

Übung 10

Ausgabe:	Freitag, 16.11.2012
Rückgabe:	Freitag, 23.11.2012 vor der Vorlesung (bis 7:45 Uhr)
Besprechung:	Mi./Fr./Mo. 28.11./30.11./03.12.2012 in den Übungsgruppen
Verantwortlich:	1. Inga Jordan / 2. Eduard Miloglyadov

- 10.1** Lesen Sie Kapitel 3 des Kinetik-Skriptes (soweit verteilt), und stellen Sie Fragen (schriftlich), wo Sie Verständnisprobleme haben oder Fehler vermuten. Erarbeiten Sie sich insbesondere auch Kapitel, die nicht explizit in der Vorlesung behandelt wurden. Ihre schriftlich gestellten Fragen hierzu werden in einer speziellen Übungsstunde besprochen werden.
- 10.2*** In einem Experiment zur Rekombinationskinetik von Iodatomen werde blitzlicht-photolytisch 1 bar I_2 Dampf bei 220°C komplett zu Iodatomen ($^2P_{3/2}$) im Grundzustand photolysiert. Die Konzentration der Iodatome werde IR-absorptionsspektroskopisch durch den Feinstruktur-Übergang $^2P_{1/2} \leftarrow ^2P_{3/2}$ bei 7603 cm^{-1} bestimmt.
- 10.2.1** Berechnen Sie die Dopplerbreite bei 220°C .
- 10.2.2** Was ist die Geschwindigkeitskonstante für die Stossverbreiterung und $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stoss}}$ in cm^{-1} mit der Annahme eines effektiven Stossquerschnitts σ_{eff} von 1.0 nm^2 für Stösse von zwei Iodatomen bei 220°C ?
- 10.2.3** Wie ändert sich der maximale Absorptionsquerschnitt $\sigma_{\text{max}}^{\text{abs}}$ im Linienspektrum, wenn die Konzentration der Iodatome auf die Hälfte abnimmt und der effektive Querschnitt für Stösse von I mit I_2 nur 10% des effektiven Stossquerschnittes für Stösse von zwei Iodatomen beträgt? Darf man hier $\Delta\tilde{\nu}_{\text{Stoss}} = \Delta\tilde{\nu}_{\text{StossI mit I}} + \Delta\tilde{\nu}_{\text{StossI mit I}_2}$ annehmen? Darf man mit einem gewöhnlichen Lambert-Beer-Ansatz für das Linienmaximum quantitative spektroskopische Konzentrationsbestimmungen vornehmen?
- Hinweis:* 1. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt unter der Voraussetzung, dass σ druck- und konzentrationsunabhängig ist; 2. Im Verlauf des Experiments ändert sich die Druckverbreiterung. Was bleibt hingegen konstant?
- 10.2.4** Nennen Sie ein allgemeines Vorgehen zur quantitativen spektroskopischen Konzentrationsbestimmung, welches nicht durch das Problem der Stossverbreiterung behindert wird.
- 10.3** Die im Skript angegebenen Prädissoziationslebensdauern des Methylradikals (CH_3 und CD_3) stammen aus den Jahren 1975–1977 (Glänzer *et al.* 1976/77). Dort wurden ältere Spektren, die mit Blitzlichtphotolyse auf Photoplatten aufgenommen

wurden, mit Hilfe von densitometrischen Methoden und einer Simulation der erhaltenen Spektren ausgewertet. Die entsprechenden Linienbreiten für den Schwingungsgrundzustand von CH_3 betragen $\Gamma(\text{CH}_3) = 60 \text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma(\text{CD}_3) = 8 \text{ cm}^{-1}$ im angeregten elektronischen Zustand. Die Linienbreiten zeigen einen grossen Isotopeneffekt, der auf einen Tunneleffekt (verschieden für H und D) zurückgeführt werden kann. Die vermutete geringe Abhängigkeit vom Rotationszustand konnte aufgrund der früheren Daten nicht ermittelt werden. In zwei Arbeiten, ca. 15 Jahre später (Westre *et al.* 1991) und 25 Jahre später (Settersten *et al.* 2003) wurde mit verschiedenen, relativ aufwendigen und fortgeschrittenen Lasertechniken auch die Abhängigkeit der Prädissoziationslinienbreiten vom Rotationszustand ermittelt. Die Daten von Westre *et al.* (1991) sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Rotationszustände im elektronisch angeregten (oberen) Zustand ($'$) sind durch die Rotationsquantenzahl N' bestimmt. Die Daten von Settersten *et al.* (2003) sind in der Tabelle 2 angegeben. Äussern Sie sich zu den Unterschieden in den Ergebnissen der beiden Arbeiten und zur Signifikanz der Rotationsabhängigkeit der Prädissoziationsgeschwindigkeiten. Berechnen Sie die Lebensdauern, die den Linienbreiten entsprechen.

Tabelle 1: Prädissoziationslinienbreiten $\tilde{\Gamma}$ von CH_3 und CD_3 nach Westre *et al.* (1991).

N'	$\tilde{\Gamma} / \text{cm}^{-1}$	
	CH_3	CD_3
2		7.0
3		7.0
4	65	7.0
5	77	7.2
6	80	9.8
7	80	9.8
8	85	9.8
9	85	10.0
10	90	10.9
11	90	11.0
15		15.0

10.4* Ergänzung zum Dopplereffekt (freiwillig)

10.4.1 Sie fahren im Zug an einer festmontierten Sirene, die einen sauberen Ton emittiert, vorbei. Die Töne, welche Sie jeweils bei Annäherung und Entfernung hören, entsprechen genau dem bekannten Kuckuckstonpaar wie aus dem Volkslied „Kuckuck, Kuckuck, rufts aus dem Wald“. Was ist die Geschwindigkeit des Zuges? Äussern Sie sich zum Messfehler bei Ihrer Geschwindigkeitsbestimmung.

10.4.2 Feldversuch: Äussern Sie sich aus dem Gedächtnis zu folgenden Aussagen: Das Intervall im wirklichen Kuckucksruf ist i) grösser, ii) kleiner, iii) genau gleich, iv) sehr variabel von Kuckuck zu Kuckuck im Vergleich zum „Volksliedintervall“. Die Absolutfrequenz ist für alle Kuckucke v) ähnlich oder vi) sehr variabel von Kuckuck zu Kuckuck.

10.4.3 Wie schnell müssen Sie auf eine Ampel, die auf Rot steht, zufahren, damit Sie wahrheitsgemäss sagen können, Sie hätten Grün gesehen?

Tabelle 2: Prädissoziationslinienbreiten $\tilde{\Gamma}$ von CH_3 nach Settersten *et al.* (2003).

		$\tilde{\Gamma}^{(a)} / \text{cm}^{-1}$			$\tilde{\Gamma}^{(a)} / \text{cm}^{-1}$			$\tilde{\Gamma}^{(a)} / \text{cm}^{-1}$
N'	$K'^{(b)}$	CH_3	N'	$K'^{(b)}$	CH_3	N'	$K'^{(b)}$	CH_3
1	0*	79(10)	4	3*	70 (6)	6	3*	88 (6)
1	0*	84(17)	4	3*	74 (7)	6	3*	80 (7)
2	2	83(13)	4	3*	98 (9)	6	3*	81(15)
3	0*	82 (9)	4	3*	106(12)	6	6*	97(11)
3	0*	103(19)	4	3*	94(20)	6	6*	93(14)
3	2	76(14)	5	3*	84 (6)	6	6*	88(14)
3	3*	86 (4)	5	3*	86 (7)	7	0	112(25)
3	3*	81 (9)	5	3*	75 (9)	7	3	98 (7)
3	3*	80(10)	5	3*	69(10)	7	7	93(20)
3	3*	101(13)	5	3*	110(10)	8	3	111(18)
3	3*	80(18)	5	3*	103(16)	9	9*	78(12)
4	2	93 (9)	5	5	98(10)	9	9*	104(15)

^(a) Die Zahl in Klammern bezeichnet den Messfehler (2σ -Abweichung) in Einheiten der letzten Stelle des Messwertes.

^(b) K' ist eine zweite Rotationsquantenzahl, die beim sogenannten symmetrischen Kreisel (mit D_{3h} Symmetrie) wichtig ist.

* Für einige Rotationsniveaus wurde die Prädissoziationslinienbreite aus mehreren unabhängigen Messungen ermittelt.

10.5 Die Linienform (freiwillig)

Das folgende Bild (Abb. 1) wird als Logo einer wissenschaftlichen Gesellschaft verwendet, die nach einem Begründer der Spektroskopie benannt ist (R.W. Bunsen). Versuchen Sie durch eine entsprechende Analyse der Linienform (Abb. 2) herauszufinden, ob es sich um eine Dopplerlinienform, eine Lorentzlinienform oder eine andere häufig auftretende Linienform handelt.



Abbildung 1: Das Logo.

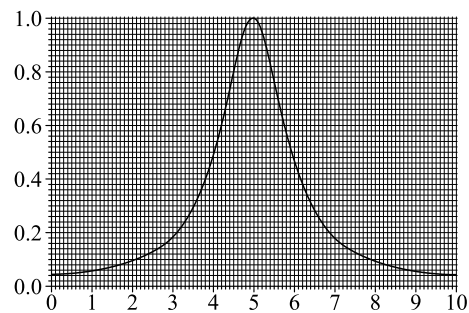


Abbildung 2: Die Linienform.

10.6* C. N. Parkinson hat in seinem lesenswerten Buch „Parkinson’s law and other studies in administration“ ein allgemeines empirisches Wachstumsgesetz für Verwaltungen vorgeschlagen, wobei er sich auf Daten zur Zahl des Personals der britischen Kolonialverwaltung beruft (siehe beiliegender Text).

Prüfen Sie durch geeignete graphische Auftragung nach, ob es sich wie vorgeschlagen um ein Wachstumsgesetz entsprechend einer Kinetik erster Ordnung handelt. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für diesen Fall und ermitteln Sie den Korrelationskoeffizienten sowie die Verdopplungszeit. Ermitteln Sie auch, wann nach diesem hypothetischen Wachstumsgesetz die Zahl 7 Milliarden für die Kolonialverwaltung erreicht wäre (das ist etwa die Weltbevölkerung 2011).

- 10.7*** Lesen Sie den verteilten Artikel *Von den „unmeßbar schnellen“ chemischen Reaktionen zur Bestimmung ultrakurzer Zeiten für chemische Primärprozesse* aus dem Akademiejournal 2003 zum Jahr der Chemie (S. 38–44) und stellen Sie Fragen, wo Sie Verständnisprobleme haben oder weitere Erläuterungen wünschen.

INJO, 13. November 2012

Kopie nur für Vorlesungszwecke

PARKINSON'S LAW

was one of rapid development in naval technique. The use of the flying machine was no longer confined to the eccentric. Electrical devices were being multiplied and elaborated. Submarines were tolerated if not approved. Engineer officers were beginning to be regarded as almost human. In so revolutionary an age we might expect that storekeepers would have more elaborate inventories to compile. We might not wonder to see more draughtsmen on the payroll, more designers, more technicians and scientists. But these, the dockyard officials, increased only by 40 per cent in number when the men of Whitehall increased their total by nearly 80 per cent. For every new foreman or electrical engineer at Portsmouth there had to be two more clerks at Charing Cross. From this we might be tempted to conclude, provisionally, that the rate of increase in administrative staff is likely to be double that of the technical staff at a time when the actually useful strength (in this case, of seamen) is being reduced by 31.5 per cent. It has been proved statistically, however, that this last percentage is irrelevant. The officials would have multiplied at the same rate had there been no actual seamen at all.

It would be interesting to follow the further progress by which the 8118 Admiralty staff of 1935 came to number 33,788 by 1954. But the staff of the Colonial Office affords a better field of study during a period of imperial decline. Admiralty statistics are complicated by factors (like the Fleet Air Arm) that make comparison difficult as between one year and the next. The Colonial Office growth is more significant in that it is more purely administrative. Here the relevant statistics are as follows:

10

PARKINSON'S LAW

1935	1939	1943	1947	1954
372	450	817	1139	1661

Before showing what the rate of increase is, we must observe that the extent of this department's responsibilities was far from constant during these twenty years. The colonial territories were not much altered in area or population between 1935 and 1939. They were considerably diminished by 1943, certain areas being in enemy hands. They were increased again in 1947, but have since then shrunk steadily from year to year as successive colonies achieve self-government. It would be rational to suppose that these changes in the scope of Empire would be reflected in the size of its central administration. But a glance at the figures is enough to convince us that the staff totals represent nothing but so many stages in an inevitable increase. And this increase, although related to that observed in other departments, has nothing to do with the size — or even the existence — of the Empire. What are the percentages of increase? We must ignore, for this purpose, the rapid increase in staff which accompanied the diminution of responsibility during World War II. We should note rather, the peacetime rates of increase: over 5.24 per cent between 1935 and 1939, and 6.55 per cent between 1947 and 1954. This gives an average increase of 5.89 per cent each year, a percentage markedly similar to that already found in the Admiralty staff increase between 1914 and 1928.

Further and detailed statistical analysis of departmental staffs would be inappropriate in such a work as this. It

11

is hoped, however, to reach a tentative conclusion regarding the time likely to elapse between a given official's first appointment and the later appointment of his two or more assistants.

Dealing with the problem of pure staff accumulation, all our researches so far completed point to an average increase of 5.75 per cent per year. This fact established, it now becomes possible to state Parkinson's Law in mathematical form: In any public administrative department not actually at war, the staff increase may be expected to follow this formula —

$$x = \frac{2k^m + 1}{n}$$

k is the number of staff seeking promotion through the appointment of subordinates; l represents the difference between the ages of appointment and retirement; m is the number of man-hours devoted to answering minutes within the department; and n is the number of effective units being administered. x will be the number of new staff required each year. Mathematicians will realize, of course, that to find the percentage increase they must multiply x by 100 and divide by the total of the previous year, thus:

$$\frac{100 (2k^m + 1)}{yn} \%$$

where y represents the total original staff. This figure will invariably prove to be between 5.17 per cent and 6.56 per cent, irrespective of any variation in the amount of work (if any) to be done.

The discovery of this formula and of the general principles upon which it is based has, of course, no political value. No attempt has been made to inquire whether departments ought to grow in size. Those who hold that this growth is essential to gain full employment are fully entitled to their opinion. Those who doubt the stability of an economy based upon reading each other's minutes are equally entitled to theirs. It would probably be premature to attempt at this stage any inquiry into the quantitative ratio that should exist between the administrators and the administered. Granted, however, that a maximum ratio exists, it should soon be possible to ascertain by formula how many years will elapse before that ratio, in any given community, will be reached. The forecasting of such a result will again have no political value. Nor can it be sufficiently emphasized that Parkinson's Law is a purely scientific discovery, inapplicable except in theory to the politics of the day. It is not the business of the botanist to eradicate the weeds. Enough for him if he can tell us just how fast they grow.

Von den „unmeßbar schnellen“ chemischen Reaktionen zur Bestimmung ultrakurzer Zeiten für chemische Primärprozesse

Martin Quack

Prof. Martin Quack, ETH Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie,
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich, Schweiz

Akademie-Journal der Union der deutschen Akademien der Wissenschaften
(Themenschwerpunkt Chemie) 1, 38 – 44 (2003)

With compliments from

Reprinted from

Die moderne chemische Reaktionskinetik begann vor etwa 50 Jahren mit der Messung von zuvor für „unmeßbar schnell“ gehaltenen Reaktionen in Zeiten von Millionstel Sekunden (Mikrosekunden) durch die Techniken der Relaxationskinetik und der Blitzlichtphotolyse [1, 2]. Mit der Einführung von Laserpulstechniken konnten im Verlaufe der Jahrzehnte immer schnellere chemische Reaktionen erfaßt werden bis hin zu Femtosekunden (10^{-15} s, Milliardstel einer Millionstel Sekunde [3, 4]). Daneben stehen die hochauflösend spektroskopischen Methoden der „quantenchemischen Kinetik“ [5-9], die heute die Primärprozesse der Molekülbewegung bei sogar noch kürzeren Zeiten auf der Grundlage der zeitabhängigen Schrödingergleichung [10] untersuchen. Moleküle in Bewegung stehen am Beginn jeder chemischen Umwandlung. Das Verständnis der Molekülbewegung führt zu einem tieferen Verständnis der molekularen Kinetik (vom Griechischen für Bewegung), der Lehre von den Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Besonders wichtig sind hierbei die Prozesse der Energiewanderung in Molekülen. Das Verständnis solcher Prozesse ist wichtig für zukünftige Entwicklungen selektiver Chemie, einer Art physikalischer „Molekülchirurgie“. Spekulativ kann man solche Prozesse sogar verknüpfen mit Überlegungen zu einer molekularen Grundlage von Gedanken und Willensfreiheit. Molekülbewegung kann aber auch zur Untersuchung fundamentaler Symmetrieprinzipien in der Natur und der Zeit selbst benutzt werden. Aristoteles bemerkte: „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 [11].

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

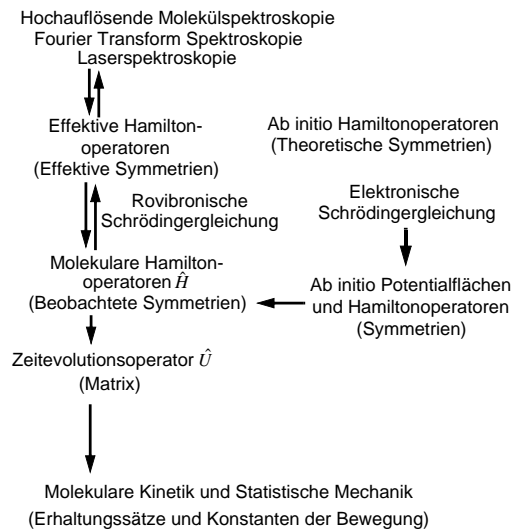
Gleichungen gehört zum Lehr- und Lernstoff der ersten Semester im Chemiestudium. Durch Messung der Kinetik bei immer kürzeren Zeiten sind über viele Jahrzehnte enorme Fortschritte gemacht worden. Um 1950 sprach Manfred Eigen [1] von der Messung „unmeßbar schneller Reaktionen“ auf einer Zeitskala von Mikrosekunden ($1 \mu\text{s} = 10^{-6}$ s, Millionstel Sekunden). Heute ist das Zauberwort „Femtosekundenchemie“ ($1 \text{fs} = 10^{-15}$ s = 1 Milliardstel einer Mikrosekunde [2, 3]). Wir haben in Zürich einen vom Konzept her neuen Zugang zur Untersuchung sehr schneller molekularer Prozesse entwickelt mit effektiven Zeitaufösungen bis zu zehntel Femtosekunden (bis ca. 0,2 fs) und prinzipiell auch schneller [5]. Das Verfahren beruht auf der sehr genauen Messung und Analyse der Frequenzen von Spektrallinien im Infrarotspektrum von Molekülen (im Wesentlichen ohne Zeitmessung) und Auswer-

tung mit Hilfe der von Schrödinger 1926 in Zürich erstmals formulierten zeitabhängigen Schrödingergleichung [10], 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 Abb.1 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 Frequenzunbestimmtheit ist. Abb. 2 zeigt ein Beispiel einer sehr genauen Frequenzmessung im Spektrum des Methanmoleküls. Wesentlich höhere Rekordzahlen von 10^{13} bis 10^{15} sind mit Spezialtechniken erreichbar. Wichtiger als diese 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 ver-

MOLEKÜLSPEKTREN



MOLEKÜLDYNAMIK

schieden ist von unseren makroskopischen Modellvorstellungen, die gelegentlich auch in scheinbar „didaktischen“ Molekülbildern und Filmen niedergelegt werden. Details zur quantenmechanischen Analyse der wirklichen molekularen „quantenchemischen Kinetik“ finden sich in [5-11] und der dort zitierten Literatur. Wir wollen hier einige beispielhafte Anwendungen erwähnen:

Abb. 1
 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 [5, 11]

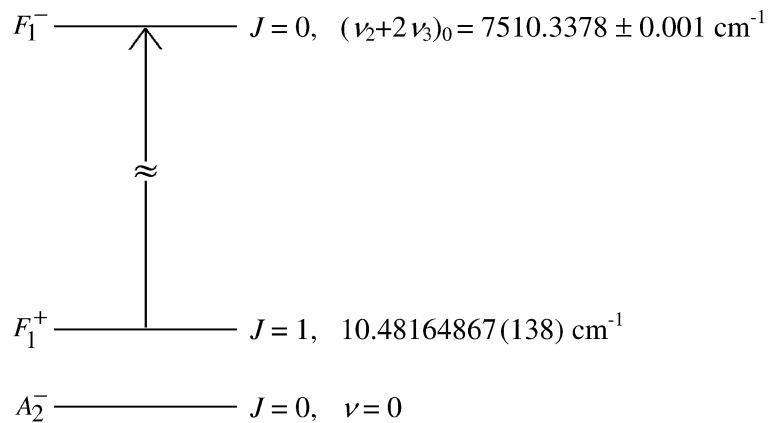
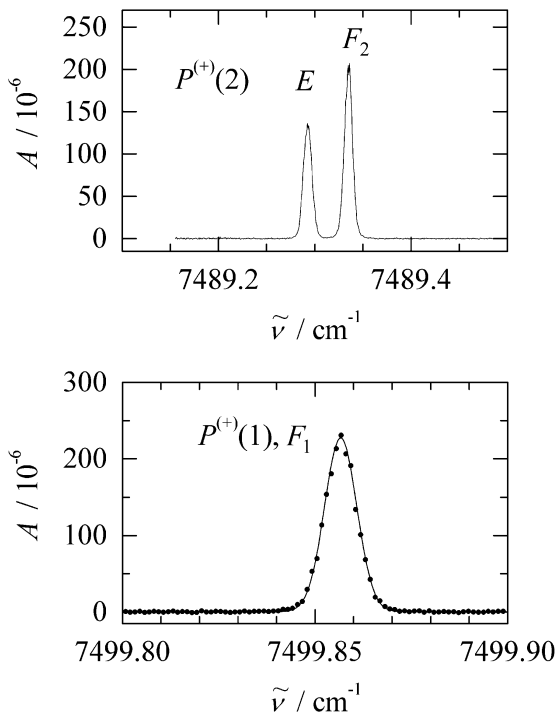


Abb. 2
 Beispielhaftes Spektrum des Methanmoleküls CH_4 im nahen Infrarot mit einem hochfrequenzreinen Diodenlaser in einer gepulsten Überschallstrahllexpansion gemessen. Die Analyse der Dopplerlinienform ergibt eine effektive Temperatur $T_{\text{eff}} = 53.7(2)$ K für $P(1)$. Das Niveauschema b) am Fuß der Abbildung zeigt die genau vermessenen Energieniveaus, die mit ihren Symmetriesymbolen bezeichnet sind. M. Hippler und M. Quack, 2002, zitiert aus [7]

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 „Beine“ des Moleküls in Abb. 5 weiter unten kann z.B. eine solche Gruppe sein (entweder Chr_1 oder R_1).

Es ist nun eine interessante Frage, was im Molekül passiert, wenn man ein solches Strukturelement in Bewegung versetzt, 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 Abb. 3 für das Freon CHF_3 dargestellt. Man kann dies als eine quantenmechanische Wellenbewegung entlang zweier Koordinaten auffassen (x und y in Abb. 4), die der Dehnung der CH-Bindung (Q_s in Abb. 3, analog x in Abb. 4) und dem Knickwinkel gegenüber dem CX_3 -Gerüst (Q_b in Abb. 3, analog y in Abb. 4) entsprechen, 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 vom C-Atom und in einem Knickwinkel gegen das CX_3 -Gerüst zu finden. Das bemerkenswerte quantenmechanische Ergebnis, das sich aus der Spektroskopie von CHF_3 ergab und in Abb. 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 irgend einem Abstand und irgend einem 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 [8]). Es wäre ganz falsch zu sagen, zu einer bestimmten Zeit (80 fs) hätte das CHX_3 -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 CHD_3 , mit D-Isotopen), während sich zum Beispiel die acetylenische $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ -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 [5, 8].

Nach diesen wissenschaftlich gut gesicherten Ergebnissen wollen wir uns einer sehr spekulativen Überlegung zu einer möglichen molekülkinetischen Grundlage der Gedanken- und Entscheidungsbildung im Gehirn zuwenden, die einen Bezug zu neueren, intensiven Diskussionen innerhalb der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften zur menschlichen Willens- und Handlungsfreiheit hat, einem in Philosophie, Religion und Literatur natürlich sehr alten Thema [12]. Wenn wir gemäß der ersten Hypothese einer zukünftigen Molekularpsychologie [7] einmal annehmen, daß ein elementarer menschlicher Gedanke oder eine Entscheidung molekülkinetisch durch eine chemische Reaktion eines einzelnen Moleküls entsteht, ganz analog zum Elementarakt des Sehens, der mit einer photochemischen cis-trans Isomerisierung des Retinalmoleküls beginnt, dann hängt dieser „gedankliche Primärprozeß“ offenbar von der Natur der molekularen Prozesse ab. Hierbei stellen sich drei miteinander verknüpfte Fragen.

1. Ist diese molekulare Entscheidung reversibel (zeitumkehrsymmetrische Moleküldynamik)?
2. Ist sie reproduzierbar und vorhersagbar?
3. Ist sie durch die Einwirkung eines unabhängigen Phänomens beeinflussbar, das wir als subjektiven freien Willen bezeichnen könnten?

Die ersten Fragen beziehen sich auf die Möglichkeit einer Zeitumkehr und einer Wiederholung eines Gedankens nach zweifacher Zeitumkehr. Dies würde die Einzigartigkeit einer historischen Entscheidung in Frage stellen. In der „gewöhnlichen“ Mechanik (auch Moleküldynamik) existiert diese Einzigartigkeit nicht, wohl aber wird sie im täglichen Leben vorausgesetzt. Die Symmetriebrechung, die zu dieser Einzigartigkeit führt, könnte de facto oder de lege sein, wir wissen die Antwort hierauf nicht [7, 11]. Die zweite Frage zur Vorhersagbarkeit der molekularen Entscheidung hängt mit der potentiellen Unbestimmtheit der molekularen Quantendynamik zusammen. Wie in Abb. 4 erläutert ist, kennen wir zwei Typen von molekularer Dynamik (von Molekül zu Molekül und sogar je nach Strukturelement verschieden).

Der erste Typus „S“ entspricht einer statistisch delokalisierten und dementsprechend „unbe-

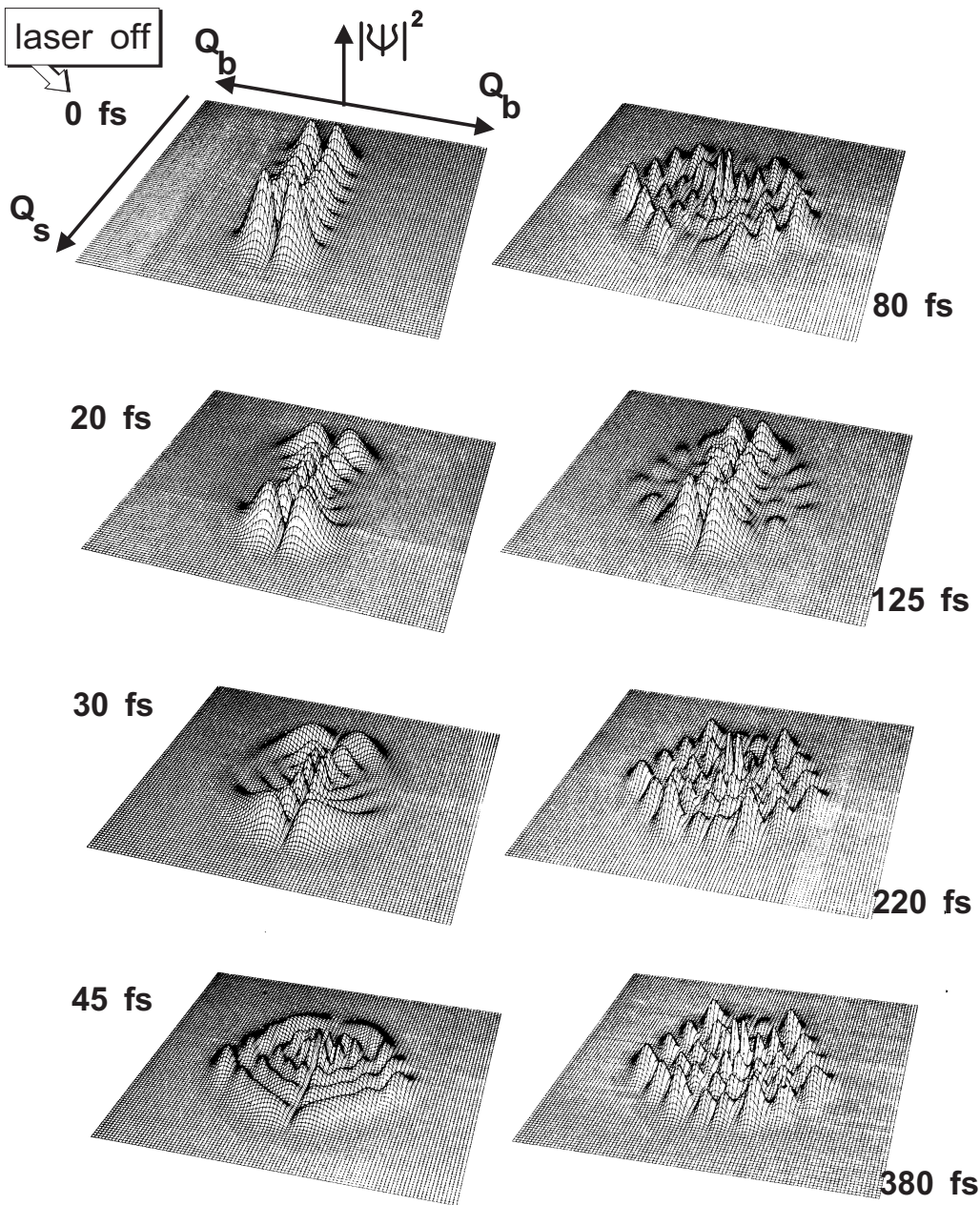


Abb. 3
„Wellenpaketbewegung“ der Wahrscheinlichkeitsdichte für die Molekülstruktur im CHF_3 (s.Text) nach [8]

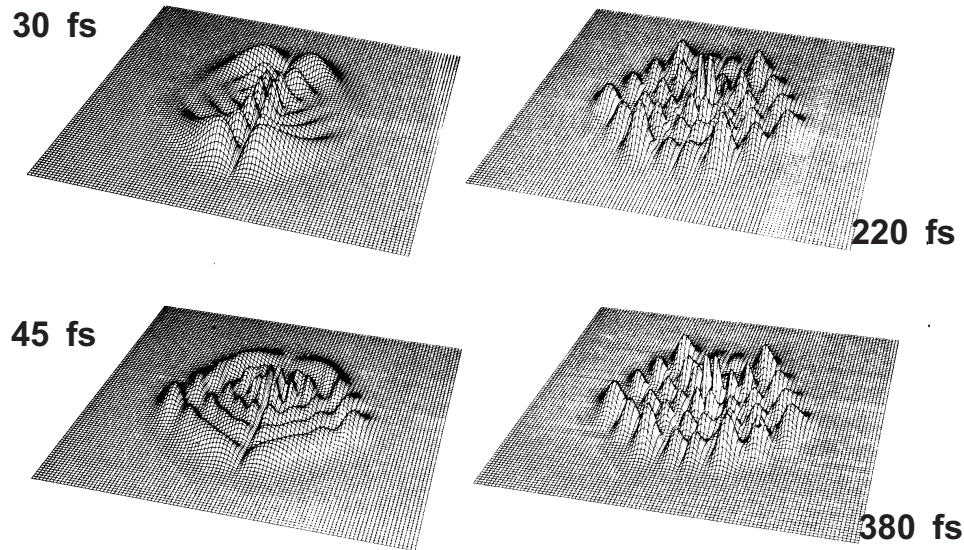
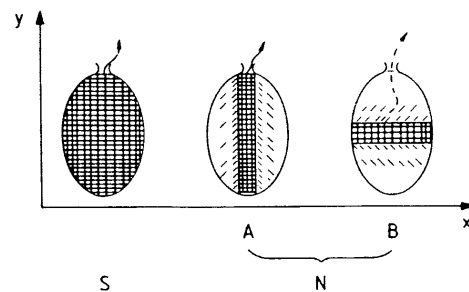


Abb. 4
Schema der Äquipotentiallinien und Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen in einem Modell zweier gekoppelter Schwingungen eines Moleküls (x könnte die Streckschwingung Q_s in Abb. 3 sein, y die Knickschwingung Q_b). Die Äquipotentiallinie in einem „Badewannenmodell“ entspricht dem Niveau eines gleichmäßigen Wasserspiegels am Rande der Badewanne. Im statistischen Fall S füllt die Wahrscheinlichkeitsdichte dementsprechend den zur Verfügung stehenden „Raum“ in der Badewanne aus. Im Fall „ N “ werden gewisse Raumbereiche durch das „Wasser“ nicht erreicht

stimmten“ Dynamik, so wie es für den Fall des CHF_3 in Abb. 3 gezeigt ist. Der zweite Typus „ N “ entspricht einer quantenharmonischen quasi-klassischen und praktisch vorhersagbaren Dynamik. Die Evolution könnte durch Selektion geeigneter Moleküle und ihrer Reaktionen einen von beiden Fällen oder auch nebeneinander beide für verschiedene Aufgaben im Gehirn selektiert haben. Natürlich wissen wir nichts über die Gedankenbildung und daher sind solche Überlegungen momentan reine Spekulation. Immerhin zeigen die Möglichkeiten der Molekülkinetik, in welche Richtung man forschen könnte. Selbst eine quantenmechanisch unbestimmte Dynamik würde aber nur zu einer „objektiven Willensfreiheit“ (im Sinne einer objektiven Nichtvorhersag-

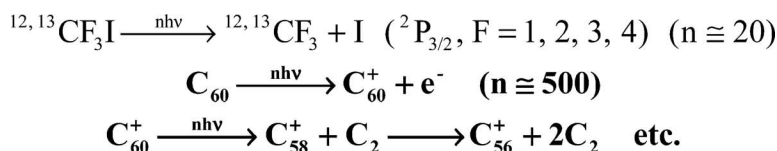
barkeit) führen. Eine „subjektive“ Willensfreiheit auf molekülkinetischer Ebene erfordert Annahmen, die mit unserem gegenwärtigen physi-



kalisch-chemischen Verständnis der Moleküldynamik nicht vereinbar sind. Im täglichen Leben gehen wir jedoch davon aus, daß die subjektive Willensfreiheit existiert (siehe [12]). Nach diesen sehr spekulativen Überlegungen wollen wir uns nun wieder molekülkinetischen Vorgängen zuwenden.

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 Lichtquantens 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 CF_3I -Molekül sind es etwa 20 Photonen eines CO_2 -Lasers, die eine C-I-Bindung im Molekül brechen, beim C_{60} -Molekül führt die Absorption von etwa 500 Photonen zur Emission eines Elektrons unter Bildung eines 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 (Abb. 5). 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. So-

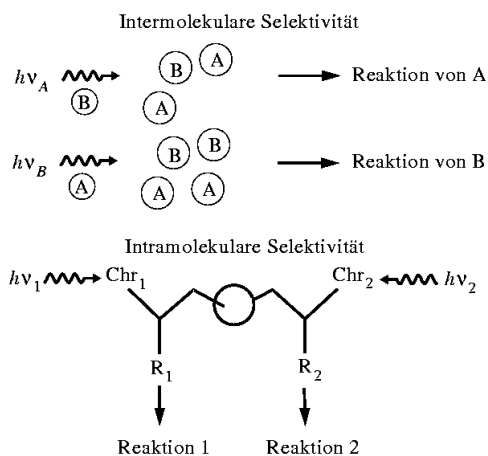


Abb. 5
Erläuterung der intermolekularen und der intramolekularen Selektivität in der Laserchemie

gar nahezu gleiche Moleküle, wie etwa das ${}^{12}\text{CF}_3\text{I}$, das mit dem zu 99 % in der natürlichen Mischung vorliegenden ${}^{12}\text{C}$ -Isotop des Kohlenstoffs bestückt ist, und das ${}^{13}\text{CF}_3\text{I}$, welches das seltenere (ca. 1 %) ${}^{13}\text{C}$ -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 ${}^{13}\text{C}$ benutzt werden. Allerdings haben sich frühere Hoffnungen zu einem größeren Einsatz von nicht radioaktiven ${}^{13}\text{C}$ -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. Es geht darum, innerhalb desselben Moleküls bevorzugt eine Stelle (einen bestimmten „Chromophor“ Chr_1 oder Chr_2) zur Schwingungsbewegung und Reaktion zu veranlassen. Dieser Vorgang steht in natürlicher Konkurrenz zum Prozeß der Schwingungsenergiewanderung. Bis zu einer möglichen praktischen Nutzung der intramolekularen Selektivität ist noch ein weiter 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 Umklappprozesse in chiralen Molekülen, bei denen jeweils zwei verschiedene Formen (zwei Enantiomere) vorliegen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abb. 6). Solche Moleküle sind von besonderer Bedeutung, vor allem für die organische Chemie und Biochemie. 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. Tab. 1 zeigt in der letzten Spalte Umklappzeiten, die von Picosekunden beim H_2O_2 bis zu Zeiten bei S_2Cl_2 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 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 sog. „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 [11]. Wegen der Paritätsverletzung unterscheiden sich die Energien der beiden Enantiomere chiraler Moleküle um die paritätsverletzende Energie ΔE_{pv} . Tab. 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 zwischen den Enantiomeren, wie beim S_2Cl_2 , 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 einer absoluten Festlegung der molekularen „Händigkeit“ (z. B. Linkshändigkeit), was vielleicht auch wichtig für die Evolution der Händigkeit in der Biochemie des Lebens sein könnte [11].

An diesem Punkt kommt nun noch die Frage nach der absoluten Zeitrichtung und der anfangs erwähnten absoluten Moleküluhr ins Spiel. Bei Existenz der sog. 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 [5, 11]. 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

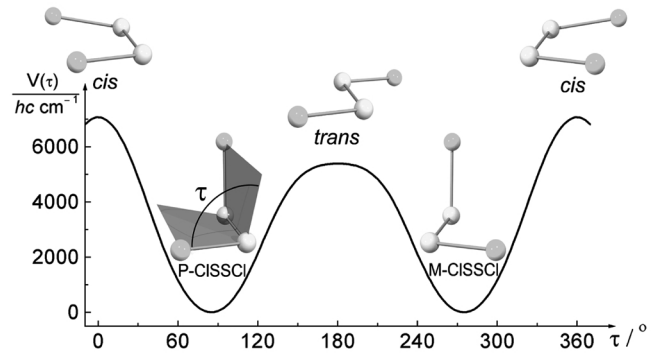


Abb. 6

Darstellung der Stereomutation im chiralen Cl-S-S-Cl Molekül. $V(\tau)$ ist die potentielle Energie als Funktion des Torsionswinkels τ . Die chiralen Gleichgewichtsgeometrien im Minimum des Potentials nahe 90° und 270° sind für beide Spiegelbildformen gezeigt. Während beim Cl_2S_2 die Umwandlung durch Tunneln vollständig unterdrückt ist, wandelt sich das ansonsten ähnliche H_2O_2 -Molekül durch Tunneln bei kleiner Energie innerhalb von Picosekunden (Tab. 1) zwischen den beiden Formen um, ohne je die Energie des Potentialmaximums zu erreichen. Demgegenüber würde eine klassische Umwandlung das Überschreiten der Potentialschwelle in der *trans*-Geometrie oder der *cis*-Geometrie erfordern, beide planar und achiral, eigentlich Sattelpunkte der vieldimensionalen Potentialenergiehyperfläche (nach Gottselig et al, zitiert in [6,7])

Molekül	$\frac{\Delta E_{pv}}{(hc) \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta t_{pv}}{\text{s}}$	$\frac{\Delta E_{\pm}}{hc \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\tau_{RL}}{\text{s}}$
H_2O_2	4×10^{-14}	400	11	1.5×10^{-12}
D_2O_2	4×10^{-14}	400	2	1×10^{-11}
HSOH	4×10^{-13}	40	2×10^{-3}	8×10^{-9}
DSOD	4×10^{-13}	40	1×10^{-5}	1.5×10^{-6}
TSOT	4×10^{-13}	40	3×10^{-7}	5×10^{-5}
H_2S_2	1×10^{-12}	16	2×10^{-6}	1×10^{-5}
D_2S_2	1×10^{-12}	16	5×10^{-10}	0.03
T_2S_2	1×10^{-12}	16	1×10^{-12}	16
S_2Cl_2	1×10^{-12}	16	$\ll 10^{-70}$	$\gg 10^{60}$

Tab. 1

Es ist für chirale Moleküle der in Abb. 6 gezeigten, prinzipiellen chiralen Struktur der paritätsverletzende Energieunterschied ΔE_{pv} zwischen der linkshändigen“ und „rechtshändigen“ Form, die Tunnelaufspaltungen ΔE_{\pm} sowie die Umwandlungszeiten der „rechtshändigen“ (*R*) Form in die „linkshändige“ (*L*) Form, τ_{RL} angegeben (die systematische chemische Nomenklatur würde hier von *P* und *M* Form sprechen)

man durch CPT-Verletzung eine Zeitrichtung neben der Eigenschaft der Händigkeit des Raumes und der Materie-Antimaterie-Eigenschaft absolut definieren. Prinzipiell realistische Vorschläge für solche Experimente mit extrem hoher Genauigkeit nach einem Verfahren aus [5] unter Verwendung von chiralen Antiwasserstoffclustern sind schon gemacht worden [7]. Solche Experimente sind allerdings nicht für die nahe Zukunft zu erwarten [5, 7, 11]. Sie sind jedoch über die erwähnten Experimente und Rechnungen hinaus von grundlegender Bedeutung für unser Verständnis der Natur. Ein denkbarer, „ultralangsa-mer“ chemischer Primärprozeß würde eine fundamentale, neue Aussage über die Zeit selbst erlauben.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Martin Quack
ETH Zürich
Laboratorium für Physikalische Chemie
Wolfgang-Pauli-Straße 10
CH-8093 Zürich/Schweiz
Tel. 0041-1-632 44 21
Fax 0041-1-632 10 21
email: Martin@Quack.ch

Anmerkungen

- ^[1] M. Eigen, „Die unmeßbar schnellen Reaktionen (Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften)“, Vol. 281, Harri Deutsch, Thun und Frankfurt, 1996.
- ^[2] G. Porter, „Flash photolysis into the femtosecond – a race against time“, chapter 1, p. 3-13, in „Femtosecond Chemistry“, Vol. 1 (Eds.: J. Manz, L. Woeste), Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- ^[3] A. H. Zewail, „Femtochemistry: concepts and applications“, chapter 2, p. 15-128, in „Femtosecond Chemistry“, (Eds.: J. Manz, L. Woeste), Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- ^[4] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, *Nature*, 2002, *419*, p. 803-807.
- ^[5] M. Quack, „Molecular femtosecond quantum dynamics between less than yoctoseconds and more than days: Experiment and theory“, chapter 27, p. 781-818, in „Femtosecond chemistry, Proc. Berlin Conf. Femtosecond Chemistry, Berlin (March 1993)“, (Eds.: J. Manz, L. Woeste), Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- ^[6] M. Quack, *Chimia*, 2001, *55*, p. 753-758.
- ^[7] M. Quack, *Chimia*, 2003, *57*, p. 147-160.
- ^[8] R. Marquardt, M. Quack, „Energy Redistribution in Reacting Systems“, chapter A. 3.13, p. 897-936, in „Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry“, Vol. 1 (Fundamentals) (Eds.: J. H. Moore, N. Spencer), IOP publishing, Bristol, 2001.
- ^[9] D. Luckhaus, M. Quack, „Gas Phase Kinetics Studies“, chapter B. 2.5, p. 1871-1903, in „Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry“, Vol. 2 (Methods) (Eds.: J. H. Moore, N. Spencer), IOP publishing, Bristol, 2001.
- ^[10] E. Schrödinger, *Annalen der Physik IV. Folge*, 1926, *81*, p. 109-139.
- ^[11] M. Quack, *Nova Acta Leopoldina*, 1999, *81*, p. 137-173.
- ^[12] In „Das Amulett“ von Conrad Ferdinand Meyer findet sich eine hübsche Diskussion im dritten Kapitel kurz vor der ersten Erwähnung des „Medaillons“, die aus einer spezifischen Sicht die wesentlichen Punkte klar erläutert, die auch in der Diskussion der BBAW wieder (aus ganz anderer, mehr weltlicher Sicht des Strafrechts) zum Vorschein kamen.