

AM ANFANG ALLER CHEMISCHEN REAKTIONEN

MARTIN QUACK

Was passiert genau, wenn zwei einzelne Wassermoleküle sich begegnen, um einen Bund fürs Leben in einem Molekülpaar zu schliessen? Was passiert, wenn sich ein chirales «linkshändiges» Molekül in ein «rechtshändiges» verwandelt, und warum hat die Natur in der Evolution L-Aminosäuren («linkshändig») bevorzugt? Warum läuft unsere Zeit «vorwärts» und nicht etwa «rückwärts»? Die quantenmechanische Bewegung der Moleküle birgt viele Geheimnisse.

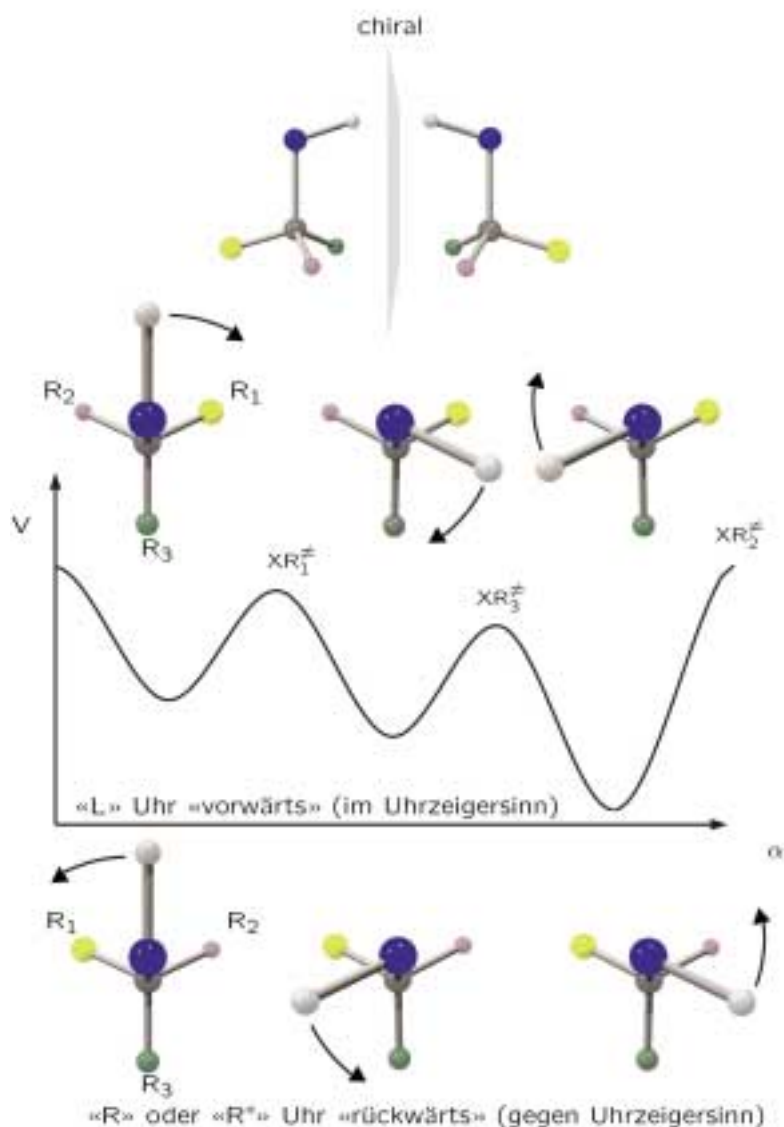
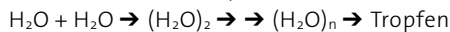
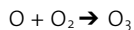


Abbildung 1: Veranschaulichung der Molekülbewegung zur Konstruktion einer absoluten Molekühluhr [1]. Das gezeigte Molekül ist allgemein ein chirales R,R,R_3 -COX-Molekül (z. B. ein Alkohol) von dem unterscheidbare Bild- und Spiegelbildformen («Enantiomere», oben) existieren, die als rechtshändig (R) oder linkshändig (L) bezeichnet werden können. Man kann das CR,R_3 -Gerüst als Zifferblatt einer Uhr auffassen, die $-O-X$ -Gruppe im Vordergrund als Zeiger, der sich bei der Bewegung im Uhrzeigersinn gemäss einer Funktion der potentiellen Energie V über einige Potentialbarrieren bewegt («L-Uhr», Mitte). Wenn jedoch die so genannte CPT-Symmetrie gilt, wäre eine R^* -Uhr aus Antimaterie genau äquivalent, würde sich aber gegen den Uhrzeigersinn drehen («rückwärts laufende Zeit»). Bei spektroskopischem Nachweis der Verletzung der CPT-Symmetrie wären die Uhren aber nicht äquivalent, und man könnte eine sichere Vorschrift zum Bau einer ausschliesslich «vorwärts» laufenden «absoluten» Uhr geben (bis heute noch rein hypothetisch, die Darstellung ist stark vereinfacht, was aber am Prinzip nichts ändert, siehe [1, 3]). Die hier verwendeten Bezeichnungen R und L werden in der formalen Nomenklatur entweder durch R/S oder D/L ersetzt.

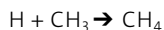
Moleküle in Bewegung stehen am Beginn jeder chemischen Umwandlung, sei es in den einfachsten physikalisch-chemischen Reaktionen wie der Kondensation von Wasserdampf (H₂O)



oder bei «Rekombinationen» reaktiver Moleküle wie der Bildung von Ozon in der Stratosphäre durch Anlagerung eines Sauerstoffatoms (O) an ein Sauerstoffmolekül (O₂)



oder der Bildung von Methan (CH₄, Erdgas) durch Bindung eines Wasserstoffatoms (H) an ein Methylradikal (CH₃)



Das Verständnis der Molekülbewegung führt zu einem Verständnis der molekularen Kinetik (vom Griechischen für «Bewegung»), der Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Die Gruppe molekulare Kinetik und Spektroskopie am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH hat einen vom Konzept her neuen Zugang zur Kinetik entwickelt, der es erlaubt, molekulare Primärprozesse bis hin zu kürzesten Zeitskalen zu bestimmen, ohne explizite Messung von kurzen Zeitintervallen. Hierüber soll in einigen Beispielen berichtet werden.

Molekülbewegung kann aber auch zur Untersuchung der Zeit selbst benutzt werden. Aristoteles bemerkt: «Wir messen Zeit durch Bewegung und Bewegung durch Zeit.» Während die genaue Messung von Zeitintervallen mit Atom- und Moleküluhren heute schon unser tägliches Leben beeinflusst, gibt es bis heute ein prinzipielles Rätsel in der Bestimmung der *Zeitrichtung*, welches mit der Frage nach dem wirklichen Ursprung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik zusammenhängt, der in seiner kinetischen Formulierung von R. Clausius in Zürich 1865 vorgestellt wurde. Es zeigt sich, dass die Bewegung chiraler Moleküle im Vergleich zur Bewegung von entsprechenden Molekülen aus Antimaterie unter gewissen, heute noch hypothetischen Voraussetzungen die Konstruktion einer absoluten Moleküluhr erlaubt, die auch die Zeitrichtung absolut festlegt, wie in Abbildung 1 erläutert ist [1]. Dies führt zu einem grundlegenden Symmetrieprinzip der Physik (die CPT-Symmetrie), worauf wir am Ende noch einmal zurückkommen.

Chemische Reaktionskinetik vor 150 Jahren und «quantenchemische Kinetik» heute

Zu Beginn der Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen steht die Untersuchung der Hydrolyse («Inversion») von Rohrzucker durch Wilhelmy im Jahre 1850, der erstmals eine kinetische Differentialgleichung formulierte

$$-\frac{dZ}{dt} = M \cdot Z \cdot S$$

wobei Z für die Konzentration des Zuckers steht, S für die Konzentration der Säure, die als Katalysator wirkt, und M eine Proportionalitätskonstante ist (heute meist als Geschwindigkeitskonstante k bezeichnet). Die Beschreibung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit Hilfe solcher Gleichungen gehört zum Lehr- und Lernstoff der ers-

ten Semester im Chemiestudium. Durch Messung der Kinetik bei immer kürzeren Zeiten sind über viele Jahrzehnte enorme Fortschritte gemacht worden. Um 1950 sprach Manfred Eigen von der Messung «unmessbar schneller Reaktionen» auf einer Zeitskala von Mikrosekunden ($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$, Millionstel Sekunden). Heute ist das Zauberwort «Femtosekundenchemie» ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s} = 1 \text{ Milliardstel einer Mikrosekunde}$ [2]). Wir haben in Zürich einen vom Konzept her neuen Zugang zur Untersuchung sehr schneller molekularer Prozesse entwickelt mit effektiven Zeitauflösungen bis zu Zehntelfemtosekunden (bis ca. 0,2 fs) und prinzipiell auch schneller [3]. Das Verfahren beruht auf der sehr genauen Messung und Analyse der Frequenzen von Spektrallinien im Infrarotspektrum von Molekülen (im Wesentlichen ohne Zeitmessung) und Auswertung mit Hilfe der von Schrödinger 1926 in Zürich erstmals formulierten zeitabhängigen Schrödingergleichung,

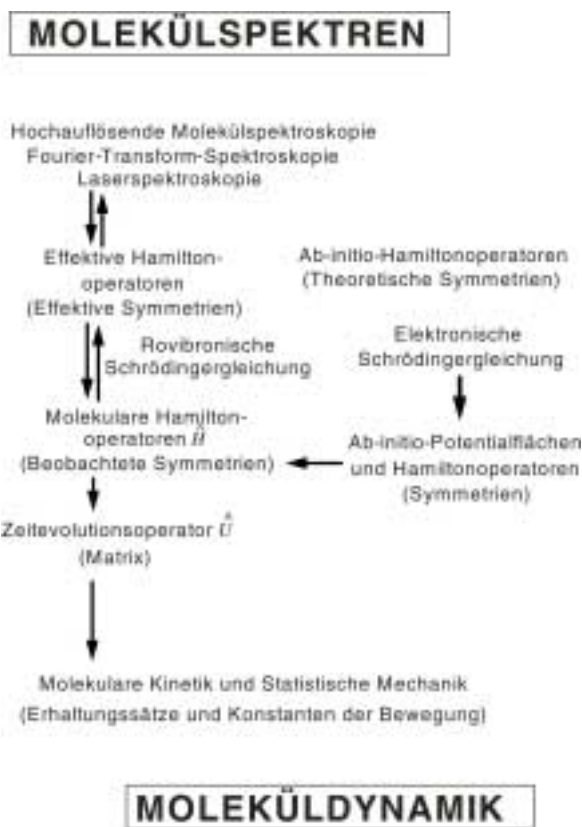


Abbildung 2: Schema zur Ermittlung der Moleküldynamik aus Molekülspektren. Der Ausgangspunkt sind experimentell beobachtete Infrarotspektren von Molekülen, die in mehreren Schritten einer komplexen Analyse ausgewertet werden können, wobei am Ende die Kinetik und Bewegung von Molekülen erschlossen wird. Prinzipiell wäre auch ein rein theoretisches Vorgehen möglich («ab initio»). Die Genauigkeit solcher Rechnungen ist aber heute noch ungenügend. Prinzipielle Fragen (wie z.B. nach den grundlegenden Symmetrien in der Dynamik) lassen sich nur experimentell beantworten [1, 3].

einer Differentialgleichung für die zeitabhängige molekulare «Wellenfunktion» Ψ .

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(q,t)$$

Die Methode ist in Abbildung 2 schematisch erläutert. Am Ausgangspunkt stehen die modernen Entwicklungen infrarotspektroskopischer Methoden, welche einerseits die Erfassung grosser Spektralbereiche erlauben (wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, die alle Wellenlängen von den längsten im Bereich der Wärmestrahlung bis zu den recht kurzen im sichtbaren Bereich des Spektrums gewissermassen auf einen Schlag erfasst) oder andererseits sehr hohe Frequenzauflösung ermöglichen. Mit einem Diodenlaser im nahen Infrarot erreicht man ohne weiteres ein instrumentelles Auflösungsvermögen $\nu/\Delta\nu > 10^8$, wobei ν die Frequenz und $\Delta\nu$ die Frequenz-Unbestimmtheit ist. Wesentlich höhere Rekordzahlen von 10^{13} bis 10^{15} sind mit Spezialtechniken erreichbar. Wichtiger als solche Zahlen ist aber die Möglichkeit der Analyse solcher Spektren, mit manchmal wenigen Dutzenden, oft aber auch vielen Tausenden von Linien. Sie erst führt zum Ergebnis der zeitabhängigen Bewegung von Molekülen, die wegen ihrer quantenmechanischen Natur allerdings recht verschieden ist von unseren makroskopischen Modellvorstellungen, welche gelegentlich auch in scheinbar «didaktischen» Molekülbildern und Filmen niedergelegt

werden. Details zur quantenmechanischen Analyse der wirklichen molekularen, «quantenchemischen Kinetik» finden sich in [1, 3] und der dort zitierten Literatur. Wir wollen hier einige beispielhafte Anwendungen erwähnen.

Intramolekulare Energiewanderung und die Schwingungsdynamik funktioneller Gruppen

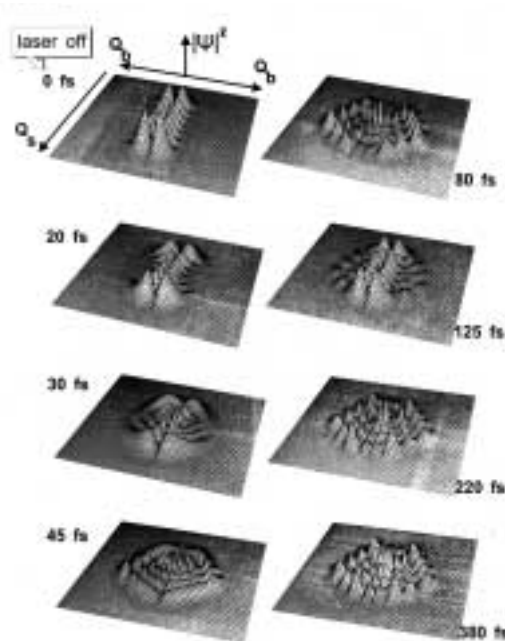
Viele Moleküle besitzen charakteristische Strukturelemente, die in unterschiedlichen Molekülen wiederkehren und eine ähnliche «Funktion» ausüben. Man kann dies vergleichen mit dem Strukturelement «Bein», das ja nicht nur bei den Menschen, sondern auch bei vielen Tieren in ähnlicher Form auftritt und eben der Funktion des Laufens dient.

Ein solches in organischen und Biomolekülen häufig wiederkehrendes Strukturelement ist die CH-Gruppe am vierbindigen Kohlenstoffatom. Man spricht auch vom Alkyl-CH-Chromophor, da er über weite Bereiche des Infrarot- und auch des sichtbaren Spektrums zu Absorptionen führt («Farbe trägt» gemäss dem griechischen «Chromophor»). Eines der drei «Beine» des Moleküls in Abbildung 1 kann zum Beispiel eine solche C-H-Gruppe sein.

Es ist nun eine interessante Frage, was im Molekül passiert, wenn man ein solches Strukturelement in Bewegung ver-

setzt, etwa durch Absorption von Lichtenergie. Es zeigt sich, dass in CHX_3 -Molekülen auf sehr kurzen Zeitskalen von weniger als 100 Femtosekunden eine anfängliche Streckbewegung mit Verlängerung und Verkürzung des C-H-Abstandes in eine Knickbewegung der C-H-Bindung gegenüber dem CX_3 -Gerüst umgewandelt wird. Die quantenmechanische Natur dieser Bewegung ist sehr interessant und in Abbildung 3 für das Freon CHF_3 dargestellt. Man kann dies als eine quantenmechanische Wellenbewegung entlang zweier Koordinaten, die der Dehnung der C-H-Bindung und dem Knickwinkel gegenüber dem CX_3 -Gerüst auffassen, ähnlich den Wellen in einer Badewanne in Längs- und Querrichtung. Die Höhe der Welle entspricht hier der Wahrscheinlichkeit, das H-Atom in einem gewissen Abstand Q_s vom C-Atom und in einem Knickwinkel Q_b gegen das CX_3 -Gerüst zu finden. Das bemerkenswerte quantenmechanische Ergebnis, das sich aus der Spektroskopie von CHF_3 ergab und in Abbildung 3 abgelesen werden kann, ist, dass neben der Umwandlung einer anfänglichen Streckbewegung (bei 0 fs) in Knickbewegung auch eine Delokalisierung des H-Atoms eintritt, ein «Strukturverlust». Nach 80 fs ist es etwa *gleich wahrscheinlich*, das H-Atom in irgendeinem Abstand und irgendeinem Winkel zum CX_3 -Gerüst zu finden, soweit dies mit der Gesamtenergie des Moleküls überhaupt vereinbar ist (grosse Auslenkungen in jeder der beiden Richtungen erfordern Energie [4]). Es wäre ganz falsch zu sagen, zu einer bestimmten

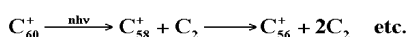
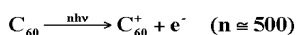
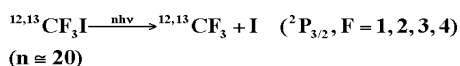
Abbildung 3: «Wellenpaketbewegung» der Wahrscheinlichkeitsdichte für die Molekülstruktur im CHF_3 (siehe Erläuterungen im Text).



Zeit (80 fs) hätte das CHX₃-Molekül eine bestimmte Struktur (wie etwa ein geknicktes Bein). Wir können keinen Film von dieser Struktur drehen. Dieses Ergebnis ist charakteristisch für den Alkyl-CH-Chromophor und tritt ähnlich in anderen Molekülen mit dieser Gruppe auf (auch im Methan CHD₃, mit D-Isotopen), während sich zum Beispiel die acetylenische R-C≡C-H-Gruppierung völlig anders verhält. Solche Ergebnisse haben einige Dogmen der Reaktionskinetik umgestossen und sind wichtig für unser zukünftiges Verständnis chemischer Reaktionen und im Hinblick auf eine mögliche Reaktionssteuerung mit Lasern [3, 4].

Vielphotonenanregung von Molekülen und Infrarotlaserchemie

Die Anregung der Schwingungsbewegung von Molekülen mit intensiven Infrarotlasern ermöglicht neue Arten selektiver Chemie. Während gewöhnliche Lichtabsorption zur Aufnahme der Energie $h\nu$ eines «Photons» oder Lichtquanten führt (h ist die Plancksche Konstante und ν die Frequenz des Lichtes), kann intensive Laseranregung zur Absorption vieler Photonen durch dasselbe Molekül führen, die schliesslich eine Reaktion auslösen. Beim CF₃I-Molekül sind es etwa 20 Photonen eines CO₂-Lasers, die eine C-I-Bindung im Molekül brechen, beim C₆₀-Molekül führt die Absorption von etwa 500 Photonen zur Emission eines Elektrons unter Bildung eines C₆₀⁺-Ions und schliesslich weiterer Fragmente:



Solche Reaktionen können prinzipiell auch «thermisch», durch einfaches Aufheizen der Moleküle, erfolgen. Die Besonderheit der Schwingungsanregung mit Lasern ist die mögliche Selektivität. Hier können wir prinzipiell zwei Arten von Selektivität unterscheiden (Abbildung 4). Bei der *intermolekularen Selektivität* gelingt es, in einer Reaktionsmischung mit unterschiedlichen Molekülen A und B durch Auswahl der Laserfrequenz nur eines (z. B. A) zur Reaktion zu bringen. Sogar nahezu gleiche Moleküle, wie etwa das ¹²CF₃I, das mit dem zu 99% in der

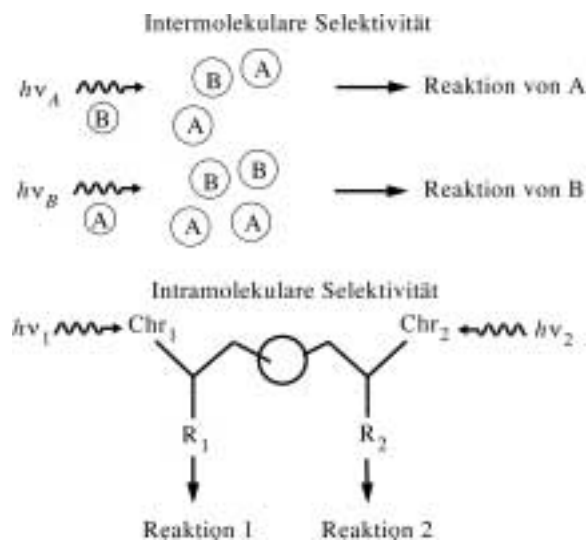


Abbildung 4: Erläuterung der intermolekularen und der intramolekularen Selektivität in der Laserchemie.

natürlichen Mischung vorliegenden ¹²C-Isotop bestückt ist, und das ¹³CF₃I, welches das seltenere (ca. 1%) ¹³C-Isotop enthält, können auf diese Weise selektiv in der Mischung zur Reaktion gebracht werden. Der Prozess eignet sich zur Laserisotopentrennung und könnte nach einem von uns an anderen Molekülen entwickelten Verfahren auch zur industriellen Produktion von ¹³C benutzt werden. Allerdings haben sich frühere Hoffnungen zu einem grösseren Einsatz von nicht radioaktiven ¹³C-Isotopen etwa in der Medizin bis heute nur sehr begrenzt erfüllt, so dass bisher kein grosser Markt für dieses Isotop existiert, was aber für die prinzipielle Frage der Selektion durch Anregung von Molekülbewegungen nicht relevant ist. Die Methodik der Infrarotlaser-Isotopentrennung kann heute als wissenschaftlich weitgehend verstanden gelten und wäre in Zukunft mehr «Entwicklung» als «Forschung». Demgegenüber ist die intramolekulare Selektivität noch ein weitgehend offenes Forschungsgebiet. Hier geht es darum, innerhalb desselben Moleküls bevorzugt eine Stelle (einen bestimmten «Chromophor») zur Schwingungsbewegung und Reaktion zu veranlassen. Dieser Vorgang steht in natürlicher Konkurrenz zum schon erwähnten Prozess der Schwingungsenergiewanderung. Bis zu einer möglichen praktischen Nutzung der intramolekularen Selektivität ist noch ein weiterer Forschungsweg zurückzulegen, aber spekulative Vorstellungen zu einer

Art «Laserchirurgie» an kleinen und grossen Molekülen sowie Biomolekülen gibt es schon heute.

Tunnelreaktionen und der Einfluss des Z-Bosons der Elementarteilchenphysik auf die Kinetik chiraler Moleküle

Tunnelreaktionen entsprechen Molekülbewegungen, die unserer makroskopischen Vorstellungswelt völlig fremd sind. Beispiele sind Umklapp-Prozesse in chiralen Molekülen, bei denen jeweils zwei verschiedene Formen (zwei Enantiomere) vorliegen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abbildung 1). Solche Moleküle sind von besonderer Bedeutung für die organische Chemie und Biochemie, aber auch sonst. Zu den einfachsten Prototypbeispielen zählen das nicht ebene Wasserstoffperoxidmolekül HOOH und analoge Schwefelderivate wie H-S-S-H oder Cl-S-S-Cl. Die Umwandlung zwischen den beiden Spiegelbildformen erfolgt bei den wasserstoffhaltigen Molekülen bevorzugt durch einen Tunnelprozess. Tabelle 1 zeigt in der letzten Spalte Umklappzeiten, die von Picosekunden beim H₂O₂ bis zu Zeiten bei S₂Cl₂ reichen, die das Alter des Universums überschreiten. Dies führt uns zu einem in neuester Zeit theoretisch berechneten Phänomen, wo neue Ergebnisse aus der Hochenergiephysik der Elementarteilchen einen überraschenden Einfluss auf

Molekül	$\frac{\Delta E_{pv}}{(hc)\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta t_{pv}}{s}$	$\frac{\Delta E_{*}}{hc\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tau}{s}$
H ₂ O ₂	4 × 10 ⁻¹⁴	400	11	3 × 10 ⁻¹²
D ₂ O ₂	4 × 10 ⁻¹⁴	400	2	2 × 10 ⁻¹¹
H ₂ S ₂	1 × 10 ⁻¹²	16	2 × 10 ⁻⁶	2 × 10 ⁻⁵
D ₂ S ₂	1 × 10 ⁻¹²	16	5 × 10 ⁻¹⁰	0,07
T ₂ S ₂	1 × 10 ⁻¹²	16	1 × 10 ⁻¹²	33
S ₂ Cl ₂	1 × 10 ⁻¹²	16	<< 10 ⁻⁷⁰	>> 10 ⁶⁰

Tabelle 1: Energien und Zeitskalen für Tunnelprozesse τ und Paritätsverletzung Δt_{pv} in chiralen Molekülen (nach Gottselig et al., *Helv. Chim. Acta*, 2001 und *Angew. Chemie* 2001).

die Molekülbewegung zeigen – und wo umgekehrt das Studium der Molekülbewegung unter Umständen fundamentale Fragen der Hochenergiephysik beantworten könnte.

Das im Jahre 1983 am CERN entdeckte Z-Boson hat eine beispiellos kurze Lebensdauer von 0,26 Yoctosekunden ($1 \text{ ys} = 10^{-24} \text{ s}$) und ist der Überträger der so genannten «schwachen Wechselwirkung» der Physik, ganz analog, wie das Photon der Überträger der aus dem täglichen Leben gewohnten elektrischen und magnetischen Kräfte ist. Die Besonderheit der schwachen Wechselwirkung für die Molekülbewegung besteht darin, dass sie die im Rahmen der gewöhnlich für die Chemie wichtigen elektromagnetischen Kräfte bestehende Symmetrie zwischen «linkshändigen» und «rechtshändigen» chiralen Molekülen verletzt (man spricht von Paritätsverletzung, da die entsprechende Symmetrie auch als Parität, abgekürzt *P*, bezeichnet wird). Streng genommen erlaubt uns erst diese Symmetrieverletzung, in einem absoluten Sinne von der «Linkshändigkeit» von Molekülen zu sprechen, während ohne diese Symmetrieverletzung nur der Gegensatz zwischen «linkshändig» und «rechtshändig» definierbar wäre [1]. Wegen der Paritätsverletzung unterscheiden sich die Energien der beiden Enantiomere chiraler Moleküle um die paritätsverletzende Energie ΔE_{pv} . Tabelle 1 zeigt auch die hierzu gehörenden Zeiten Δt_{pv} für die Paritätsumwandlung in der Bewegung von Molekülen. Wenn Δt_{pv} sehr viel kleiner ist als die Tunnelreaktionszeit τ zwischen den Enantiomeren, wie beim S₂Cl₂, so dominiert die Paritätsverletzung die Molekülbewegung in dem Sinne, dass eine chirale Struktur definitiv energetisch bevorzugt und «ausgefroren» wird, wobei der Tunnelprozess restlos unterdrückt wird. Das entspräche ei-

ner absoluten Festlegung der molekularen «Händigkeit» (z.B. Linkshändigkeit), was vielleicht auch wichtig für die Evolution der Händigkeit in der Biochemie des Lebens sein könnte [1].

An diesem Punkt kommt nun noch die Frage nach der absoluten Zeitrichtung und der anfangs erwähnten absoluten Moleküluhr ins Spiel. Bei Existenz der so genannten CPT-Symmetrie (*C* für Spiegelung Materie-Antimaterie, *P* für Raumspiegelung, *T* für Zeitspiegelung) sind die «rechtshändigen» Enantiomere (also z.B. «R») aus Materie den «linkshändigen» Molekülen aus Antimaterie* (also z.B. L*) symmetrisch genau äquivalent [1, 3]. Dann ist eine Spiegelungseigenschaft nicht absolut beobachtbar (also z.B. der Unterschied zwischen vorwärts und rückwärts laufender Zeit «*T*», wobei es allerdings gleichgültig ist, welche der drei Eigenschaften *C*, *P*, *T* man hierfür auswählt). Wenn man jedoch einen kleinen Energieunterschied zwischen den L*- und R-Molekülen nachweisen könnte, so könnte man durch CPT-Verletzung eine Zeitrichtung neben der Eigenschaft der Händigkeit des Raumes und der Materie-Antimaterie-Eigenschaft absolut definieren (Abbildung 1). Solche Experimente sind allerdings nicht für die nahe Zukunft zu erwarten [1, 3]. Sie sind jedoch über die schon erwähnten Experimente und Rechnungen hinaus von grundlegender Bedeutung für unser Verständnis der Natur.

Literatur

- [1] M. Quack, *Nova Acta Leopoldina* 1999, 81, p. 137.
- [2] A. H. Zewail, «Femto chemistry: concepts and applications», chapter 2, in «Femtosecond Chemistry» (Eds.: J. Manz, L. Woeste), Verlag Chemie, Weinheim, 1995, p. 15.
- [3] M. Quack, «Molecular Femtosecond Quantum Dynamics Between Less than Yoctoseconds and More than Days: Experiment and Theory», chapter 27, in «Femtosecond Chemistry» (Eds.: J. Manz, L. Woeste), VCh, Weinheim, 1995, p. 781.
- [4] R. Marquardt, M. Quack, «Energy Redistribution in Reacting Systems», chapter A.3.13, in «Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry», IOP Publishing, Bristol, 2001.

E-Mail: Martin@Quack.CH
<http://www.chem.ethz.ch/D-CHEM-Prof/quack/quack.html>

Prof. Martin Quack

Laboratorium für Physikalische Chemie
 der ETH Zürich