

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

Martin Quack

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-

tion mit Hilfe der von Schrödinger 1926 in Zürich erstmals formulierten zeitabhängigen Schrödingergleichung [10], einer Differentialgleichung für die zeitabhängige molekulare „Wellenfunktion“  $\Psi$ .

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

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  $\nu$  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-

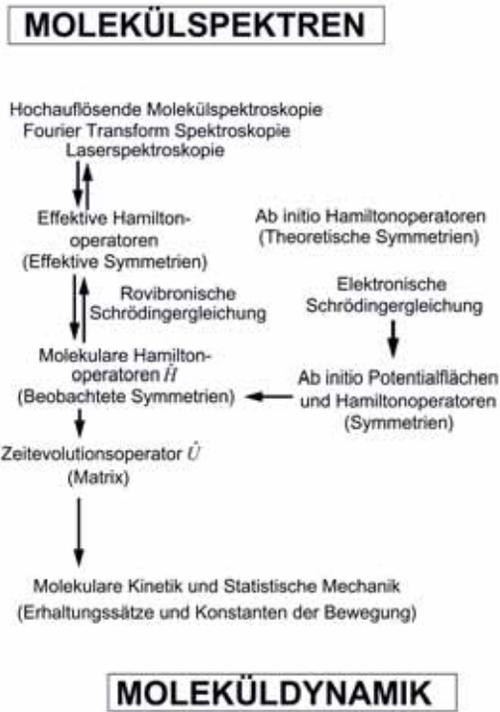


Abb. 1 Schema zur Ermittlung der Moleküldynamik aus Molekülspektren. Der Ausgangspunkt sind experimentell beobachtete Infrarotspektren von Molekülen, die in mehreren Schritten einer komplexen Analyse ausgewertet werden können, wobei am Ende die Kinetik und Bewegung von Molekülen erschlossen wird. Prinzipiell 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]

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:

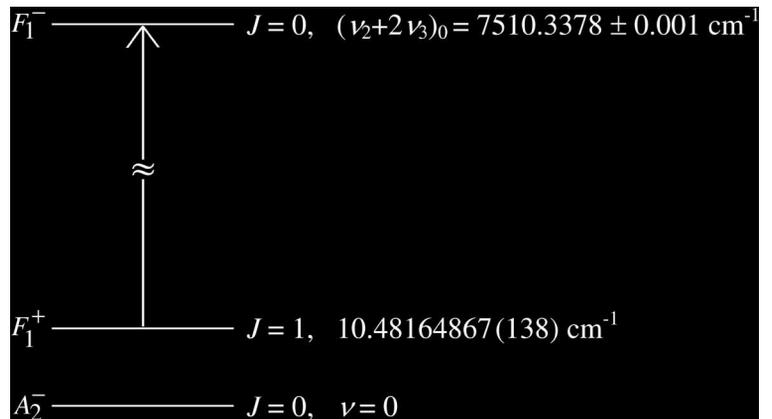
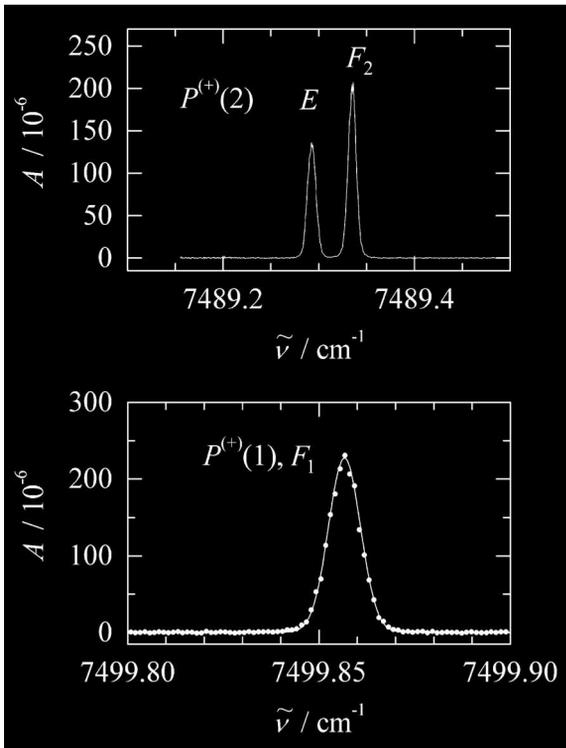


Abb. 2 Beispielhaftes Spektrum des Methanmoleküls  $\text{CH}_4$  im nahen Infrarot mit einem hochfrequenzreinen Diodenlaser in einer gepulsten Überschallstrahllexpansion gemessen. Die Analyse der Dopplerlinienform ergibt eine effektive Temperatur  $T_{\text{eff}} = 53.7(2) \text{ K}$  für  $P(1)$ . 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  $\text{Chr}_1$  oder  $\text{R}_1$ ).

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  $\text{CHX}_3$ -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  $\text{CX}_3$ -Gerüst umgewandelt wird. Die quantenmechanische Natur dieser Bewegung ist sehr interessant, und in Abb. 3 für das Freon  $\text{CHF}_3$  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  $\text{CX}_3$ -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  $\text{CX}_3$ -Gerüst zu finden. Das bemerkenswerte quantenmechanische Ergebnis, das sich aus der Spektroskopie von  $\text{CHF}_3$  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  $\text{CX}_3$ -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  $\text{CHX}_3$ -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  $\text{CHD}_3$ , 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-

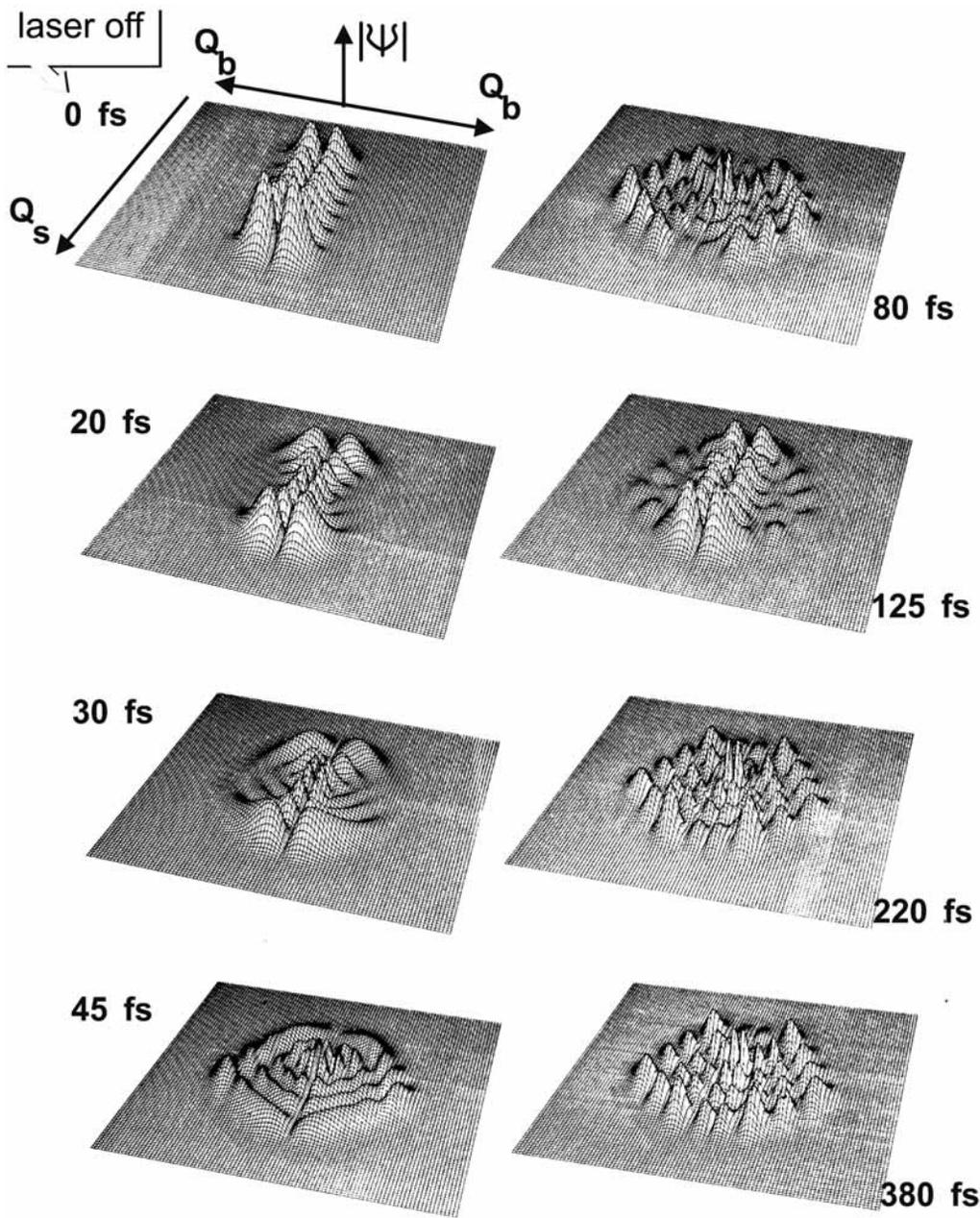


Abb. 3  
„Wellenpaketbewegung“ der Wahrscheinlichkeitsdichte für die Molekülstruktur im CHF<sub>3</sub> (s.Text) nach [8]

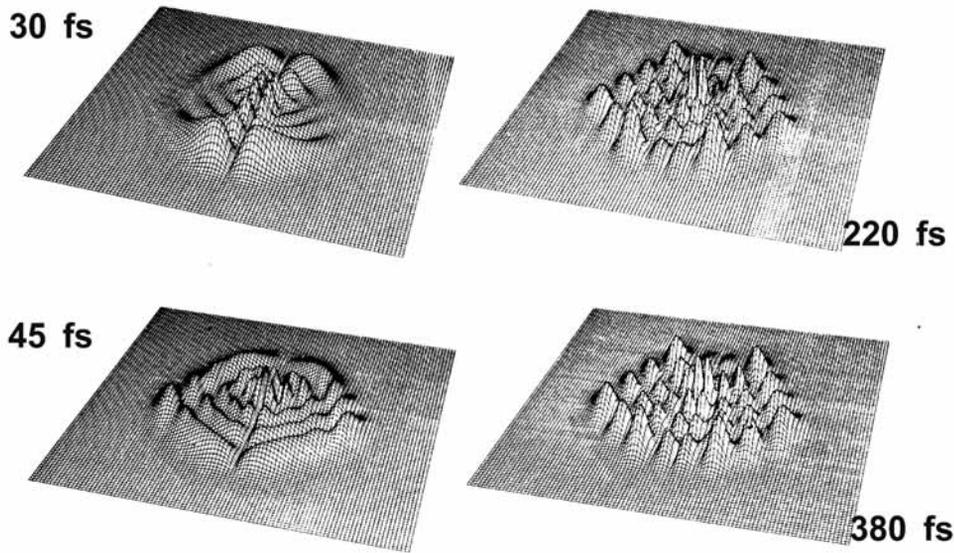
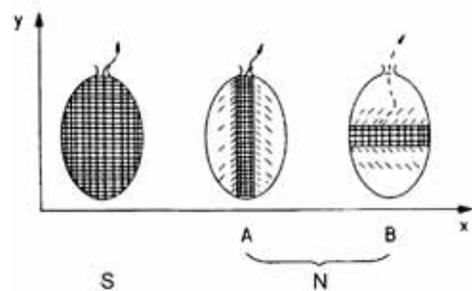


Abb. 4  
Schema der Äquipotentiallinien und Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen in einem Modell zweier gekoppelter Schwingungen eines Moleküls ( $x$  könnte die Streckschwingung  $Q_s$  in Abb. 3 sein,  $y$  die Knickschwingung  $Q_b$ ). Die Äquipotentiallinie in einem „Badewannenmodell“ entspricht 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<sub>3</sub> 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-

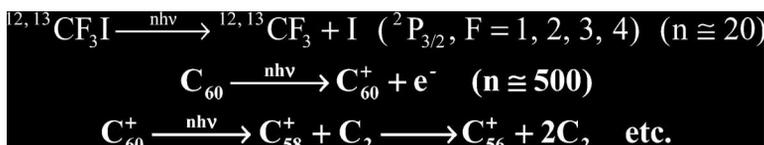
barkeit) führen. Eine „subjektive“ Willensfreiheit auf molekülkinetischer Ebene erfordert Annahmen, die mit unserem gegenwärtigen physi-



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  $\nu$  die Frequenz des Lichtes), kann intensive Laseranregung zur Absorption vieler Photonen durch dasselbe Molekül führen, die schließlich eine Reaktion auslösen. Beim  $\text{CF}_3\text{I}$ -Molekül sind es etwa 20 Photonen eines  $\text{CO}_2$ -Lasers, die eine C-I-Bindung im Molekül brechen, beim  $\text{C}_{60}$ -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-

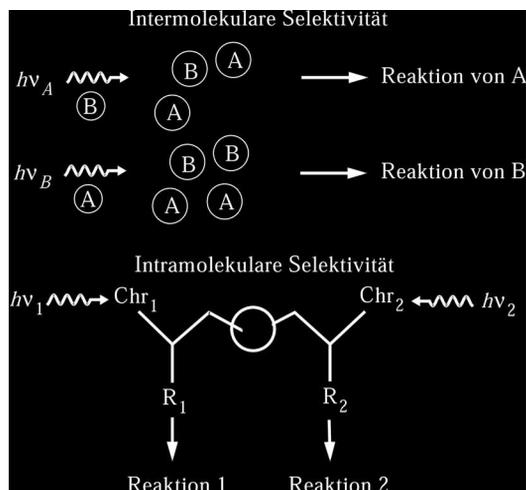


Abb. 5  
Erläuterung der intermolekularen und der intramolekularen Selektivität in der Laserchemie

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“  $\text{Chr}_1$  oder  $\text{Chr}_2$ ) 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 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 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  $\text{HOOH}$  und analoge Schwefelderivate wie  $\text{H-S-S-H}$  oder  $\text{Cl-S-S-Cl}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zu Zeiten bei  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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  $\Delta E_{pv}$ . Tab. 1 zeigt auch die hierzu gehörenden Zeiten  $\Delta t_{pv}$  für die Paritätsumwandlung in der Bewegung von Molekülen. Wenn  $\Delta t_{pv}$  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

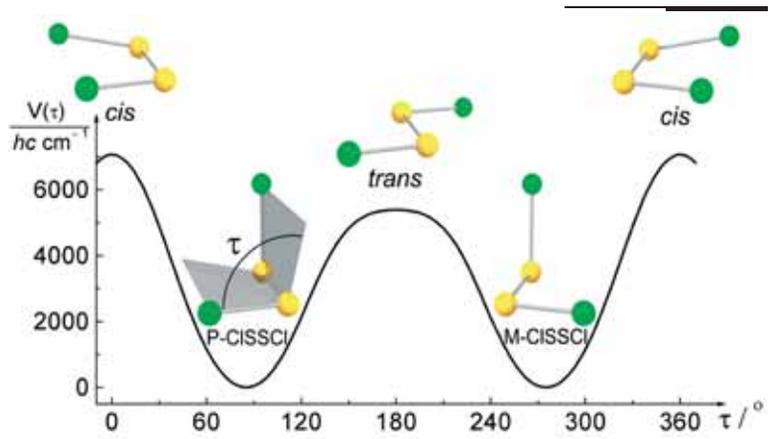


Abb. 6

Darstellung der Stereomutation im chiralen Cl-S-S-Cl-Molekül.  $V(\tau)$  ist die potentielle Energie als Funktion des Torsionswinkels  $\tau$ . Die chiralen Gleichgewichtsgeometrien im Minimum des Potentials nahe  $90^\circ$  und  $270^\circ$  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	$\frac{\Delta E_{pv}}{(hc)cm^{-1}}$	$\frac{\Delta t_{pv}}{s}$	$\frac{\Delta E_{\pm}}{hc cm^{-1}}$	$\frac{\tau_{RL}}{s}$
$H_2O_2$	$4 \times 10^{-14}$	400	11	$1.5 \times 10^{-12}$
$D_2O_2$	$4 \times 10^{-14}$	400	2	$1 \times 10^{-11}$
HSOH	$4 \times 10^{-13}$	40	$2 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-9}$
DSOD	$4 \times 10^{-13}$	40	$1 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-6}$
TSOT	$4 \times 10^{-13}$	40	$3 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-5}$
$H_2S_2$	$1 \times 10^{-12}$	16	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
$D_2S_2$	$1 \times 10^{-12}$	16	$5 \times 10^{-10}$	0.03
$T_2S_2$	$1 \times 10^{-12}$	16	$1 \times 10^{-12}$	16
$S_2Cl_2$	$1 \times 10^{-12}$	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  $\Delta E_{pv}$  zwischen der linkshändigen“ und „rechtshändigen“ Form, die Tunnelaufspaltungen  $\Delta E_{\pm}$  sowie die Umwandlungszeiten der „rechtshändigen“ (R) Form in die „linkshändige“ (L) Form,  $\tau_{RL}$  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

- <sup>[1]</sup> M. Eigen, „Die unmeßbar schnellen Reaktionen (Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften)“, Vol. 281, Harri Deutsch, Thun und Frankfurt, 1996.
- <sup>[2]</sup> 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.
- <sup>[3]</sup> A. H. Zewail, „Femtochemistry: concepts and applications“, chapter 2, p. 15-128, in „Femtosecond Chemistry“, (Eds.: J. Manz, L. Woeste), Verlag Chemie, Weinheim, 1995.
- <sup>[4]</sup> 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.
- <sup>[5]</sup> 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.
- <sup>[6]</sup> M. Quack, *Chimia*, 2001, 55, p. 753-758.
- <sup>[7]</sup> M. Quack, *Chimia*, 2003, 57, p. 147-160.
- <sup>[8]</sup> 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.
- <sup>[9]</sup> 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.
- <sup>[10]</sup> E. Schrödinger, *Annalen der Physik IV. Folge*, 1926, 81, p. 109-139.
- <sup>[11]</sup> M. Quack, *Nova Acta Leopoldina*, 1999, 81, p. 137-173.
- <sup>[12]</sup> 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.