

Jörg Kärger

Die Zeit als physikalische Grundgröße und ihre Merkwürdigkeiten

Unter den Grundgrößen der Physik lädt insbesondere der Begriff der Zeit zu vielfältiger Betrachtung ein. Runde Geburtstage, die Meilensteine in unserem Dasein, sind hierzu willkommener und gern benutzter Anlass. Die Beiträge des vorliegenden Heftes verdeutlichen, wie reichhaltig der Ertrag solcher Betrachtungen sein kann. So war es auch mir Ehre und Vergnügen zugleich, zum interdisziplinären Festkolloquium unseres hochgeschätzten Jubilars, das zu diesem Heft führte, aus ganz persönlicher Sicht, nämlich der des Physikers, über Besonderheiten der Zeit zu sprechen. Man möge mir bitte nicht verübeln, dass ich auf einige Bilder, die ich zum Kolloquium gezeigt habe, auch hier nicht verzichten wollte – selbst wenn sie mitunter von dem gewohnten Bild der Illustrationen in wissenschaftlichen Journalen abweichen. Einige Abbildungen zur aktuellen Forschung sind allerdings hinzugekommen. Mit wenigen eingestreuten Gleichungen bin ich zudem meiner Überzeugung gefolgt, dass – genau wie Bilder – auch Formeln oft mehr als tausend Worte sagen können, selbst wenn es modern ist, dies mitunter in Abrede zu stellen.

Messgrößen und deren Verlässlichkeit

Zur Beschreibung der Welt und der in ihr ablaufenden Vorgänge stützt sich die Physik auf Messgrößen. Das sind Eigenschaften von Objekten oder Prozessen, für die wohldefinierte Messvorschriften existieren, die zu eindeutigen Ergebnissen führen. Allerdings werden solche Größen subjektiv oft ganz anders wahrgenommen, als sich bei ihrer Messung ergeben würde. Zwei wohlbekannt Beispiele seien dafür genannt: Zum ersten das berühmte Experiment mit den drei Wasserschüsseln. Hierbei taucht der Experimentator zunächst eine Hand in die kalte, die andere in die warme Schüssel. Kommen danach beide Hände in die mittlere Schüssel mit lauwarmem Wasser, wird genau das gleiche Wasser von einer Hand als kalt, von der anderen als warm empfunden. Zum zweiten sei der im Laufe einer Wanderung immer schwerer werdende Rucksack erwähnt, der eigentlich – nach Entnahme des Wegproviant – leichter hätte werden müssen.

Wahrnehmung und Bewertung der physikalischen Grundgrößen Temperatur und Masse unterliegen offensichtlich einer dramatischen Sinnestäuschung. Ähnliches passiert beim Betrachten der Zeit. So schien uns in der Kindheit die Wartezeit bis zum Weihnachtsfest endlos zu sein, während uns mit zunehmendem Alter immer öfter das Grausen darüber packt, wie schnell die Zeit vergeht. Die Ursachen, die in den genannten Beispielen zur Fehlbewertung von Temperatur und Masse führen, sind offensichtlich Gewöhnung und Ermüdung. Wie es zu den Merkwürdigkeiten bei der Bewertung der Zeit kommt, verdient aber eine etwas längere und tiefer gehende Betrachtung.

Eine Objektivierung der Messung der Zeitdauer eines Vorgangs ist dadurch möglich, dass man sie mit der Schwingungsdauer eines wohldefinierten Systems vergleicht, z. B. eines Pendels. Von Galileo Galilei (1564 bis 1642) wird erzählt, dass er – als wohl erste Tauglichkeitsprüfung eines solchen Vergleichsnormals – die Pendelbewegung des Kronleuchters im Dom zu Pisa studierte (Abb. 1). Hierbei hatte er – in »orientierenden« Messungen – zunächst seinen Puls als Zeitmaßstab benutzt, was er aber schnell wieder verwarf: Die Faszination des Beobachteten (dass sich eine Pendelbewegung nämlich in der Tat als Vergleichsnormal eignet, weil die Schwingungsdauer nahezu unabhängig vom Pendelausschlag ist) ließ sein Herz schneller schlagen. Wohlwissend, wie anspruchsvoll das Vergleichsnormal zur Zeitmessung mitunter sein muss, benutzt man heute die Periodendauer einer Strahlung, die beim Übergang zwi-



Abb. 1: Galileo Galileis Beobachtung der Pendelbewegung des Kronleuchters in der Kathedrale zu Pisa. Fresko von Luigi Sabatelli (1772–1850).

Foto: Kunsthistorisches Institut Florenz – Max-Planck-Institut.



Abb. 2: Zwillingspäpchen der Fontänenuhren CSF1 und CSF2 der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB). In einem Laserstrahl bildet sich eine Wolke von Cäsiumatomen, die – wäre sie sichtbar – einer Wasserfontäne ähnelte. Foto: PTB.

sehen zwei wohldefinierten Zuständen des Cäsiumatoms entsteht (Abb. 2). Im täglichen Leben sind hierfür natürlid eine gewöhnliche Uhr und die von ihr angezeigten Sekunden, Minuten, Stunden oder Tage – je nach dem, für welchen Bereich die Aussagen zu treffen sind – in der Regel vollkommen ausreichend.

Täuschungen mit der Zeit

Trotz dieses absoluten Vergleichsnormals scheinen nun aber mit wachsendem Alter gleichlange Zeitabschnitte immer schneller zu vergehen. Um dies erklären und verstehen zu können, müssen wir uns natürlich vor Augen halten, dass es sich hierbei nicht um einen Uhrenvergleich mit der Kindheit handelt, sondern um einen Vergleich subjektiver Wahrnehmungen. Die Objektivierung dieser subjektiven Wahrnehmung ist der Verdienst zweier Gelehrter der Leipziger Universität, des Physiologen Ernst Heinrich Weber (1795 bis 1878) und des Physikers Gustav Theodor Fechner (1801 bis 1887).

Sie beobachteten, dass die subjektiv empfundene Stärke von Sinneseindrücken nicht proportional zur Intensität des physikalischen Reizes selbst, sondern nur mit dessen Logarithmus anwächst. Wenn wir also zwei unterschiedliche Stärken eines physikalischen Reizes mit den (objektiven) Größen J_1 und

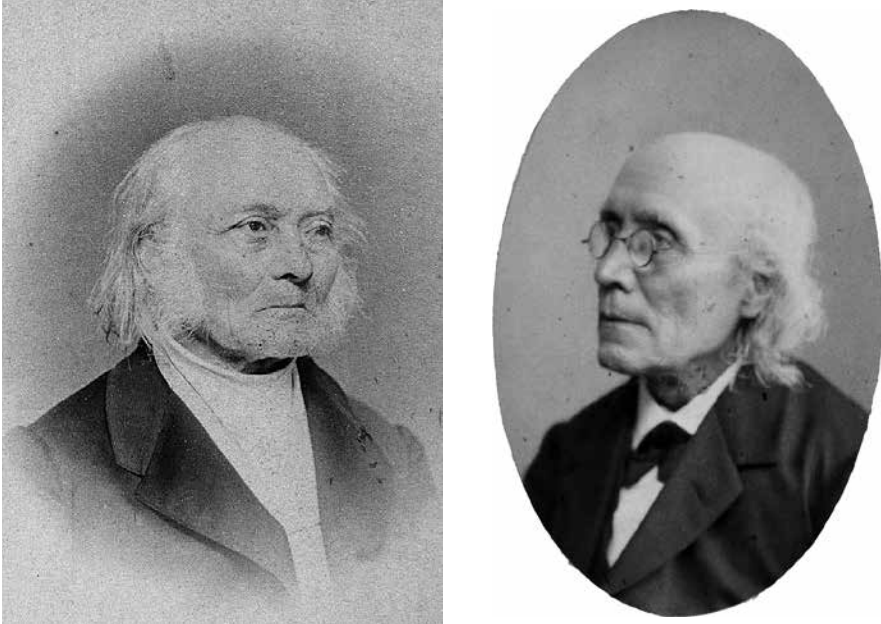


Abb.3: Die »Väter« der Objektivierung subjektiver Sinneseindrücke: Ernst Heinrich Weber (li.) und Gustav Theodor Fechner (re.). Fotos: Universitätsbibliothek Leipzig, Fotoalbum 11, Professoren der Universität Leipzig (li.) und Universitätsbibliothek Leipzig, NL 249.

J_2 betrachten, sind diese mit den jeweiligen (subjektiven) Empfindungsstärken E_1 und E_2 über eine Beziehung der Form

$$E_2 - E_1 = C (\log J_2 - \log J_1) \equiv C \log \frac{J_2}{J_1} \quad (1)$$

verknüpft. C bedeutet hierbei eine Konstante.

Mit Gl. (1) erschließt sich uns beispielsweise sofort auch die zur Quantifizierung der Hörempfindung eingeführte Phon-Skala. Sie basiert auf einem Wert von $C = 10$. Zudem wird der Empfindungsstärke (der »Lautstärke«) eines Tones der Reizstärke J_1 , die gleich dem Zehnfachen der Reizstärke J_0 des Tones ist, der (bei einer repräsentativen Probandenanzahl) gerade eine Tonempfindung auslöst, ein Wert von 10 Phon zugeordnet. In diesem konkreten Fall erscheint also Gl. (1) in der Form

$$E_{1000 \text{ Hz}} = 10 (\log J - \log J_0) \equiv 10 \log \frac{J}{J_0}, \quad (2)$$

wobei das der Empfindungsstärke beigefügte Suffix 1000 Hz darauf hinweist, dass dieser Betrachtung eine Tonfrequenz von 1000 Hz zugrunde liegt. Diese

liegt eine reichliche Oktave oberhalb des Kammertons (A1, 440 Hz) und damit in der Nähe unserer größten Hörempfindlichkeit.

Die in den Gln. (1) und (2) erscheinende Größe $\log J$ steht für den Zehnerlogarithmus, also für die Zahl x , die im Exponenten von 10 erscheinen muss, damit sich gerade J ergibt. Die Beziehungen $10^x = J$ und $\log J = x$ stellen damit ein und denselben Sachverhalt dar, woraus durch Kombination beider Beziehungen die Identität $\log 10^x \equiv x$ folgt. Setzt man $10^{x_i} = J_i$ (mit $i = 1,2$) und betrachtet die Beziehung $10^{x_1} \times 10^{x_2} \equiv 10^{x_1+x_2}$, führt diese Identität zum Gesetz der Additivität der Logarithmen eines Produktes (bzw. zu deren Differenzen beim Betrachten von Quotienten, wovon in den Gln. (1) und (2) Gebrauch gemacht wurde).

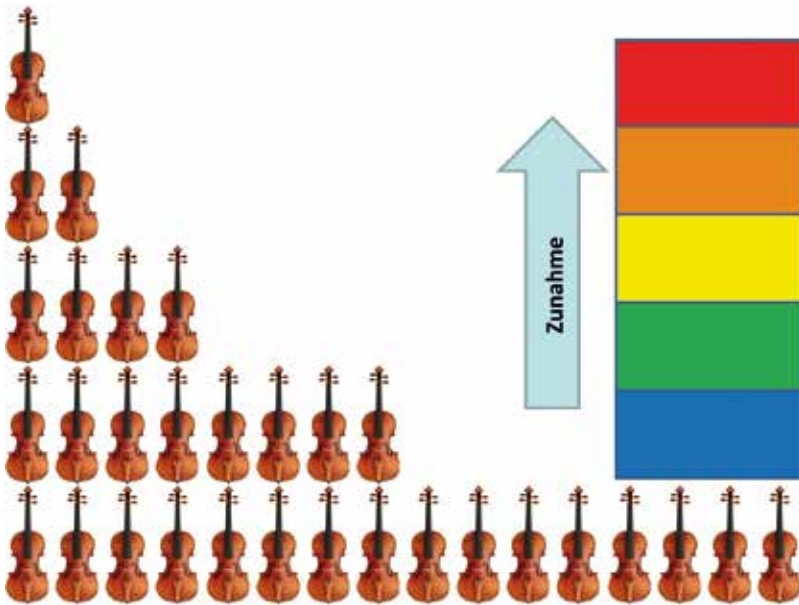


Abb. 4: Weber-Fechnersches Gesetz: Die Stärke eines Sinnesindrucks wächst nur mit dem Logarithmus der Reizstärke und nicht mit der Reizstärke selbst. Wenn also nach Hinzunahme einer zweiten Geige die Lautstärke in gleichem Maße weiter gesteigert werden soll, reicht es nicht, jeweils (nur) eine weitere Geige hinzuzunehmen. Die Anzahl der Instrumente muss vielmehr immer wieder um den gleichen Faktor (hier also 2) vergrößert werden.

Mit den Additivitätsgesetzen des Logarithmus erschließt sich uns die Grundaussage des Weber-Fechnerschen Gesetzes besonders deutlich. Es sind ja in der Tat nicht die Absolutwerte der Größe eines physikalischen Reizes, sondern viel eher dessen relative Änderungen, die wir registrieren. Abb. 4 illustriert diesen

Sachverhalt. Wenn die Anzahl der Geigen von eins auf zwei erhöht wird, steigt unsere Empfindung der Lautstärke (die »Klangfülle«) keinesfalls im gleichen Maße weiter, wenn eine weitere hinzukommt. Es muss vielmehr der gleiche *Prozentsatz* an Geigen hinzukommen. Im Beispiel brauchen wir also erneut eine Steigerung um 100 %, also zwei Geigen zusätzlich – und bei gleichbleibender weiterer Steigerung zunächst vier Geigen mehr und schließlich insgesamt 16 Instrumente. Kein Wunder also, wenn in einem Orchester die Anzahl der Streicher die der Blechbläser, die von Natur aus viel lauter sind, dramatisch übersteigt.

Wir wollen diese Überlegung nun mit dem Weber-Fechnerschen Formalismus unterlegen. Mit Gl. (1) gilt für die Steigerung der Empfindungsstärke bei Hinzunahme einer zweiten Geige

$$E_2 - E_1 = C(\log(2J) - \log J) = C \log 2, \quad (3)$$

wobei J die Lautstärke einer Geige (also die Größe des von ihr ausgehenden Reizes) bezeichnen soll und wir mit $\log(2J) = \log 2 + \log J$ wiederum das Additivitätsgesetz der Logarithmen benutzt haben. Entsprechend gilt im Vergleich zwischen einer (also 2^0) und 2^n Geigen

$$E_{2^n} - E_1 = C(\log(2^n J) - \log J) = n \times C \log 2 \quad (4)$$

also die n -fache (und nicht die 2^n -fache) Steigerung der Empfindungsstärke im Vergleich zur Steigerung bei der Hinzunahme der zweiten Geige.

Geburtstagstorte als Zeitmesser

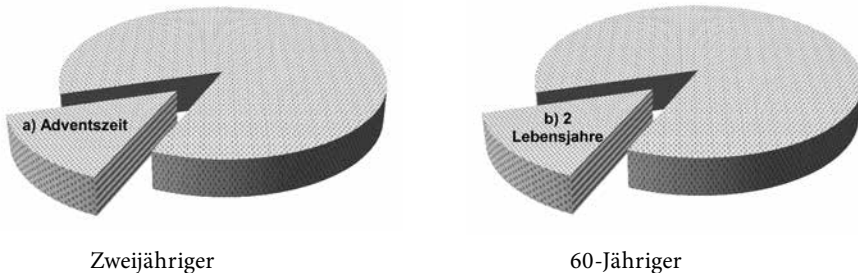


Abb. 5: Zeitempfinden nach dem Weber-Fechnerschen Gesetz: Die Adventszeit nimmt im Leben eines Zweijährigen den gleichen Zeitraum ein wie für einen 60-Jährigen zwei Lebensjahre.



Abb. 6: Jubilar, aufgenommen am 60. Geburtstag mit seiner Arbeitsgruppe vor dem Anatomiegebäude der Universität Halle.

Anlassgemäß überträgt Abb. 5 die Überlegungen zum Klangempfinden auf das Zeitempfinden, indem der Umfang einer Geburtstagstorte als Maß für das jeweilige Lebensalter angesehen werden soll. Die Adventszeit – also ca. 20 Tage – erscheint in der Torte eines Zweijährigen als relativ großes Stück. Für den Sechzigjährigen – wie etwa für unseren Jubilar vor 10 Jahren, aufgenommen vor »seinem« Institut inmitten seiner Arbeitsgruppe (Abb. 6) – entspricht das gleichgroße Tortenstück einer Zeit von etwa zwei Jahren, mit der Adventszeit als einem winzigen Teilstück, seinem Dreißigstel. Kein Wunder, dass sie wie im Fluge vergeht!

Was im Gedächtnis haften bleibt

Es lässt sich sogar noch ein weiterer Grund dafür finden, warum mit wachsendem Alter die Zeit immer schneller zu verstreichen scheint. Bewusst oder unbewusst werden Messungen nämlich immer durch Vergleiche vorgenommen. Bei der Wahrnehmung von Zeit könnte z. B. hierzu die Anzahl von Er-



Abb. 7: Jubilar am Tag seiner Berufung auf die Professur für Anatomie an der Universität Halle 1992, gemeinsam mit seiner Ehefrau vor dem jetzigen Leopoldina-Hauptsitz.

eignissen betrachtet werden, die uns im Gedächtnis geblieben sind. Und dass mit wachsendem Alter immer weniger im Gedächtnis haften bleibt, ist eine Erfahrung, die höchstwahrscheinlich nicht nur ich allein sammle. Als Beispiel nehme man die unterschiedliche Fülle von Eindrücken, die – zumindest hypothetisch – zwei Reisende entsprechend unterschiedlichen Alters auf der Reise von Leipzig nach Halle a. d. Saale machen könnten. Anlass der Reise sei die Berufung unseres Jubilars auf die Professur für Anatomie an der Universität Halle-Wittenberg 1992. Ein kleiner Junge wird u.a. das Gewimmel auf dem Bahnsteig sehen, Schlösser an der Strecke bestaunen, zahlreiche Kirchen zählen und springenden Rehen hinterherschauen. Dem gereiften Herrn wird nur die Leipziger Bahnhofshalle und – welch Zufall – der Jubilar mit seiner Ehefrau vor dem heutigen Hauptsitz der Leopoldina in Erinnerung bleiben.

Grundgröße mit Richtung

Unter den Besonderheiten der Zeit steht ihre Unumkehrbarkeit wohl im allerdirektesten Bezug zum Anlass des Festkolloquiums, und damit auch dieses Beitrags. Während nämlich eine Masse erhöht und erniedrigt werden und eine Bewegung in die eine wie die genau entgegengesetzte Richtung erfolgen kann, schreitet die Zeit – zumindest in der uns umgebenden realen Welt – unerbittlich voran. Ein gütiges Geschick kann einem 70. sehr wohl einen 80. Geburtstag folgen lassen, hingegen bleibt der Weg zurück zum 60. versperrt.

Der hierin zum Ausdruck kommende Richtungssinn der Zeit ist auch deshalb bemerkenswert, weil er in den Grundgesetzen der Mechanik gar nicht vorkommt. Dies lässt sich in wenigen Zeilen zeigen, wenn wir uns in unserer Betrachtung auf den einfachen Fall einer eindimensionalen Bewegung $x(t)$ einer Masse m beschränken. $x(t)$ bezeichnet dabei den Ort (also den Koordinatenwert in Bewegungsrichtung) der (punktförmig gedachten) Masse m zum Zeitpunkt t . Die Änderung des Ortes mit der Zeit (d. h., die erste Ableitung der Funktion $x(t)$ nach der Zeit, $\frac{dx(t)}{dt}$) ist bekanntlich die Geschwindigkeit $v(t)$ und die Änderung der Geschwindigkeit mit der Zeit (also die erste Ableitung $\frac{dv(t)}{dt}$ der Geschwindigkeit oder die zweite Ableitung $\frac{d^2x(t)}{dt^2}$ des Ortes nach der Zeit) heißt Beschleunigung. In Newtons klassischem Grundgesetz der Mechanik,

$$F(x) = m \frac{d^2x}{dt^2}, \quad (5)$$

wird der quantitative Zusammenhang zwischen der Größe der Beschleunigung und ihrer Ursache, nämlich der auf den Massenpunkt m wirkenden Kraft $f(x)$, hergestellt. Bei vertikaler Bewegung im Schwerfeld (also beim freien Fall oder senkrechten Wurf) wäre zum Beispiel x die jeweilige Höhe und die wirkende Kraft wäre die Schwerkraft. In guter Näherung ist diese unabhängig von der jeweiligen Höhe x und es gilt $F(x) = -mg$, wobei $g \approx 9,81 \text{ ms}^{-2}$ die Erdbeschleunigung bezeichnet. Das Minuszeichen erscheint, wenn wir – wie üblich – die Höhenkoordinate x als vom Erdboden aus nach oben gerichtet betrachten, weil dann die Kraft (und damit, wegen Gl. (5), auch die Beschleunigung) der Koordinate entgegengesetzt gerichtet ist.

Nach den Regeln der klassischen Mechanik muss also die Zeitfunktion $x(t)$, die den Bewegungsablauf eines Massenpunktes unter dem Einfluss einer Kraft $F(x)$ beschreibt, Gl. (5) genügen. Es muss also ihre zweite Ableitung, multipliziert mit der Masse, gerade gleich der auf sie wirkenden Kraft sein. Wir wollen nun in einem Gedankenexperiment die Zeit umkehren, also das Geschehen wie auf einem rückwärts laufenden Film betrachten. Dann würde der

Bewegungsablauf offensichtlich der Funktion $x(-t)$ folgen. Zur Berechnung ihrer Zeitableitung halten wir uns vor Augen, dass die Zeitfunktion $x(-t)$ auch als Funktion $x(\varphi)$ der (zugegebener Maßen sehr simplen) Zeitfunktion $\varphi(t) = -t$ geschrieben werden kann. Nach der Kettenregel der Differentialrechnung ist nun die Ableitung einer Funktion $x(\varphi(t))$, die selbst Funktion einer Funktion ist, gleich dem Produkt der Ableitungen der beiden Funktionen. Nun ist im betrachteten Fall die Ableitung der (simplen) Zeitfunktion $\varphi(t) = -t$ nach der Zeit einfach gleich -1 . Damit ergibt sich bei Zeitumkehr, dass die erste Ableitung einer Zeitfunktion lediglich mit -1 multipliziert werden muss, also ihr Vorzeichen ändert. Das ist uns auch sofort verständlich, weil sich ja bekanntermaßen in einem rückwärts laufenden Film auch alles rückwärts bewegen wird. Bei der zweiten Ableitung, also bei zwei aufeinanderfolgenden ersten Ableitungen, kommt nun ein zweiter Faktor -1 hinzu. Dies bedeutet eine erneute Vorzeichenumkehr, sodass die zweite Ableitung einer Funktion bei Zeitumkehr unverändert bleibt. Wenn das gesamte Weltgeschehen also bereits umfassend vom Newtonschen Grundgesetz, Gl. (5), widergespiegelt würde, könnte dieses genauso auch in umgekehrter Richtung erfolgen. Wenn ein Bewegungsablauf $x(t)$ Gl. (5) erfüllt, genügt dieser Gleichung immer auch der umgekehrte Bewegungsablauf $x(-t)$.

In wenigen weiteren Zeilen können wir uns allerdings auch davon überzeugen, dass die Invarianz der mechanischen Grundgesetze gegenüber Zeitumkehr sofort verschwindet, wenn Gl. (5) genauer gefasst und z. B. der Einfluss des Luftwiderstandes berücksichtigt wird. Neben der Schwerkraft unterliegt der Massepunkt streng genommen auch der Reibungskraft, die wiederum eine Funktion der Geschwindigkeit, also der ersten Ableitung des Ortes nach der Zeit, ist. Wie wir gerade gesehen haben, ändert diese aber bei Zeitumkehr ihr Vorzeichen. Damit kann eine Funktion $x(t)$, die einer um den Reibungsterm erweiterten Gl. (5) genügt, nach Änderung der Zeitrichtung dieser Gleichung nicht mehr genügen. Auch dies ist uns wohlbekannt. Wenn wir z. B. den freien Fall eines Steins betrachten, bei dem die Reibung nahezu noch keine Rolle spielt, so würde dieser, wenn er mit dem Betrag seiner Fallgeschwindigkeit vom Boden aus wieder senkrecht nach oben geworfen würde, genau wieder seine Anfangshöhe erreichen. Um den Bewegungsablauf zu verfolgen, brauchte man also einen beim freien Fall aufgenommenen Film in der Tat nur rückwärts laufen zu lassen. Führt man das gleiche Experiment dagegen mit einem größeren Objekt von geringerer Dichte, etwa einem Gummiball, durch, würde bereits bei geringen Fallhöhen der Luftwiderstand zur Wirkung kommen und der senkrechte Wurf nach oben in keiner Weise zu dem Bewegungsablauf führen, wie er in einem rückwärts laufenden Film vom Fall des Balles gezeigt wird.

Vom Süßen des Kaffees

Abb. 8 zeigt, wie sich Fruchtsirup vom Boden eines Gefäßes aus in der darüber befindlichen Flüssigkeit ausbreitet. Die hierbei ablaufenden Prozesse sind ähnlich denen beim Auflösen eines Stückes Würfelzucker in einer Kaffeetasse und uns daher in ihren Grundzügen bekannt. Es zeigt sich nämlich zunächst, dass der Prozess der Ausbreitung äußerst langwierig ist. Selbst nach 24 Stunden hat sich der Sirup erst über einen nur sehr kleinen Teil des Gefäßes verteilt. Wir kennen diesen Effekt vom Kaffeesüßen sehr wohl und haben deshalb schon längst zum Löffel gegriffen und die Flüssigkeit in der Tasse der besseren Durchmischung wegen umgerührt.

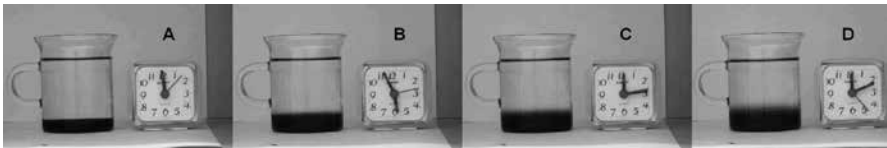


Abb. 8: Die Zeit bekommt eine Richtung: Fruchtsirup verteilt sich vom Boden des Gefäßes aus über die gesamte darüber befindliche Flüssigkeit – wenn auch sehr langsam (A direkt nach dem Einfüllen, B nach 6 Stunden, C nach 12 Stunden, D nach 24 Stunden). Eine Rückkehr zum Anfangszustand ist ausgeschlossen. Aus: Nikolaus Nestle, »Diffusion: Macroscale Dwarf and Nanoscale Giant«, in *Diffusion Fundamentals – Online 6* (2007), 1.1–1.24, hier S. 4.

Die Auflösung des Zuckers oder des Fruchtsirups in der umgebenden Flüssigkeit liefert uns ein weiteres schönes Beispiel für den Richtungssinn der Zeit. In beiden Fällen strebt das »System«, also der Kaffee mit dem darin befindlichen Zucker bzw. die Mischung von Wasser und Fruchtsirup, einem Zustand zu, in dem der gelöste Stoff gleichmäßig verteilt ist. Eine Umkehr ist ausgeschlossen. Eine Präsentation der in Abb. 8 gezeigten Momentaufnahmen in umgekehrter Reihenfolge würde sofort als Fälschung erkannt.

Wir wollen nun nach den Mechanismen fragen, die der Zeit im betrachteten Beispiel einen Richtungssinn geben. Grundlage unserer Überlegungen ist dabei die Tatsache, dass alle Bausteine unserer Materie – also insbesondere die Atome und Moleküle – einer ständigen regellosen Bewegung unterworfen sind, die als Diffusion (von *diffundere*, lateinisch für »ausbreiten«) bezeichnet wird. Erstmals beobachtet wurde dieses Phänomen einer permanenten, unregelmäßigen Teilchenbewegung durch den schottischen Botaniker Robert Brown (1773 bis 1858),¹ als er Pflanzenpollen in wässriger Lösung im optischen Mikro-

¹ Robert Brown, »A brief Account of Microscopical Observations made in the Months

skop betrachtete.² Die Begriffe ›Diffusion‹ und ›Brownsche Bewegung‹ werden deshalb auch oft synonym verwendet. Analoge Beobachtungen sind – dank beeindruckender Entwicklungen auf dem Gebiet der Mikroskopie – inzwischen selbst mit Atomen³ und Molekülen⁴ möglich geworden.

Mit einer einfachen Modellvorstellung können wir uns eine wichtige Besonderheit dieser Bewegung erschließen. Wir nehmen hierzu an, dass die Bewegung in gleichgroßen Schritten der Länge l erfolgt, wobei die Schritte mit gleichgroßer Wahrscheinlichkeit vorwärts wie rückwärts (also in $(+x)$ - und in $(-x)$ -Richtung) gerichtet sein können. Die Verschiebung während des n -ten Schrittes bezeichnen wir mit l_n . Jeweils mit der Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ gilt also $l_n = +l$ oder $l_n = -l$. Die Unbestimmtheit in der Schrittrichtung hat zur Folge, dass für die Verschiebung nach n Schritten, also für

$$x_n = l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_n = \sum_{i=1}^n l_i, \quad (6)$$

kein allgemeingültiger Wert angegeben werden kann. Offensichtlich sind, je nach Schrittfolge, alle Positionen zwischen den maximalen Verschiebungen in $(+x)$ -Richtung, also $+nl$ (wenn nämlich alle Schritte in $(+x)$ -Richtung erfolgen, d. h. für $l_i = +l$), und in $(-x)$ -Richtung, also $-nl$, möglich. Dieses Ergebnis ist in keiner Weise verwunderlich, denn ein beliebig herausgegriffenes Molekül kann ja in der Tat zu ganz unterschiedlichen Orten gelangt sein.

Einen wohldefinierten Wert erhalten wir aber dann, wenn wir – bei Beobachtung hinreichend vieler Moleküle – einen geeigneten Mittelwert betrachten. Da die Summanden auf der rechten Seite von Gl. (6) mit jeweils gleicher Wahrscheinlichkeit die Werte $+l$ und $-l$ annehmen, ist der Mittelwert jedes Summanden, und damit auch der ganzen Summe, allerdings gleich Null. Auf diesem Weg können wir also kein brauchbares Maß der molekularen Beweglichkeit

of June, July, and August, 1827, on the Particles contained in the Pollen of Plants [...], in *The Philosophical Magazine* 4 (1828), S. 161–173.

2 Gero Vogl, *Wandern ohne Ziel: Von der Atomdiffusion zur Ausbreitung von Lebewesen und Ideen*, Berlin/Heidelberg 2007; Helmut Mehrer und Nicolaas A. Stolwijk, »Heroes and Highlights in the History of Diffusion«, in Christian Chmelik u. a. (Hg.), *Diffusion Fundamentals III*, Leipzig 2009, S. 21–52; Jean Philibert, »One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond«, in Jörg Kärger (Hg.), *Leipzig, Einstein, Diffusion*, Leipzig 2010, S. 41–82.

3 Steffen Renisch u. a., »Dynamics of Adatom Motion under the Influence of Mutual Interactions: O/Ru(0001)«, in *Physical Review Letters* 82/19 (1999), S. 3839–3843.

4 Andreas Zürner u. a., »Visualizing single-molecule diffusion in mesoporous materials«, in *Nature* 450 (2007), S. 705–709; Christoph Bräuchle, Don C. Lamb und Jens Michaelis (Hg.), *Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer*, Weinheim 2010.

erhalten. Die Situation ändert sich aber, wenn wir stattdessen den Mittelwert des Quadrats der Verschiebung betrachten. Ausgehend von Gl. (6) führen uns nun einige wenige Umformungen zu einer überraschend simplen Beziehung:

$$\langle x_n^2 \rangle = \langle (l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_n)^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n l_i^2 + \sum_{i \neq j} l_i l_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \langle l_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle l_i \rangle \langle l_j \rangle = n l^2 \quad (7)$$

Hierbei bedeuten die spitzen Klammern $\langle \dots \rangle$ um eine Größe, dass jeweils deren Mittelwert zu betrachten ist. Zunächst haben wir (mit dem zweiten Gleichheitszeichen) davon Gebrauch gemacht, dass das Quadrat einer Summe als Summe der Quadrate aller Summanden (l_i^2) und aller Produkte unterschiedlicher Summanden ($l_i l_j$) dargestellt werden kann. Weiterhin (nächstes Gleichheitszeichen) haben wir benutzt, dass der Mittelwert einer Summe gleich der Summe der Mittelwerte der Summanden und der Mittelwert eines Produktes unabhängiger Faktoren gleich dem Produkt der Mittelwerte dieser Faktoren ist. Die letzte Gleichung ergibt sich schließlich wegen $l_i^2 = l^2$ (für sowohl $l_i = +l$ als auch $l_i = -l$) und wegen $\langle l_i \rangle = \langle l_j \rangle = 0$, wovon wir bereits bei der Berechnung des Mittelwerts der Verschiebungen Gebrauch gemacht hatten.

Wenn wir nun noch bedenken, dass die Schrittzahl n linear mit der Zeit t anwächst, lässt sich Gl. (7) in eine Beziehung der Form

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (8)$$

umschreiben, wobei der hier erscheinende Proportionalitätsfaktor D als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Mit dieser Beziehung gelang Albert Einstein (1879 bis 1955) in seinem *annus mirabilis* 1905 die Erklärung der Brownschen Molekularbewegung.⁵ Etwa zur gleichen Zeit kam auch der polnische Physiker Marian von Smoluchowski (1872 bis 1917) zu einem ähnlichen Ergebnis.⁶ Gl. (8) heißt deshalb auch die Einstein- oder Einstein-Smoluchowski-Beziehung.

Der Artikel, dem Abb.8 entnommen ist, trägt den Titel *Diffusion: Macroscale Dwarf and Nanoscale Giant*.⁷ Gl.(8) erleichtert uns das Verständnis, wieso (in Bezug auf die Effizienz des Stofftransports) Diffusion in der Tat mikroskopisch ein Riese, makroskopisch aber nur ein Zwerg ist.

5 Albert Einstein, »Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen«, in *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 549–560.

6 Marian von Smoluchowski, »Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen«, in *Annalen der Physik* 21 (1906), S. 756–780.

7 Nikolaus Nestle, »Diffusion: Macroscale Dwarf and Nanoscale Giant«, in *Diffusion Fundamentals – Online* 6 (2007), 1.1–1.24, hier S. 4, [http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume6/diff_fund_6\(2007\)1.pdf](http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume6/diff_fund_6(2007)1.pdf) [25.10.2015].

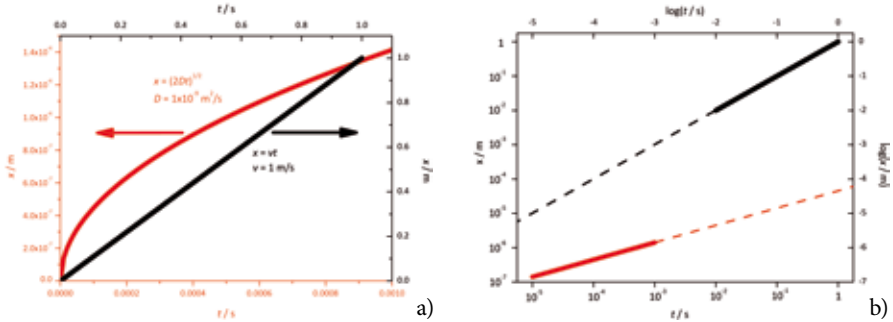


Abb. 9: Raum-Zeit-Gesetze bei der gerichteten Bewegung (mit $v = 1 \text{ m/s}$) und bei Diffusion ($D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) in linearer (a) und logarithmischer (b) Darstellung. Im Unterschied zur linearen Darstellung (a) können mit der Auftragung der Logarithmen von Zeit und Verschiebung (also von $\log 10^n = n$ an Stelle von 10^n) in (b) viele Größenordnungen überstrichen werden, sodass beide Bewegungsarten innerhalb einer Darstellung (mit einheitlicher Achsenbeschriftung) gezeigt werden können. Die Funktionswerte von (a) sind in (b) fett gezeichnet. Die dünnen Linien in (b) setzen den Wertebereich in Regionen fort, die in (a) nicht gezeigt werden können. Mit den bereits beim Umgang mit dem Weber-Fechnerschen Gesetz benutzten Logarithmen-Beziehungen finden wir, wegen $\log x = \log \sqrt{2Dt} = \log \sqrt{2D} + \log \sqrt{t} = \log \sqrt{2D} + \frac{1}{2} \log t$ und $\log x = \log (vt) = \log v + \log t$, dass der Logarithmus der Ortsverschiebung in beiden Fällen linear mit dem Logarithmus der Zeit anwächst, wobei der Anstieg bei der Diffusion nur halb so groß ist wie bei der gerichteten Bewegung – genau so, wie es in (b) auch wiedererkannt werden kann.

Hierzu betrachten wir als Maß für die Wegstrecke, die von diffundierenden Molekülen während der Zeit t zurückgelegt wird, die Quadratwurzel von deren mittlerem Verschiebungsquadrat, also nach Gl. (8) die Beziehung $\sqrt{\overline{x^2(t)}} = \sqrt{2D} \sqrt{t}$. Abb. 9 vergleicht diese Abhängigkeit mit der Wegstrecke

$$x(t) = vt, \tag{9}$$

die bei einer Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit v zurückgelegt wird. Dabei sehen wir, dass mit der Zeit und den zurückgelegten Wegstrecken die durch Diffusion verursachten Verschiebungen immer langsamer anwachsen. Genau dies entspricht unserer Erfahrung beim Umrühren des Kaffees. Eine Ausbreitung des Zuckers über das gesamte Fassenvolumen, also über »makroskopische« Dimensionen, würde viel zu große Zeiträume in Anspruch nehmen. Mit kürzer werdender Beobachtungszeit (und damit auch kürzeren Wegstrecken) gewinnen aber die diffusionsbedingten Verschiebungen gegenüber der Translation immer mehr an Bedeutung.

Diesen Sachverhalt kann man zum Beispiel im Stoffwechsel lebender Organismen wiederfinden, wo im mikroskopischen Bereich, also in Zellen und Geweben, dominierender Transportmechanismus die Diffusion

ist,⁸ während der Transport über makroskopische Dimensionen über das Gefäßsystem erfolgt. Diese Überlegungen lassen sich auf den großtechnischen Einsatz von mikroporösen Materialien übertragen,⁹ wo Porengrößen im Molekülgrößenbereich in hocheffizienter (und zudem ressourcensparender und umweltverträglicher) Weise zur Stofftrennung¹⁰ oder durch katalytische Umwandlung zur Erzeugung höherwertiger Stoffe¹¹ eingesetzt werden. Wieder folgen im Bereich makroskopischer Dimensionen – also in den Reaktoren oder Adsorbentien, wie sie im Hintergrund von Abb. 10a zu sehen sind, bis hin zu den Zwischenräumen in der Schüttung der einzelnen Partikel und den sie durchziehenden Kanälen – die molekulare Verschiebung der mit Gl. (9) gegebenen Gesetzmäßigkeit. Entscheidend für die angestrebte Veredelung des Einsatzproduktes, also für die Trennung eines Molekülgemisches oder für die katalytische Umwandlung in ein höherwertiges Produktmolekül, ist dagegen, wie schnell die Moleküle in das Mikroporensystem eindringen und aus diesem wieder heraustreten können.¹² Wie Abb. 10b veranschaulicht, kann nämlich der Gewinn an veredelten Produktmolekülen nie schneller sein, als es die Moleküldiffusion im Porenraum und der Austausch mit der Umgebung erlauben.

Wir wollen noch einem möglichen Missverständnis vorbeugen, das beim Betrachten von Abb. 9a entstehen könnte. Aus dem Anstieg der dort gezeigten Kurven (also der Ableitung des Ortes nach der Zeit) als Maß für die Geschwindigkeit im Fortschreiten der betrachteten Objekte können wir völlig zu Recht schließen, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der gerichteten Bewegung, also für $x = vt$, mit wachsender Zeit, und zugleich damit auch mit

8 Robert Knauss u. a., »Self-Diffusion of Water in Cartilage and Cartilage Components as Studied by Pulsed Field Gradient NMR«, in *Magnetic Resonance in Medicine* 41/02 (1999), S. 285–292; Douglas S. Martin, Martin B. Forstner und Josef A. Käs, »Apparent Subdiffusion Inherent to Single Particle Tracking«, in *Biophysical Journal* 83 (2002), S. 2109–2117; Holger A. Scheidt, Daniel Huster und Klaus Gawrisch, »Diffusion of Cholesterol and Its Precursors in Lipid Membranes Studied by ¹H Pulsed Field Gradient Magic Angle Spinning NMR«, in *Biophysical Journal* 89 (2005), S. 2504–2512; Holger A. Scheidt u. a., »Cholesterol's Aliphatic Side Chain Modulates Membrane Properties«, in *Angewandte Chemie (International Edition)* 52 (2013), S. 12848–12851.

9 Ferdi Schüth, Kenneth S. W. Sing und Jens Weitkamp (Hg.), *Handbook of Porous Solids*, Weinheim 2002.

10 Douglas M. Ruthven, Shamsuzzaman Farooq und Kent S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, New York 1994.

11 Gerhard Ertl u. a. (Hg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl., Weinheim 2008.

12 Jörg Kärger, Christian Chmelik und Rustem Valiullin, »Die innere Größe macht's: Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien«, in *Physik Journal* 12 (2013), S. 39–45.

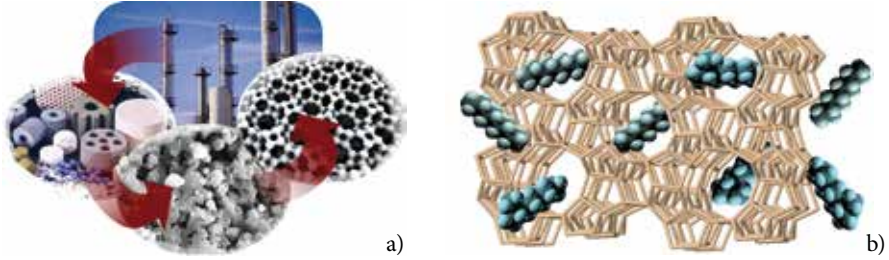


Abb. 10: Einsatz mikroporöser Materialien in großtechnischen Anlagen zur Stofftrennung und -wandlung (a). Dabei kann der Gewinn an veredeltem Produkt nie schneller erfolgen, als es durch den Stofftransport (die Diffusion) im Porensystem erlaubt wird (b). Aus: Jörg Kärger, Christian Chmelik und Rustem Valiullin, »Die innere Größe macht's: Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien«, in *Physik Journal* 12 (2013), S. 39–45.

wachsender Verschiebung, konstant (nämlich gleich v) bleibt. Bei Diffusion dagegen würde, gemäß

$$\frac{d\sqrt{x^2(t)}}{dt} = \frac{d\sqrt{2D}\sqrt{t}}{dt} = \sqrt{2D} \frac{d\sqrt{t}}{dt} = \sqrt{D/2} \frac{1}{\sqrt{t}}, \quad (10)$$

die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit wachsender Zeit abnehmen. Genau deshalb, und weil andererseits mit ebendieser Formel leicht zu sehen ist, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit mit kürzer werdender Zeit (und damit mit kürzeren Verschiebungen) immer größer wird, wurde ja bei Nestle¹³ die Diffusion als mikroskopischer Riese und makroskopischer Zwerg bezeichnet. Einem Trugschluss würde man allerdings dann unterliegen, wenn man mit Gl. (10) zu beliebig kleinen Zeiten geht. Denn dann würde die Geschwindigkeit über alle Grenzen wachsen, in der Sprache der Mathematik also unendlich groß werden. Damit würde sie auch die Geschwindigkeit v einer jeden »normalen« Translationsbewegung beliebig übertreffen können. Das kann natürlich nicht der Fall sein, da – wie Abb. 10b auch veranschaulicht – die Moleküle vom Porensystem in ihrer translatorischen Beweglichkeit eher eingeschränkt werden. Deshalb lagen in der linearen Darstellung der Weg-Zeit-Gesetze in Abb. 9a die (als typische Größenbereiche gewählten) Ordinatenwerte für die Translation bei Bruchteilen von Metern, während sie für die Diffusion nur Bruchteile von Mikrometern (also Tausendstel von Millimetern) betragen. Dennoch bleibt das Problem, dass nach Gl. (10) auch dann noch, sofern nur t hinreichend klein ist, $\frac{d\sqrt{x^2(t)}}{dt}$ als Maß für die Geschwindigkeit der Ausbreitung der diffundierenden Moleküle beliebig groß wird. Das Problem löst sich aber so-

13 Nestle, Diffusion (Fn. 7).

fort, wenn wir daran denken, dass Gl. (8), und damit auch Gl. (10), nur einen bestimmten Geltungsbereich besitzen – eine Eigenschaft, die sie im Grunde genommen mit allen Gesetzen teilen. Dieser Geltungsbereich erschließt sich uns mit der Herleitung dieser Beziehungen in Gl. (7) sofort: Gl. (8) gilt nämlich immer nur dann, wenn Diffusionswegstrecken betrachtet werden, die die elementaren Verschiebungen (wie z. B. in Abb. 10b die Sprünge von einem Hohlraum des Porensystems in den Nachbarhohlraum) bei weitem übertreffen. Damit verliert also Gl. (8) ihre Gültigkeit beim Übergang zu beliebig kleinen Verschiebungen bzw. Beobachtungszeiten t . Genau dies wäre aber die Voraussetzung dafür, dass die Geschwindigkeit dieser Verschiebungen über alle Grenzen wachsen kann.

Wir wollen uns abschließend wieder dem Anfangsbefund dieses Abschnitts zuwenden, dass sich also weder der Sirup im Wasser noch der Zucker in der Kaffeetasse auf dem Boden des Gefäßes bzw. als Zuckerstückchen, das einmal hineingeworfen wurde, wieder zusammenfinden kann. Um der Ursache hierfür auf den Grund zu kommen, gehen wir davon aus, dass die von uns betrachtete Komponente (also der Zucker oder die Bestandteile des Fruchtsirups) nicht gleichmäßig über das System verteilt ist. Vielmehr nehmen wir an, dass ein Konzentrationsgefälle (also z. B. vom Zuckerstück aus in den noch ungesüßten Kaffee) vorliegt, wie es in Abb. 11 gezeigt ist.

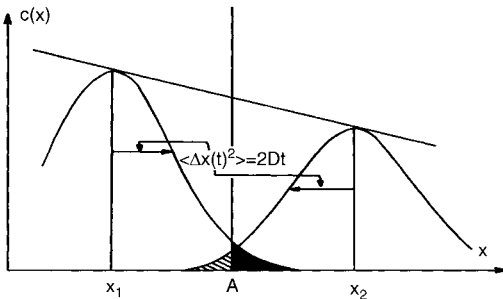


Abb. 11: Gerichteter Diffusionsstrom durch ungerichtete Zufallsbewegung bei Konzentrationsgradienten: Durch die Fläche A treten mehr Teilchen von rechts nach links als von links nach rechts und führen somit zu einem Diffusionsfluss in Richtung fallender Konzentration (Gl. 11).

Aus: Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven und Doros N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Weinheim 2012, S. 33.

ven und Doros N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Weinheim 2012, S. 33.

Wir betrachten nun eine Fläche senkrecht zur Richtung des Gefälles, die wir mit A bezeichnen wollen. Der Teilchenstrom (genauer: die Teilchenstromdichte) j durch diese Fläche lässt sich als (Netto-)Zahl der Moleküle angeben, die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit durch diese Fläche in Koordinatenrichtung getreten sind. Zur Abschätzung von deren Größe zeigt Abb. 11 schematisch die Verteilung von diffundierenden Teilchen nach einer Zeit t , nachdem sie sich an Positionen x_1 und x_2 beiderseits der Fläche befunden haben. Die Teilchenzahlen, die jeweils von der einen auf die andere Seite gelangt sind, sind durch die

unterschiedlich schraffierten Flächen in den Verteilungskurven der Moleküle dargestellt. Als Maß für die Breite dieser Kurven begegnet uns die weiter oben hergeleitete Gl. (8) für das mittlere Verschiebungsquadrat. Zugleich stellen wir fest, dass wegen der höheren Konzentration auf der linken Seite mehr Moleküle von links nach rechts als von rechts nach links diffundieren. Damit muss der Diffusionsstrom in Richtung fallender Konzentration zeigen, also zu einem Abbau des Konzentrationsgefälles führen. Unerbittlich schreitet die Zeit voran, in Richtung auf eine Gleichverteilung aller Komponenten. Eine Zeitumkehr und damit ein Wiederenstehen von Konzentrationsgradienten im System sind also ausgeschlossen.

Aus Abb. 11 lässt sich zudem unmittelbar ablesen, dass die Diffusionsstromdichte mit wachsendem Konzentrationsgradient und mit wachsendem Diffusionskoeffizient zunimmt. In der Tat sind diese drei Größen auf die einfachste mögliche Weise über die Beziehung

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

miteinander verknüpft. Gl. (11) wurde von dem Mediziner Adolf Fick (1829 bis 1901) in Anlehnung an die Fourierschen Gesetze der Wärmeleitung aufgestellt und in akribischen Messungen zur Auflösungsgeschwindigkeit von Salz in Wasser verifiziert. Er veröffentlichte seine Ergebnisse genau ein halbes Jahrhundert vor Albert Einsteins *annus mirabilis* in den *Annalen der Physik und Chemie*,¹⁴ die übrigens – genau wie die *Annalen der Physik*, in denen Einstein seine grundlegende Diffusionsarbeit publizierte¹⁵ – in Leipzig herausgegeben wurden. Gln. (8) und (11) sind für wechselwirkungsfreie Teilchen äquivalent und können einfach ineinander umgerechnet werden.¹⁶

Ostpol der Kernmagnetischen Resonanz

Wenn in Leipzig ein Festkolloquium zum Thema »Zeit« stattfindet und dabei von Diffusion bzw. molekularer Ausbreitung als Indikator für deren Richtungssinn gesprochen wird, darf eine Methode zur Erforschung dieses Phänomens, die in Leipzig eine große Tradition besitzt, nicht unerwähnt bleiben,

14 Adolf Fick, »Über Diffusion«, in *Annalen der Physik und Chemie* 94 (1855), S. 59–86.

15 Einstein, Bewegung von suspendierten Teilchen (Fn. 5).

16 Jörg Kärger, Douglas M. Ruthven und Doros N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Weinheim 2012; Helmut Mehrer, *Diffusion in solids. Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Berlin 2007; Jörg Kärger (Hg.), *Leipzig, Einstein, Diffusion*, Leipzig 2014.

nämlich die kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance: NMR). In gewisser Weise beginnt Leipzigs Verbindung mit der kernmagnetischen Resonanz bereits vor der Beobachtung der ersten Signale. Felix Bloch (1905 bis 1983), dem dies nahezu zeitgleich mit Edward Purcell (1912 bis 1997) in den zeitigen Fünfzigerjahren des vorigen Jahrhunderts in den USA gelang, hatte nämlich Anfang der Dreißigerjahre in Leipzig als erster Doktorand des jungen Werner Heisenberg (1901 bis 1976) in Leipzig seine Dissertation angefertigt, bevor er vor den Nazis aus Deutschland fliehen musste. In den Jahren 1940 bis 1942 war Werner Heisenberg Sekretar der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften und damit einer der berühmtesten Vorgänger unseres Jubilars in dieser Funktion. Bloch und Purcell stehen am Anfang einer beachtlichen Reihe von Forschern, die für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der kernmagnetischen Resonanz mit dem Nobelpreis – in übrigens ganz unterschiedlichen Disziplinen – geehrt wurden.¹⁷

Dass auch Leipzig in der Entwicklung dieses Wissenschaftszweiges eine wichtige Rolle gespielt hat – und in wachsendem Maße wieder spielt – ist uns von Richard Ernst, einem aus der Serie der Nobelpreisträger, bei einem seiner Kolloquia in Leipzig in besonders einprägsamer Weise bestätigt worden, als er nämlich Leipzig als den ›Ostpol der Magnetischen Resonanz‹ bezeichnete. Abb. 12 erinnert an diesen Ritterschlag aus berufenem Munde und zeigt die Leipziger Urväter der NMR, Harry Pfeifer (1929 bis 2008) und Artur Lösche (1920 bis 1995), wobei letzterer über viele Jahre, nämlich von 1984 bis 1991, auch Vizepräsident unserer Akademie war. Wie man dem Kernspin auf dem Cartoon ansieht, fühlt er sich offensichtlich bei seiner Präzessionsbewegung in Leipziger Magnetfeldern sehr wohl. So wurde Leipzig zu einem Zentrum in der Weiterentwicklung und Anwendung der NMR in ganz unterschiedlichen Fachgebieten, gebündelt im Leipziger Magnetresonanzzentrum, unter Leitung des Mediziners Thomas Kahn¹⁸ und des Physikers Jürgen Haase,¹⁹ mit Vertretern der Universität aus Medizin, Veterinärmedizin, Chemie und Physik sowie des Max-Planck-Instituts für Kognitions- und Neurowissenschaften.

17 Siehe Jörg Kärger, »Signals in Post-War Ruins, Five Orders of Magnitude and Pore Spaces Explored by NMR Diffusometry«, in *Diffusion Fundamentals – Online* 14 (2010) 1.1–1.22, hier S. 4, [http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume14/diff_fund_14\(2010\)1.pdf](http://www.uni-leipzig.de/diffusion/pdf/volume14/diff_fund_14(2010)1.pdf) [26.10.2015].

18 Thomas Kahn und Harald Busse (Hg.), *Interventional Magnetic Resonance Imaging*, Berlin/Heidelberg 2012.

19 Jürgen Haase und Mark S. Conradi, »Sensitivity enhancement for NMR of the central transition of quadrupolar nuclei«, in *Chemical Physics Letters* 209 (1993), S. 287–291; Jürgen Haase, »First ²H NMR at 58 T«, *Applied Magnetic Resonance* 27 (2004), S. 297–302.

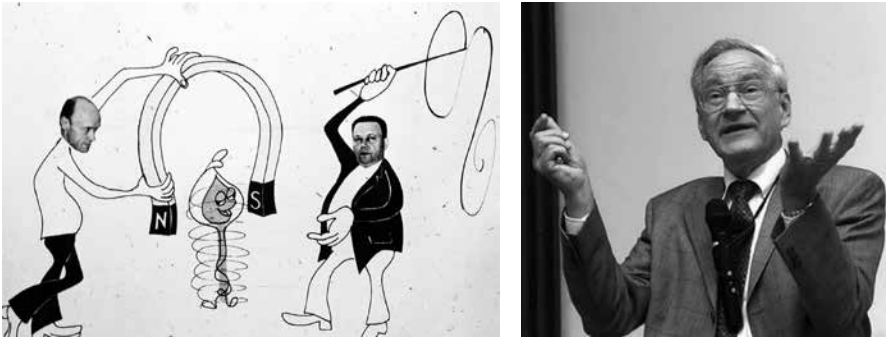


Abb. 12: Harry Pfeifer und Artur Lösche machen Leipzig zum Ostpol der Magnetischen Resonanz, wie Richard Ernst während seines Vortrags 1992 darlegt. Aus: Jörg Kärger, »Signals in Post-War Ruins, Five Orders of Magnitude and Pore Spaces Explored by NMR Diffusometry«, in *Diffusion Fundamentals – Online 14* (2010) 1.1–1.22, hier S. 4.

Diffusionsphänomene, d. h. Prozesse molekularer Ausbreitung und Umverteilung, zählen in all diesen Fachrichtungen zu einem wichtigen Gebiet angewandter NMR-Forschung.²⁰

Einen der bisher wohl spektakulärsten Erfolge erzielte die NMR-Diffusionsmesstechnik in Leipzig vermutlich beim Einsatz zur Untersuchung der Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien, wie sie in Abb. 10 zu sehen sind. Dank der von Sergej Petrovich Zhdanov (1912 bis 2005) aus (dem damaligen) Leningrad in freundschaftlicher Verbundenheit mit den Leipziger Kollegen zur Verfügung gestellten, damals wohl weltgrößten Zeolithkristalle²¹ – also einer bestimmten Klasse nanoporöser Materialien – konnte nämlich der Nachweis erbracht werden, dass sich in der Zeitschrift *Science* veröffentlichte NMR-Daten zur Selbstdiffusion in Zeolithen²² gar nicht auf den intrakristallinen Stofftransport beziehen können.²³ Es kam dann fast einer Sensation gleich, als sich beim »korrekten« Einsatz der NMR-Diffusionsmesstechnik zeigte, dass bisherige Vorstellungen zur intrakristallinen Diffusion für einige nanoporöse Wirt-

20 Dieter Freude u. a., »Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by ^1H , ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy and diffusometry«, in *Microporous and Mesoporous Materials* 172 (2013), S. 174–181; Scheidt, Huster, Gawrisch, Diffusion of Cholesterol (Fn. 8).

21 Sergej P. Zhdanov, S. S. Khvostchov und N. N. Feoktistova, *Synthetic Zeolites*, New York 1990.

22 C. Parravano, John Baldeschwieler und Michel Boudart, »Diffusion of water in zeolites«, in *Science* 155 (1967), S. 1535–1536.

23 Jörg Kärger, »Diffusionsuntersuchung von Wasser an 13X- sowie 4A- und 5A-Zeolithen mit Hilfe der Methode der gepulsten Feldgradienten«, in *Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig* 248 (1971), S. 27–41.

Gast-Systeme um bis zu fünf Größenordnungen falsch waren.²⁴ Wenn man bei der Landvermessung einem ähnlichen Fehler unterliegen würde, ergäbe sich zwischen Leipzig und Dresden eine Entfernung von einem Meter statt der 100 Kilometer. Man war nämlich in allen vorherigen Messungen von der – wie sich nun zeigt, völlig falschen – Annahme ausgegangen, dass die untersuchten nanoporösen Kristalle perfekt aufgebaut sind, wie es die Röntgenstrukturanalyse allerdings auch nahegelegt hatte. Nun zeigte sich aber, dass Abweichungen eher die Regel als die Ausnahme sind. Da ihr Ausmaß im Allgemeinen unter der Nachweisgrenze klassischer Strukturanalysen liegt, konnten sie erst in Diffusionsmessungen (in denen sich eine einzige blockierende Netzebene bereits unter tausend durchlässigen bemerkbar macht) nachgewiesen werden.²⁵

Konzentrationsprofile und die Richtung der Zeit

Die Diffusionsmessungen mithilfe der NMR, so wie wir sie betrachtet haben, basieren auf Gl. (8). Information über die Verschiebungen der Moleküle wird dabei nach einem Prinzip erhalten, wie es auch in der Magnetresonanztomografie (MRT) ausgenutzt wird.²⁶ Den meisten von uns ist dieses leistungsfähige Verfahren bildgebender Diagnostik aus eigenem Erleben bekannt und damit vermutlich auch das Klopfgeräusch, das die Untersuchung begleitet. Dies resultiert daher, dass im Feld des Permanentmagneten, in dem sich der Proband befindet, kurzzeitig weitere Magnetfelder an- und ausgestellt werden. Hierbei entstehen Kräfte, die zu Schlägen führen, die der Proband als Klopfgeräusche wahrnimmt. Diese Zusatzfelder sind so strukturiert, dass Signale von Molekülen (in der Regel Wassermoleküle) an unterschiedlichen Positionen bei unterschiedlichen Frequenzen registriert werden. So folgt aus der Abhängigkeit der Signalintensität von der Frequenz sofort die Verteilung des Wassers im Körper. Bei Diffusionsmessungen werden diese Zusatzfelder (da sie stark inhomogen

24 Jörg Kärger und Jürgen Caro, »Interpretation and Correlation of Zeolitic Diffusivities Obtained from Nuclear Magnetic Resonance and Sorption Experiments«, in *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1* 73 (1977), S. 1363–1376.

25 Sergey Vasenkov und Jörg Kärger, »Evidence for the existence of intracrystalline transport barriers in MFI-type zeolites: a model consistency check using MC simulations«, in *Microporous and Mesoporous Materials* 55 (2002), S. 139–145; Armin Feldhoff u. a., »Intracrystalline Transport Resistances in Nanoporous Zeolite X«, in *ChemPhysChem* 10 (2009), S. 2429–2433.

26 Karl H. Hausser und Hans R. Kalbitzer, *NMR in Medicine and Biology. Structure Determination, Tomography. In Vivo Spectroscopy*, Berlin u. a. 1991; Kahn und Busse (Hg.), *Interventional Magnetic Resonance Imaging* (Fn. 18).

sind, werden sie auch Feldgradienten genannt) über zwei kurze Zeitintervalle, also impulsförmig, angelegt. Damit erreicht man, dass nicht der Ort selbst, sondern die Differenz (also die Entfernung) zwischen den Orten, an denen sich die Moleküle zum Zeitpunkt der beiden Feldgradientenimpulse (der »pulsed field gradients«: PFG) befunden haben, registriert wird. Da die Messung zudem den Mittelwert über alle (bei der jeweiligen NMR-Frequenz beobachtbaren) Moleküle liefert, folgt auf diesem Wege der Diffusionskoeffizient entsprechend Gl. (8), also aus der Geschwindigkeit der molekularen Umverteilung.

Molekulare Umverteilungen an sich liefern allerdings noch keine direkte Information über Veränderungen in der Verteilung der Gastmoleküle innerhalb des betrachteten Systems, also über Konzentrationsprofile und deren Veränderungen. In der Tat kann man beobachten, dass sich Konzentrationsprofile viel langsamer ihrem Gleichgewichtszustand, also einer homogenen Verteilung über die gesamte Probe, nähern, als man nach der Geschwindigkeit ihrer Umverteilung, so wie sie mittels PFG NMR gemessen wird, erwarten müsste.²⁷ Die Messung der Geschwindigkeit der Änderung molekularer Verteilungen wird damit zu einer experimentellen Herausforderung von ähnlicher Bedeutung wie die Messung der Geschwindigkeit molekularer Umverteilungen. In beiden Fällen besteht die Herausforderung darin, dass Aussagen über molekulare Verschiebungen bzw. Änderungen in den molekularen Konzentrationen über nur wenige Mikrometer (also Tausendstel von Millimetern) getroffen werden müssen.

In der Tat kann gerade die Magnetresonanztomografie, dank ihrer Fähigkeit, Konzentrations-Profile aufzuzeichnen, auch deren Änderung verfolgen. Vermutlich gehört sogar die Aufzeichnung transienter – also zeitabhängiger – Konzentrationsprofile in Zeolithschüttungen von nanoporösen Materialien zu einer der ersten Anwendungen der MRT im Bereich des Chemie-Ingenieurwesens überhaupt.²⁸ Bis heute reicht allerdings – trotz weitreichender methodischer und apparativer Verbesserungen – die auf diesem Wege erreichte Zeit- und Ortsauflösung nicht aus, um Konzentrationsverteilungen im Inneren der oft nur wenige Mikrometer großen Kristalle aufzeichnen und damit deren Entwicklung verfolgen zu können. Dabei sind es gerade zeitabhängige Prozesse, auf denen sich der industrielle Einsatz solcher Materialien stützt, denn bei allen

27 Rustem Valiullin u. a., »Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials«, in *Nature* 443 (2006), S. 965–968.

28 Wilfried Heink, Jörg Kärger und Harry Pfeifer, »Application of zeugmatography to study kinetics of physical adsorption«, in *Chemical Engineering Science* 33 (1978), S. 1019–1023. Siehe auch Abb. 12.3 in Kärger, Ruthven und Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials* (Fn. 16).

Technologien der Wertschöpfung geht es natürlich um die Umwandlung von nieder- zu höherwertigen Produkten.

Den entscheidenden Durchbruch verdanken wir dem konzentrierten Einsatz zweier optischer Verfahren, der IR-Mikroskopie²⁹ und der Interferenzmikroskopie,³⁰ bei der Beobachtung der Entwicklung intrakristalliner Konzentrationsprofile unter wohldefinierten Bedingungen in der sie umgebenden Gasphase.³¹ Dieses als Micro-Imaging bezeichnete Verfahren erschließt einen völlig neuen Zugang zum Verhalten von Gastmolekülen in mikroporösen Materialien, indem erstmalig der »Richtungssinn«, also die Änderung molekularer Verteilungen mit der Zeit, einer direkten Beobachtung zugänglich gemacht wird.³²

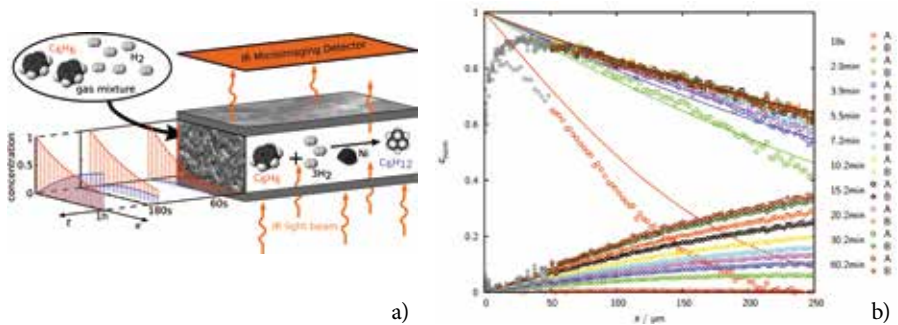


Abb. 13: *in situ*-Beobachtung der räumlich-zeitlichen Abhängigkeit der Verteilung der in einer chemischen Reaktion involvierten Moleküle in einem nanoporösen Katalysator mittels Micro-Imaging: Messprinzip (a) und Messkurven (b). Beobachtet wurde die Umwandlung von Benzol (A, Messpunkte der oberen Kurvenscharen) zu Cyclohexan (B) bei 75 °C). Aus: Tobias Titze u. a., »Microimaging of Transient Concentration Profiles of Reactant and Product Molecules during Catalytic Conversion in Nanoporous Materials«, *Angewandte Chemie (International Edition)* 54 (2015), S. 5060–5064.

29 Ferdi Schüth, »Polarized FTIR Microscopy as a Tool for Structural Analysis of Adsorbates in Molecular Sieves«, in *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), S. 7493–7496; Hellmut G. Karge, »Infrared spectroscopic investigation of diffusion, co-diffusion and counter-diffusion of hydrocarbon molecules in zeolites«, in *Comptes Rendus Chimie* 8 (2005), S. 303–319.

30 Ulf Schemmert, Jörg Kärger und Jens Weitkamp, »Interference Microscopy as a Technique for Directly Measuring Intracrystalline Transport Diffusion in Zeolites«, in *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999), S. 101–110.

31 Jörg Kärger u. a., »Microimaging of Transient Guest Profiles to Monitor Mass Transfer in Nanoporous Materials«, in *Nature Materials* 13 (2014), S. 333–343.

32 Lars Heinke u. a., »Exchange Dynamics at the Interface of Nanoporous Materials with their Surroundings«, in *Physical Review Letters* 99 (2007), 228301; Lars Heinke

Abb. 13 illustriert diese neuen Möglichkeiten mit den ersten *in situ*-Messungen einer chemischen Reaktion, nämlich der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan unter dem Einfluss von Nickelpartikeln, die feinverteilt in das Porensystem eines nanoporösen Glases eingebracht wurden. Links ist der allgemeine Versuchsablauf skizziert, während rechts die mittels IR-Micro-Imaging aufgezeichneten Profile der Reaktand- (Benzol) und Produkt- (Cyclohexan) Moleküle zu sehen sind. Das leergepumpte poröse Glas wird zu Beginn in Kontakt mit einer Benzolatmosphäre gebracht, in der sich Wasserstoffmoleküle (H_2) im Überfluss befinden, sodass diese jederzeit in ausreichender Menge für die Umwandlung von Benzol (C_6H_6) zu Cyclohexan (C_6H_{12}) zur Verfügung stehen. Die Kurven im oberen Teil von Abb. 13b zeigen nun die Entwicklung der Verteilung der Benzolmoleküle in dem anfänglich leeren Festkörper. Erwartungsgemäß sehen wir, dass die Moleküle, am äußeren Rand beginnend, immer weiter in das Innere eindringen. Weil sich im umgebenden Gasraum genügend Benzolmoleküle befinden und deren Konzentration dort nahezu konstant bleibt, bleibt auch die Randkonzentration des Benzols nahezu konstant. Mit wachsender Zeit nimmt das Gefälle im Konzentrationsprofil ab und damit, gemäß Gl. (11), auch die Benzolstromdichte in das Innere. Wir bemerken aber auch, dass dieses Gefälle schließlich einem Grenzwert zustrebt und dieser erhalten bleibt, sodass ständig Benzolmoleküle in unser System hineinströmen. Genau dies ist aber eine Konsequenz der unter dem Einfluss der im Porensystem befindlichen Nickelpartikel erfolgenden Umwandlung des Benzols zu Cyclohexan. Die Entwicklung der Konzentrationsprofile von Cyclohexan zeigt der untere Teil von Abb. 13b. Deutlich verzögert gegenüber der Ausbildung der Benzolprofile, streben auch diese in ihrem Verlauf einem Grenzwert zu. Das Gefälle zeigt nun nach außen, so dass gemäß Gl. (11) die im Inneren gebildeten Cyclohexanmoleküle in den Außenraum diffundieren können. Wie die Kurven zeigen, hat sich nach ungefähr einer Stunde ein »dynamisches Gleichgewicht« eingestellt. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahlen der in das

u. a., »Assessing Guest Diffusivities in Porous Hosts from Transient Concentration Profiles«, in *Physical Review Letters* 102 (2009), 065901; Christian Chmelik u. a., »Mass Transfer in a Nanoscale Material Enhanced by an Opposing Flux«, in *Physical Review Letters* 104 (2010), 085902; Florian Hibbe u. a., »The Nature of Surface Barriers on Nanoporous Solids Explored by Microimaging of Transient Guest Distributions«, in *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), S.2804–2807; David S. Sholl, »Metal-organic frameworks: A porous maze«, in *Nature Chemistry* 3 (2011), S.429 f.; Florian Hibbe u. a., »Monitoring Molecular Mass Transfer in Cation-Free Nanoporous Host-Crystals of Type AlPO-LTA«, in *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), S.7725–7732; Julien Cousin Saint Remi u. a., »Crystal diversity of nanoporous materials: a fundamental parameter of mass transfer«, in *Nature Materials* [im Druck 2015].

poröse Glas einströmenden Benzolmoleküle, der im porösen Glas (von Benzol zu Cyclohexan) umgewandelten Moleküle und der ausströmenden Cyclohexanmoleküle gerade alle miteinander übereinstimmen.

Eine wichtige Kenngröße zur Bewertung der Effektivität des Katalysators (hier also des mit Nickel getränkten porösen Glases) stellt der Porennutzungsgrad dar (englisch: effectiveness factor).³³ Er ist als Verhältnis zwischen tatsächlicher und maximal möglicher Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysator definiert. Diese liegt dann vor, wenn Reaktand- und Produktmoleküle keinerlei Transportwiderständen unterliegen und nach erfolgter Reaktion der Platz im Porenraum dadurch augenblicklich für neue Reaktandmoleküle frei wird. Wie es sehr schön in dem deutschen Begriff »Porennutzungsgrad« zum Ausdruck kommt, wird die Effizienz des Katalysators also dadurch bestimmt, welcher Anteil des Porenraumes von den noch umzuwandelnden Molekülen eingenommen wird. Die Voraussetzung, dass keinerlei Transportwiderstand vorliegt, ist experimentell natürlich nie realisierbar. Wegen der Unmöglichkeit, Transportwiderstände vollkommen auszuschließen, beruhten alle bisherigen Methoden zur Bestimmung des Porennutzungsgrades auf Extrapolationen und besaßen daher stets nur Näherungscharakter. Wie in Abb. 13 gezeigt wird, erlaubt die Methode des Micro-Imaging mittels IR-Mikroskopie, die Verteilungskurve der Reaktandmoleküle im Porenraum des Katalysators direkt zu messen. Damit ist auch der Porennutzungsgrad direkt und ohne alle Zusatzannahmen ablesbar geworden!³⁴

Eine gleichfalls brandneue Möglichkeit für den Einsatz des Micro-Imaging mit einem zudem auf den ersten Blick sehr verwunderlichen Resultat zeigt Abb. 14. Auch hier ist die Entwicklung der intrakristallinen Profile von Gastmolekülen zweier Komponenten zu sehen, diesmal aufgezeichnet bei ihrer Sorption aus einem Gasgemisch durch einen Zeolithkristall vom Typ ZSM-58 (mit einer Gerüststruktur vom Typ DDR (Deca-Dodecasil 3R) entsprechend der Nomenklatur der Internationalen Zeolithvereinigung).³⁵ Im Unterschied zu Abb. 13, wurde hier zur selektiven Bestimmung der Konzentration beider Komponenten im Gemisch die Interferenzmikroskopie eingesetzt. Dies wird möglich, wenn sich die Diffusionskoeffizienten der betrachteten Komponenten

33 Jens Weitkamp und Lothar Puppe (Hg.), *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*, Berlin/Heidelberg 1999; Ertl u. a. (Hg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Fn. 11); Kärger, Ruthven und Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials* (Fn. 16).

34 Tobias Titze u. a., »Microimaging of Transient Concentration Profiles of Reactant and Product Molecules during Catalytic Conversion in Nanoporous Materials«, *Angewandte Chemie (International Edition)* 54 (2015), S. 5060–5064.

35 Christian Baerlocher, Lynne B. McCusker und David H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Amsterdam 2007.

ten genügend stark unterscheiden³⁶ und bringt den Vorteil mit sich, dass man dann mit der im Vergleich zur IR-Mikroskopie viel höheren Ortsauflösung der Interferenzmikroskopie (nämlich im Sub-Mikrometerbereich) arbeiten kann.

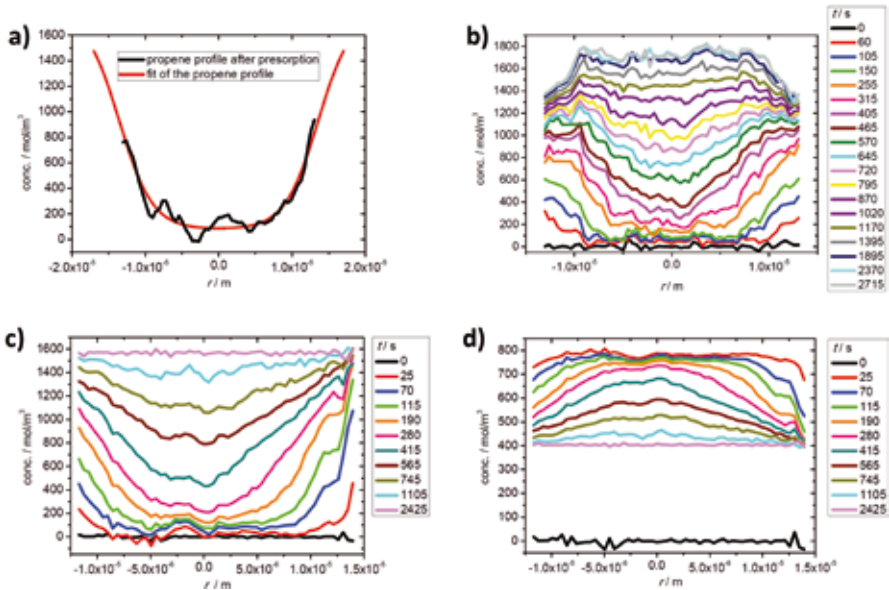


Abb. 14: ›Uphill-Diffusion‹ und ›Overshooting‹: Bei Anwesenheit zweier Sorten von Gastmolekülen ist es möglich, dass der Diffusionsfluss einer Komponente auch in Richtung wachsender Konzentration dieser Komponente (also ›uphill‹) gerichtet sein kann und dass auf diesem Wege vorübergehend auch Konzentrationen oberhalb des Gleichgewichtswertes (›Overshooting‹) erreicht werden. Um dies zu erreichen, »hilft« die zweite Komponente mit einem entsprechenden Gefälle, wie für die ›uphill‹-Diffusion von Ethan (b) aufgrund des Propenprofils (a) gezeigt wird. Strebt diese zweite Komponente ihrem Gleichgewichtswert zu, verschwindet entsprechend auch das ›Overshooting‹. Dies zeigen Abb. 14c und d, wo jetzt Ethan (c) die ›langsame‹ Komponente ist und zum ›Overshooting‹ der schnellen Komponente CO₂ (d) führt. Zusammen mit der Gleichgewichtseinstellung von Ethan (also einer gleichmäßigen Verteilung über der Probe) verschwindet auch das ›Overshooting‹ und CO₂ nimmt gleichfalls überall seinen Gleichgewichtswert ein. Aus: Alexander Lauerer u. a., »Uphill diffusion and overshooting in the adsorption of binary mixtures in nanoporous solids«, in *Nature Communications* 6 (2015), 7697.

36 Alexander Lauerer u. a., »Uphill diffusion and overshooting in the adsorption of binary mixtures in nanoporous solids«, in *Nature Communications* 6 (2015), 7697, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4518250/pdf/ncomms8697.pdf> [26.10.2015].

Die obere Zeile von Abb. 14 zeigt die Profile, wie sie bei der Sorption von Propen gemeinsam mit Ethan in Zeolith ZSM-58 beobachtet werden. Abb. 14a zeigt dabei das Profil von Propen, wie es sich nach 7 Stunden eingestellt hat, wenn der zuvor (durch Anlegen von Vakuum bei erhöhter Temperatur) leergepumpte Zeolithkristall in eine Propenatmosphäre gebracht worden ist. In Abb. 14b ist nun zu sehen, wie anschließend, nach Einbringen in eine Ethanatmosphäre, die Ethanmoleküle in das Zeolithinnere eindringen. Zunächst erkennen wir dasselbe Bild, was schon Abb. 13b für die Sorption von Benzol im porösen Glas vermittelte. Während dort allerdings die Umwandlung des Benzols in Cyclohexan die Einstellung einer gleichmäßigen Benzolverteilung verhinderte, sich also am Ende ein stationärer Zustand einstellte, bei dem noch immer die Benzolkonzentration nach innen hin abnahm, beobachtet man in Abb. 14b nach etwa 720 Sekunden (oder 12 Minuten) eine über den gesamten Kristall etwa gleichmäßige Ethanverteilung.

Nun passiert aber etwas, was wir nach unseren bisherigen Betrachtungen nicht für möglich gehalten hätten: die Ethankonzentration im Inneren wächst weiter an. Dies ist offensichtlich nur möglich, wenn der Diffusionsstrom der Ethanmoleküle in Richtung wachsender Ethankonzentration, also »bergauf«, erfolgen kann. Nach Gl. (11) würde dies einen negativen Diffusionskoeffizienten fordern. Dies würde uns aber sofort in Schwierigkeiten mit Gl. (8) bringen, weil nach dieser dann die Quadrate molekularer Verschiebungen negativ würden. Da Verschiebungen in dem von uns betrachteten (konkreten!) Sinn stets positiv oder negativ (aber nie imaginär – Insider kennen die Relation $i^2 = -1$ der imaginären Einheit und verübeln mir bitte nicht diesen Seitensprung) sind, muss dies verworfen werden.

In der Tat gilt Gl. (11) streng nur bei Betrachtung des Flusses einer einzigen Komponente. Für Gemische muss dagegen beachtet werden, dass der Fluss einer jeden Komponente, genau genommen, von den Konzentrationsgradienten aller Komponenten abhängt. Man versteht dies, wenn man beachtet, dass im Sinne der Thermodynamik des Nichtgleichgewichts³⁷ die eigentlichen Triebkräfte der Diffusion gar nicht die Konzentrationsgradienten (also die Ortsableitungen der Konzentration), sondern die Gradienten (Ortsableitungen) des »chemischen Potentials« sind. Damit leuchtet z. B. auch sofort ein, warum im Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Dampfphase trotz des großen Konzentrationsunterschiedes an der Phasengrenze kein Diffusionsstrom zu beobachten ist: Das chemische Potential ist nämlich gerade so definiert, dass es für alle Phasen einer Komponente im Phasengleichgewicht gleich ist.

³⁷ Sybren R. DeGroot und Peter Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam 1962; Ilya Prigogine, *The End of Certainty*, New York u. a. 1997.

Befindet sich im Porensystem nur eine Gastkomponente, so ist deren chemisches Potential natürlich nur eine Funktion der Konzentration dieser einen Komponente. Mit der bereits am Anfang erwähnten Kettenregel der Differentialrechnung wird der Gradient des chemischen Potentials so zum Produkt der Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration mit dem Konzentrationsgradienten. Damit ändert sich nichts an dem durch Gl. (11) dargestellten Sachverhalt (wenn man davon absieht, dass jetzt mit der Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration einer der Beiträge zum Diffusionskoeffizienten bekannt ist). Liegen dagegen zwei Komponenten vor, hängt auch das chemische Potential jeder einzelnen dieser Komponenten von der Konzentration beider Komponenten ab. Dies hat zur Folge, dass Änderungen in der Konzentration jeder Komponente auch zu Änderungen im chemischen Potential jeder Komponente führen können. Die Diffusionsstromdichte hängt daher von den Gradienten beider Komponenten ab und an die Stelle von Gl. (11) tritt das verallgemeinerte Ficksche Gesetz.³⁸

$$j_j = - \sum_i D_{ji} \frac{dc_i}{dx} \quad (12)$$

Der Diffusionskoeffizient ist nun durch die Diffusionsmatrix ersetzt. Ihre Elemente D_{ji} bestimmen den Einfluss des Konzentrationsgradienten der Komponente i auf den Diffusionsstrom der Komponente j .

Mit Gl. (12) wird nun sofort verständlich, wieso auch dann noch Ethanmoleküle in den Kristall hineinströmen können, wenn dies in Richtung wachsender Ethankonzentration, also »bergan«, geschehen muss. Offensichtlich erfolgt der hierzu erforderliche »Schub« auf die Ethanmoleküle durch die Propenmoleküle, deren Konzentration nach innen dramatisch fällt. Natürlich wird es auch hier schließlich zu einer gleichmäßigen Molekülverteilung kommen. Wegen der geringen Beweglichkeit des Propens würde dies aber sehr große Beobachtungszeiträume erfordern, die experimentell nicht realisierbar sind.

Der Prozess der Gleichgewichtseinstellung kann nun aber sehr schön bei der Sorption des in Abbn. 14c und d betrachteten Gemischs verfolgt werden. Ethan ist nun das langsame der beiden betrachteten Moleküle und CO₂ als zweites Molekül diffundiert so schnell über den gesamten Porenraum, dass seine Konzentration an jeder Stelle des Porenraums praktisch augenblicklich den – der jeweiligen lokalen Ethankonzentration entsprechenden – Gleichgewichtswert annimmt. So beginnen, in gewisser Weise, Abbn. 14c und d dort, wo Abb. 14b aufgehört hat. Dort hatte sich ja am Ende, wie wir gesehen hat-

³⁸ Kärger, Ruthven und Theodorou, Diffusion in Nanoporous Materials (Fn. 16); Mehrer, Diffusion in solids (Fn. 16).

ten, die Gleichgewichtsverteilung des Ethan bei vorgegebener Propenkonzentration eingestellt. Abb. 14c und d zeigen nun, wie mit fortschreitender Zeit die (in diesem Fall) langsame Komponente Ethan immer weiter in den Kristall eindringt. Damit nimmt auch das Ethangefälle kontinuierlich ab und dessen Einfluss auf den Diffusionsstrom der CO_2 -Moleküle. Die anfänglich vom Ethangefälle in den Kristall hineingetriebenen CO_2 -Moleküle verlassen diesen nun wieder. Die CO_2 -Konzentrationen, die zwischenzeitlich deutlich über dem Gleichgewichtswert lagen, streben nun – »von oben« – diesem wieder zu.

Nachdem auf die Existenz solcher Phänomene wie der ›Uphill-Diffusion‹ und des ›Overshooting‹ (also das Durchlaufen von Gastkonzentrationen oberhalb von deren Gleichgewichtswert) aus der Analyse makroskopisch durchgeführter Experimente der Gemischsorption bereits vor einem halben Jahrhundert geschlossen werden konnte,³⁹ ist mit der Einführung des Micro-Imaging und den hier gezeigten Resultaten erstmalig auch ihr direkter Nachweis gelungen.⁴⁰

Betrachten wir die vorgestellten Beispiele der Entwicklung molekularer Konzentrationsverteilung abschließend noch einmal im Kontext des Leitthemas dieses Heftes der *Denkströme*, der »Zeit«. Offensichtlich strebt das betrachtete (nanoporöse Wirt-Gast-)System in beiden Fällen einem Zustand zu, in dem es sich mit der Zeit nicht mehr verändert. Die Zeit verliert daher am Ende ihre Bedeutung für den Zustand des Systems, wie umgekehrt aus dem Zustand des Systems nicht auf die Zeit geschlossen werden kann.

In Klammern sei angemerkt, dass dies natürlich nur aus makroskopischer Sicht gilt. Wenn man nämlich – zum Beispiel mittels NMR, wie im vorherigen Abschnitt erläutert – einzelne Moleküle im System verfolgen kann, lassen sich durchaus zeitabhängige Vorgänge wie deren molekulare Verschiebungen verfolgen, die dann doch (mittels Gl. (8)) mit der Zeit korreliert sind.

Allerdings besteht auch im makroskopischen Verhalten der betrachteten Beispiele ein Unterschied. Während nämlich bei der Zweikomponentensorption in Abb. 14 der am Ende erreichte Zustand auch im abgeschlossenen System

39 H.W.Habgood, »The kinetics of molecular sieve action: Sorption of nitrogen-methane mixtures by Linde molecular sieve 4A«, in *Canadian Journal of Chemistry* 36 (1958), S. 1384–1397; Jörg Kärger und Martin Bülow, »Theoretical prediction of uptake behaviour in adsorption kinetics of binary gas mixtures using irreversible thermodynamics«, in *Chemical Engineering Science* 30 (1975), S. 893–896; Tobias Titze u. a., »Uncommon Synergy between Adsorption and Diffusion of Hexane Isomer Mixtures in MFI Zeolite Induced by Configurational Entropy Effects«, in *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), S. 2660–2665; Rajamani Krishna, »Uphill diffusion in multicomponent mixtures«, in *Chemical Society Reviews* 44 (2015), S. 2812–2836.

40 Lauerer u. a., Uphill diffusion (Fn. 36).

erhalten bliebe, bleiben die in Abb. 13b im Limes großer Zeiten gezeigten Profile nur dann invariant mit der Zeit, wenn ständig Reaktandmoleküle (Benzol) zu- und Produktmoleküle (Cyclohexan) abgeführt werden. Solche Zustände werden als »stationär« bezeichnet. Da unter stationären Bedingungen die pro Zeiteinheit umgewandelte Stoffmenge konstant bleibt, wächst die Gesamtmenge an verbrauchtem Benzol bzw. gebildetem Cyclohexan proportional zur Zeit. Mit den verbrauchten bzw. gebildeten Stoffmengen steht uns daher in diesem Fall, auch wenn sich der Zustand des Systems makroskopisch nicht ändert, dennoch ein makroskopisches Maß für die verstrichene Zeit zur Verfügung.

In der Natur selbst sind abgeschlossene Systeme eher die Ausnahme bzw., streng genommen, wenn man nämlich nur hinreichend große Zeiträume betrachtet, sogar ausgeschlossen. Es war daher eine große Geistesleistung – und in der Tat die Geburtsstunde der modernen Naturwissenschaften – als sich die Forscher der Renaissance darum bemühten, in ihren Experimenten die untersuchten Objekte als (nahezu) abgeschlossene Systeme zu gestalten und zu betrachten. Nur auf diesem Wege konnte die kristallklare Beschreibung der Grundgesetze der Dynamik in den Newtonschen Bewegungsgleichungen gelingen. In diesem Zusammenhang ist es nicht uninteressant zu erwähnen, dass offensichtlich auch der nächste Schritt, von den idealisierten Systemen hin zur Realität der sich in ihnen permanent vollziehenden Umwandlungen, nicht frei von revolutionärer Brillanz gewesen ist. Ilya Prigogine (1917 bis 2003), der für seine Arbeiten zur irreversiblen Thermodynamik 1977 mit dem Nobelpreis geehrt wurde, berichtet in seinem (nicht nur für Naturwissenschaftler) lesenswerten Alterswerk *The End of Certainty* hierzu, wie seine Bemühungen über ein Verständnis der *Veränderungen* der Zustände statt der Zustände selbst von einem seiner großen Zeitgenossen im Fach mit den Worten kommentiert wurden »I am astonished that this young man is so interested in nonequilibrium physics. Irreversible processes are transient. Why not wait and study equilibrium as everyone else does?«⁴¹

Ausbreitung in Natur, Technik und Gesellschaft

Ausbreitung, so wie wir sie im vorigen Abschnitt ausführlich mit Molekülen in einem nanoporösen Medium studiert haben, ist ein Phänomen, dem man in den unterschiedlichsten Bereichen begegnen kann. So können sich Pflanzen und Tiere in einem neuen Lebensraum ausbreiten, wie wir es gegenwärtig in Europa anhand vieler Spezies (»Aliens«, vom süßlich duftendem indischen

41 Prigogine, *The End of Certainty* (Fn. 37), S. 62.

Springkraut bis hin zu den Kanadagänsen) aus Übersee beobachten können.⁴² Auch viel kleinere ›Tierchen‹ unterliegen als tückische Krankheitserreger einer – uns zudem höchst unliebsamen – Ausbreitung. Andererseits haben wir in den Jahrtausenden der Menschheitsentwicklung von der Ausbreitung neuen Wissens und neuer Technologien ständig profitieren können und über die Jahrmillionen der Entwicklung des Lebens auf unserer Erde besaßen Ausbreitungsprozesse eine Schlüsselrolle.⁴³

Bei der Ausbreitung von Molekülen haben wir in unseren Beispielen zwei Besonderheiten betrachtet, zum einen den Fall der »konkurrierenden« Sorption zweier Spezies, zum anderen die Möglichkeit der Umwandlung einer Spezies in eine andere. Die Möglichkeit der Beobachtung all dieser Phänomene danken wir neuesten methodischen und apparativen Entwicklungen. Zudem zeigt es sich, dass hier bereits relativ einfache Modellannahmen für die Mechanismen von Ausbreitung und Umwandlung ausreichen, um das beobachtete Verhalten theoretisch zu beschreiben und entsprechend vorherzusagen. Uns kommt dabei der doppelte Glückszustand zugute, dass zum einen die Beobachtung der Ausbreitung der relevanten Objekte – hier also der Moleküle – in der Tat gelang und dass zum anderen die Gesetzmäßigkeiten von Ausbreitung und Umwandlung hinreichend einfachen Beziehungen folgen, für die sich entsprechend auch einfache analytische Ausdrücke finden lassen.

Es wäre gewiss naiv, zu erwarten, dass genau diese bei der Moleküldiffusion in nanoporösen Materialien beobachteten Gesetzmäßigkeiten auch für all die anderen Ausbreitungsphänomene gelten. Ganz im Gegenteil muss man sogar die Frage stellen, inwieweit sich überhaupt Gesetzmäßigkeiten für jeden einzelnen Ausbreitungsprozess finden lassen und, wenn ja, wie diese aussehen können. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, zu betonen, dass die klaren Aussagen zu den Gesetzmäßigkeiten der Molekülausbreitung auch nur dadurch möglich wurden, dass eine hinreichend große Anzahl von Molekülen unter identischen Bedingungen beobachtet werden konnten. Dass uns diese Information zugänglich geworden ist, verdanken wir vielen akribisch durchgeführten Experimenten und damit vor allem den Experimentatoren. Schulterschluss zwischen Experimentatoren und denen, die auf den Umgang mit den Werkzeugen zur Interpretation der gewonnenen Daten spezialisiert sind, war eine Grundvoraussetzung für den Erfolg dieser Bemühungen. Zum Glück sind beide Spe-

42 Sebastian Jutzi, »Aliens auf dem Vormarsch«, *FOCUS Online*, 24.4.2008, http://www.focus.de/wissen/natur/tid-9717/natur-aliens-auf-dem-vormarsch_aid_297120.html [26.10.2015].

43 Vogl, Wandern ohne Ziel (Fn. 2); ders., *Wege des Zufalls. Tanz der Atome, Invasion neuer Arten, Ausbreitung von Seuchen und Sprachen*, Heidelberg 2011.

zies von Forschern in der ›Community‹ der Physiker und Chemiker – oft gar in Personalunion – vorhanden. Ähnliches kann wohl nicht für alle ›Communities‹, die mit Ausbreitungsphänomenen zu tun haben, vorausgesetzt werden.

Welche Chancen bieten sich da für eine wissenschaftliche Akademie, die das Glück hat, Vertreter aller Disziplinen in sich zu vereinen! Bei einem der vertrauensvollen Gespräche des Präsidenten der Sächsischen Akademie der Wissenschaften, Pirmin Stekeler-Weithofer, mit unserem Jubilar, dem Sekretar der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse, so wie es mit dem Schnappschuss in Abb. 15 festgehalten worden sein könnte, wurden die Weichen dafür gestellt, dass sich im Rahmen einer »Strukturbezogenen Kommission« unter dem Thema »Ausbreitung in Natur, Technik und Gesellschaft«⁴⁴ die Sächsische Akademie der Wissenschaften genau dieser Aufgabe widmen wird.



Abb. 15: Elmar Peschke, Sekretar der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, im Gespräch mit dem Akademiepräsidenten Pirmin Stekeler-Weithofer.

Rück- und Ausblick

Zusammenfassungen haben die Aufgabe, bezugnehmend auf das Gesagte einen Blick in die Zukunft zu wagen. Dies gilt in doppelter Hinsicht, wenn es dabei um eine Betrachtung über die Zeit geht. Nachdem sich der Anfang dieses Beitrags den Irrungen und Wirrungen bei der Wahrnehmung und Bewertung der Zeit widmete, bin ich sehr bald darauf zu sprechen gekommen, dass – im Unterschied zu allen anderen Grundgrößen der Physik – der Zeit ein Richtungssinn innewohnt. Dies habe ich zum Anlass genommen, mich ausführlich einem Phänomen zu widmen, mit dem der Richtungssinn der Zeit

⁴⁴ <http://www.saw-leipzig.de/de/ueber-die-akademie/kommissionen/ausbreitung-in-natur-technik-und-gesellschaft> [26.10.2015].

besonders schön verdeutlicht werden kann, nämlich der Diffusion. Motiviert wurde ich hierzu durch die Tradition bei der Erforschung dieses Phänomens, auf die Leipzig verweisen kann – und dass wir uns dieser Tradition bis heute bei der Behandlung hochaktueller wissenschaftlicher Fragestellungen verbunden fühlen können. So ist es hoffentlich verzeihlich, dass ich im Bereich unserer unmittelbaren sinnlichen Wahrnehmung geblieben bin und mich nicht in relativistische Bereiche begeben habe, in denen sich Ort und Zeit in einem vierdimensionalen Ort-Zeit-Raum vereinigen.

Mit dem Blick in die Zukunft verbindet sich verständlicherweise der Gedanke an die Strukturkommission »Ausbreitung in Natur, Technik und Gesellschaft« unserer Sächsischen Akademie der Wissenschaften, von deren Gründung gerade die Rede war, und an die Hoffnung und Zuversicht all derer, die sich hier zusammengefunden haben, auf eine fruchtbare Zusammenarbeit, in der Interdisziplinarität Inhalt und nicht lediglich Etikette ist.

In den Rück- und Ausblick schließe ich auch gern meine Danksagung ein, selbst wenn sie – schon allein aus Platzgründen – nur ›exemplarisch‹ sein kann. Sie beginnt auf dem Gebiet der NMR mit meinem Doktorvater Harry Pfeifer und der Leipziger NMR-Schule ganz allgemein, so wie sie etwas frech (aber durchaus mit dem Wohlwollen der dort Abgebildeten) in Abb. 12 gezeigt wird, gilt meinen Mitstreitern Dieter Michel und Dieter Freude seit dieser Zeit und – last not least – Jürgen Haase für die Perfektion, mit der sich die Leipziger NMR heute weltweit präsentieren kann.

Mit Jürgen Caro bin ich in herzlicher Dankbarkeit nicht nur deshalb verbunden, weil es seiner akribischen und initiativfreudigen Arbeit als Promotionsstudent in Leipzig zu danken ist, dass es mit den neuen ›Leipziger‹ Werten zu einem Paradigmenwechsel auf dem Gebiet der zeolithischen Diffusion – und damit der Diffusion in Nanoporen schlechthin – gekommen ist, wovon am Ende des Abschnitts zum »Ostpol der kernmagnetischen Resonanz« die Rede war. Zu danken ist ihm auch für seinen erneuten Beweis der Verbundenheit, als er sich bereit erklärte, von Hannover aus die organisatorische Leitung des 6. (und erstmalig unter der Schirmherrschaft der Sächsischen Akademie der Wissenschaften stehenden) Treffens der Diffusion-Fundamentals-Konferenzserie, Dresden 2015, zu übernehmen.⁴⁵ Alexander Lauerer, als Vertreter der aktuellen Doktorandengeneration, danke ich für Eifer und Umsicht bei der Auswahl und Gestaltung der Bilder, mit denen ich etwas Farbe in meinen Vortrag zum Festkolloquium wie auch in diesen Beitrag zu bringen versuchte.

⁴⁵ Die Konferenz fand vom 23. bis 26.8.2015 an der Technischen Universität Dresden statt. Details zur Tagung und den Ergebnissen sind online abrufbar unter <http://df6.diffusion-fundamentals.org>.

Gero Vogl danke ich für die nachhaltige – und von vielfältiger, eigener Forschungsarbeit kompetent geprägte – Ermunterung und Hilfe, Diffusions- und Ausbreitungsphänomene in der ganzen Breite ihrer Erscheinungsmöglichkeiten im Auge zu behalten. Beim Verdeutlichen des Richtungssinns der Zeit mit der Entwicklung intrakristalliner Konzentrationsprofile in den Abbn. 13 und 14, gelang uns der Nachweis der Übereinstimmung von Theorie und Experiment dank tatkräftiger (mathematischer) Hilfe durch Erich Miersemann, zugleich auch als schönes Beispiel der ertragreichen Zusammenarbeit innerhalb der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse unserer Akademie. Für ihre bereits tatkräftige Mithilfe, dass im Rahmen der neuen Strukturkommission diese Zusammenarbeit alle drei Klassen umfassen wird, bin ich insbesondere Hans Wiesmeth, Sebastian Lentz, Georg Teutsch und Jürgen Tomas zu großem Dank verpflichtet. In diesem Sinne war es für uns alle ein besonderer Glücksumstand, dass sich unser Jubilar, Elmar Peschke, im Rahmen seiner umfänglichen, aufopferungsvollen Tätigkeit als Sekretar unserer, der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse, dem Gedanken des Zusammenführens des Potentials unserer Akademie auf dem Gebiet der Ausbreitung besonders verpflichtet fühlte. Meinen herzlichen Dank an ihn verbinde ich so auch mit meinen allerbesten Wünschen für den Erfolg dieser unserer gemeinsamen Bemühungen.