Methan ist der Hauptbestandteil des Erdgases, es spielt bei Verbrennungsprozessen eine große Rolle, und es ist nach H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> das dritt wichtigste Treibhausgas.<sup>33–36)</sup> Methan ist auf den großen Planeten Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun nachweisbar sowie auf dem Neptunmond Triton und dem Saturnmond Titan.<sup>33–36)</sup> Außerdem wurde Methan auf dem Mars identifiziert, wobei noch unklar ist, woher es stammt und ob diese Beobachtung bestätigt werden kann. Auf mehreren Exoplaneten wurde ebenfalls Methan spektroskopisch identifiziert.

Um die interstellaren und planetarischen Bedingungen zu simulieren, haben wir rotationsaufgelöste IR-Spektren von Methan bei 80 K in einer Kaltgaszelle gemessen.<sup>30,33–35)</sup> Diese Temperaturbedingungen entsprechen ungefähr der Temperatur in der Titanatmosphäre, sodass die Laborspektren mit Satellitenmessungen verglichen werden können. In Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen in Tomsk und Dijon ließen sich so die Methanspektren und deren Isotopomerspektren von <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und CHD<sub>3</sub> zwischen 1000 und 12000 cm<sup>-1</sup> messen und zuordnen.<sup>33–36)</sup>

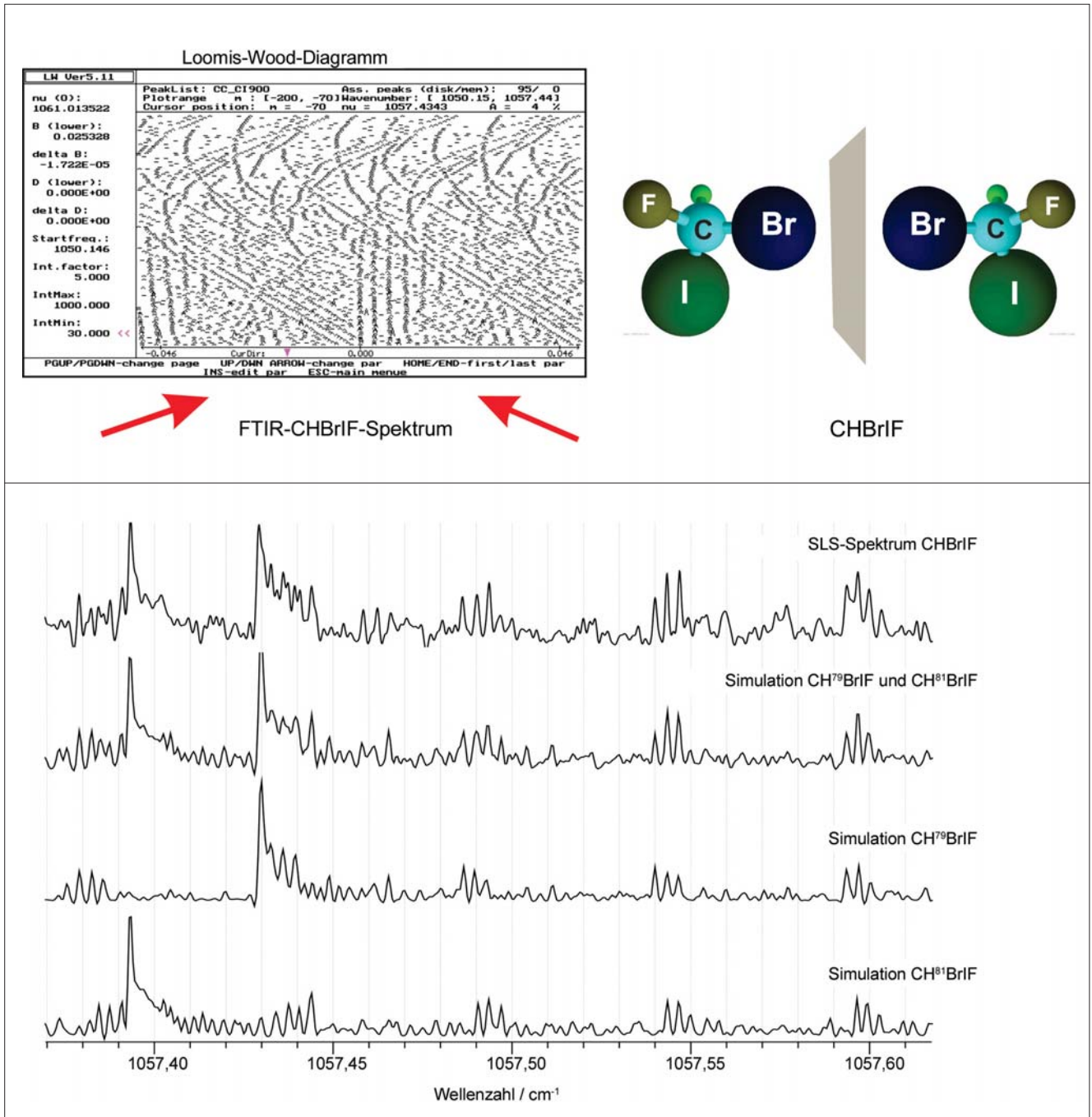


Abb. 3. Oben: Loomis-Wood-Diagramm des SLS-FTIR-Spektrums von CHBrIF. Die geraden Serien entsprechen dem  $\text{CH}^{79}\text{BrIF}$ -Isotopomer und die schrägen dem  $\text{CH}^{81}\text{BrIF}$ -Isotopomer. Unten: SLS-FTIR-Spektrum von CHBrIF mit Simulationen.<sup>25)</sup>

#### Literatur

- 1) S. Albert, M. Quack, *ChemPhysChem* 2007, 8, 1271–1281.
- 2) S. Albert, K. K. Albert, M. Quack, „High Resolution Fourier Transform Infrared Spectroscopy“ in: M. Quack, F. Merkt (Hrsg.), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, 2011, Vol. 1, 117–173.
- 3) S. Albert, K. K. Albert, C. Manca Tanner, H. Hollenstein, M. Quack, „Fundamentals of Rotation-Vibration Spectra“, M. Quack, F. Merkt (Hrsg.), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, 2011, Vol. 2, 965 – 1019.
- 4) S. Albert, K. K. Albert, P. Lerch, M. Quack, *Faraday Disc.* 2011, 150, 71–99.
- 5) S. Albert, P. Lerch, R. Prentner, M. Quack, *Angew. Chem.* 2013, 125, 364–367.
- 6) S. Albert, P. Lerch, M. Quack, *ChemPhysChem.* 2013, 14, 3204–3208.
- 7) Ph. Lerch, P. Dumas, T. Schilcher et al., *J. Synchrotron Rad.* 2012, 19, 1–9.
- 8) A. R. W. McKellar, *J. Mol. Spectrosc.* 2010, 262, 1–10.
- 9) Z. Kisiel, M. Winniewisser, B. P. Winniewisser, F. C. De Lucia, D. W. Tokaryk, B. E. Billinghurst, *J. Phys. Chem. A.*, [dx.doi.org/10.1021/jp408255m](https://doi.org/10.1021/jp408255m); Z. Chen, J. van Wijngaarden, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 9490–9496; Z. Chen, J. van Wijngaarden, *J. Mol. Spec.* 2012, 219, 31–36.
- 10) D. McNaughton, B. R. Wood, *Aust. J. Chem.* 2012, 65, 218–228; M. K. Bane, C. D. Thompson, D. R. T. Appadoo, D. McNaughton, *J. Chem. Phys.* 2012 137, 084306; C. Medcraft, D. McNaughton, C. D. Thompson, D. Appadoo, S. Bauerecker, E.G. Robertson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 3639 – 3639; A. Wong, C. D. Thompson, D. R. T. Appadoo et al., *Mol. Phys.* 2013, 111, 2198–2203.



- 11) O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, E. S. Bekhtereva, T. M. Petrova, A. M. Solodov, A. A. Solodov, *Mol. Phys.* 2010, 108(5), 637–647.
- 12) E. P. Chukalina, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudimb, *Phys. Lett. A* 2010, 374, 1790–1792.
- 13) G. L. Carr, R. J. Smith, L. Mihaly, H. Zhang, D. H. Reitze, D. B. Tanner, *Infrared Physics and Technology* 2008, 51(5), 404–406.
- 14) P. Roy, M. Rouzies, Z. Qi, O. Chubar, *Infrared Physics and Technology* 2006, 49(1–2), 139–146; J. Barros, C. Evain, L. Manceron et al., *Rev. Scient. Instrum.* 2013, 84(3), 033102; O. Pirali, M. Goubet, T. R. Huet et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15(25), 10141–10150; A. A. A. Azzam, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, O. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 130, 341–351; V. Boudon, P. Asselin, C. Souillard et al., *P. Molecular Physics*, 2013, 111 (14–15), 2154–2162; F. Kwabia Tchana, F. Willaert, X. Landsheere et al, *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(9), 093101; M. A. Martin-Drumel, O. Pirali, Y. Loquais, C. Falvo, P. Bréchnignac, *Chem. Phys. Lett.* 2013, 557; 53–58.
- 15) A. G. G. M. Tielens, *Ann. Rev. Astron. And Astrophys.* 2008, 46, 289–337.
- 16) S. Albert, M. Quack, *J. Mol. Spectrosc.* 2007, 243, 280–291.
- 17) S. Albert, K. K. Albert, P. Lerch, M. Quack, *Faraday Disc.* 2011, 150, 146–151.
- 18) M. Quack, „Fundamental symmetries and symmetry violations from high resolution spectroscopy“, in: M. Quack, F. Merkt (Hrsg.), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, 2011, Vol. 1, 965–1021; B. Fehrens, D. Luckhaus, M. Quack, *Chem. Phys.* 2007, 338, 90–105, R. P. Bell, *The tunnel effect in chemistry*, Chapman & Hall, Routledge, 1980.
- 19) F. Merkt, M. Quack, „Molecular quantum mechanics and molecular spectra, molecular symmetry, and interaction of matter with radiation“, in: M. Quack, F. Merkt (Hrsg.), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, 2011, Vol. 1, 1–55.
- 20) R. Prentner, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Faraday Disc.* 2011, 150, 130–132.
- 21) M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008, 59, 741–769; M. Quack, *Angew. Chem.* 1989, 101, 588–604.
- 22) M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 3807; M. Quack, J. Stohner, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 11228; A. Bauder, A. Beil, D. Luckhaus, F. Müller, M. Quack, *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 7558–7570; M. Quack, *Angew. Chem.* 2002, 114, 4812–4825,
- 23) M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 132, 147.
- 24) J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quincy, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 3811; C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Borde, C. Chardonnet, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 1554–1557; S. K. Tokunaga, C. Stoeffler, F. Auguste et al., *Mol. Phys.* 2013, 111, 2363–2373.
- 25) S. Albert, K. Keppler Albert, P. Lerch, M. Quack in: M. Lewerenz, O. Dutuit and R. Marquardt (Hrsg.), *Proceedings of the 18th Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics 2012 (SASP 2012)*, Alpe d’Huez, France, 22 to 27 January 2012, 86–89; S. Albert, K. Keppler Albert, S. Bauerecker, M. Quack in: R. D. Beck, M. Drabbels, T. R. Rizzo (Hrsg.), *Proceedings of the 16th Symposium on Atomic, Cluster and Surface Physics 2008 (SASP 2008)*, 79–82.
- 26) H. Hollenstein, D. Luckhaus, J. Porchert, M. Quack, G. Seyfang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 140–143; H. Gross, G. Grassi, M. Quack, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 441–448.
- 27) K. Keppler Albert, S. Albert, M. Quack, J. Stohner, O. Trapp, V. Schurig, *Proc. 19th Coll. High Resol. Mol. Spectr.*, Salamanca 2005, 248; K. Keppler Albert, S. Albert, M. Quack, *J. Stohner, Chimia* 2008, 62, 656; K. Keppler Albert, S. Albert, M. Quack, *J. Stohner, Chimia* 2009, 63, 477.
- 28) M. Gottselig, M. Quack, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 084305–1–11.
- 29) M. Snels, M. Quack, *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 6355–6361, S. Albert, K. Keppler Albert, M. Quack, *J. Mol. Struct.* 2004, 695–696, 385–389.
- 30) S. Albert, S. Bauerecker, M. Quack, A. Steinlin, *Mol. Phys.* 2007, 105, 541–558.
- 31) R. Berger, G. Laubender, M. Quack, A. Sieben, J. Stohner, M. Willeke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 117, 3689–3693.
- 32) P. Souillard, P. Asselin, A. Cuisset et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 79–92.
- 33) S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon et al., *Chem. Phys.* 2009, 356, 131–146; A. Nikitin, V. Boudon, C. Wenger et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 10071–10093; L. R. Brown, K. Sung, D. C. Brenner et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2013, 130, 201–219.
- 34) H. M. Niederer, S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon, J. P. Champion, M. Quack, *Chimia* 2008, 62, 273–276; A. H.-M. Niederer, X.-G. Wang, T. Carrington Jr. et al., *J. Mol. Spectrosc.* 2013, 291, 33–47; H. M. Niederer, S. Albert, S. Bauerecker, V. Boudon, G. Seyfang, M. Quack, *Faraday Disc.* 2011, 150, 128–130.
- 35) O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Albert, S. Bauerecker, H. Hollenstein, M. Quack, *Mol. Phys.* 2010, 108, 1209–1240; O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Albert, S. Bauerecker, H. Hollenstein, M. Quack, *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 2218–2231.
- 36) A. Campargue, O. Leshchishina, L. Wang, D. Mondelain, S. Kassi, A. V. Nikitin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2012 113, 1855–73; V. Boudon, O. Pirali, P. Roy, J.-B. Brubach, L. Manceron, J. van der Auwera, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2010, 111, 1117–29; M. Abe, K. Iwakuni, S. Okubo, H. Sasada, *J. Opt. Soc. Am. B* 2013, 30, 1027–35; A. V. Nikitin, L. R. Brown, M. Rey, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2013, 114, 1–12, X. G. Wang, T. Carrington, *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 2937–2954.
- 37) R. Berger, J. L. Stuber, *Mol. Phys.* 2007, 105, 41–49.

Die zitierten Arbeiten der Arbeitsgruppe in Zürich wurden durch die ETH Zürich, den Schweizerischen Nationalfonds, das Paul-Scherrer-Institut sowie einen ERC Advanced Grant unterstützt.

## Ionische Flüssigkeiten

◆ Wenngleich der Begriff „ionische Flüssigkeit“ (Ionic liquids, IL) nach wie vor nicht jedem Chemiker geläufig ist, so feiert die wohl erste Beschreibung einer solchen durch Paul Walden dieses Jahr ihren einhundertsten Geburtstag.<sup>1)</sup> Anfangs sah es noch so aus, als würde diese Materialklasse als Laboratoriumskuriosität enden. Allerdings haben sich in den letzten Jahren etliche Anwendungsgebiete ergeben, und zwar nicht nur solche, bei denen ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel fungieren.

### Einsatz als Elektrolyt

◆ Seit einigen Jahren wird auf die Möglichkeit hingewiesen, ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte für Anwendungen der Energieumwandlung und -speicherung einzusetzen,<sup>2)</sup> unter anderem in Batterien,<sup>3)</sup> elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren,<sup>4)</sup> Brennstoffzellen<sup>5)</sup> oder Farbstoffsolarzellen.<sup>6)</sup>

### Batterien

◆ Getrieben durch den globalen Megatrend Elektromobilität und in Deutschland zudem durch die Energiewende, wird der Bedarf an Systemen zur Speicherung elektrischer Energie in den kommenden Jahren zunehmen. Wenngleich die intensiv beforschten Lithiumionenbatterien in den letzten Jahren Fortschritte in Richtung höherer Energiedichte machten, so gibt es Alternativen mit höherer theoretischer möglicher Energiedichte, die auch kostengünstiger pro kWh sind, etwa Metallluftbatterien.<sup>7)</sup> Aber auch bei diesen sind technische Hürden zu überwinden: Konventionelle Elektrolyte würden aufgrund ihrer Flüchtigkeit in einer prinzipiell offen zu konzipierenden Metallluftbatterie mit der Zeit verdampfen. Die durch die Lade- und Entladezyklen herbeigeführte Zer-