
Jörg Kärger

Diffusion, ein Prozess des „Wanderns ohne Ziel“, und aktuelle Forschung im 600. Jahr der Universität Leipzig

1. Einführung

Zu den großen Jubiläen, derer während der 123. Tagung der Evangelischen Forschungsakademie zu Pfingsten 2009 gedacht werden konnte, zählte der 600. Geburtstag der Universität Leipzig. Ich bin der Einladung zu einem Vortrag aus diesem Anlass sehr gern gefolgt, muss aber um Nachsicht bitten, dass ich nicht die Historie sondern aktuelle Forschung auf meinem Arbeitsgebiet in das Zentrum meines Berichtes stelle. Ein besonderer Glücksumstand erlaubt es mir dennoch, im Kontext dieser Arbeiten einige Bezüge zur Geschichte unserer Universität herzustellen. Die Überschrift des Beitrags sollte beiden Aspekten gerecht werden.

In Würdigung dreier bahnbrechender Arbeiten Albert Einsteins auf ganz unterschiedlichen Gebieten, nämlich zur Einführung der Relativitätstheorie, zum Nachweis des Quantencharakters von Licht und zur mikroskopischen Erklärung der Diffusion, die alle im Jahre 1905 erschienen sind, beging die internationale Gemeinschaft der Physiker 100 Jahre später das „Jahr der Physik“. Der Zufall wollte es, dass in diesem Jahr die Diffusionsforschung ein zweites Jubiläum begehen konnte, da vor genau 150 Jahren, also 50 Jahre vor Einstein, der Physiologe Adolf Fick die, später nach ihm benannten, phänomenologischen Gesetze der Diffusion entdeckt und publiziert hatte.

Bemerkenswerterweise sind diese beiden grundlegenden Arbeiten zur Diffusion in Leipzig, und zwar Ficks Arbeit in den *Poggendorffschen Annalen der Physik und Chemie* und Einsteins Arbeit in den *Annalen der Physik*, veröffentlicht worden. Leipzig, als alte Universitätsstadt, mit einer bedeutenden wissenschaftlichen Akademie, der heutigen Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig der Bundesländer Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen, und als Zentrum des Druckereigewerbes, zählte zu den international bedeutendsten Zentren der wissenschaftlichen Publikation.

Trotz der vielen Arbeit, die damit auf uns zukam, bin ich den Kollegen aus nah und fern noch heute sehr dankbar, dass sie uns Leipziger ermunterten, dieses Zusammentreffen zum Anlass zu nehmen, eine internationale Tagung zu organisieren, in deren Mittelpunkt die Interdisziplinarität des Phänomens der Diffusion steht. Anders als üblicherweise bei solchen Konferenzen, die entweder bestimmten Stoffklassen, Methoden oder Theorien gewidmet sind, sollten gleichermaßen Theorie, Experiment und eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten in einer solchen Weise betrachtet werden, dass sie auch „über den Gartenzaun hinweg“ verständlich wurden. Mit großer Freude konnten wir feststellen, dass diese Konzeption voll aufgegangen ist, so dass sich, mit Folgekonferenzen in L’Aquila 2007 und Athen 2009, eine Konferenzserie etabliert hat, die 2011 in den USA fortgeführt werden wird.

Mit dem ersten Konferenzband wurde zugleich die Tradition begründet, dass dieser nicht nur einen Überblick über den aktuellen Wissensstand vermitteln, sondern zugleich auch mit dem Veranstaltungsort vertraut machen soll. Im Jahre 2007 folgte dem Leipziger Konferenzband von 2005, neben dem Band zur Konferenz in L’Aquila, ein Buch, das unter dem Titel *Leipzig, Einstein, Diffusion*¹ in einer zweisprachigen (deutsch-englischen) Ausgabe einige der Beiträge der Leipziger Konferenz, zusammen mit Reflexionen zur Vergangenheit und Gegenwart der Stadt, enthält. Ebenso wie die Konferenzbände ist es nach einer von Tomas Binder liebevoll und akribisch gestalteten elektronischen Vorlage im Leipziger Universitätsverlag erschienen. Besondere Schmuckstücke dieses Buches – wie auch der anderen Konferenzbände – sind Aquarelle, die unser japanischer Freund und Kollege Taro Ito vor Ort direkt aus diesem Anlass angefertigt hatte.

Das Titelbild des Buches, das in Abbildung 1 zu sehen ist, gibt Anlass zu historischer Reflexion. Neben den Titelseiten der Zeitschriften, in denen die beiden grundlegenden Arbeiten zur Diffusion erschienen sind und ihren Autoren, sehen wir in diesem Bild das Modell der wiedererstehenden Universitätskirche St. Pauli, die zugleich und gleichberechtigt damit auch als Aula der Universität Leipzig fungieren wird. Die Kirche war 1240 als Teil des 1229 gegründeten Dominikanerklosters zu Ehren des Apostels Paulus geweiht worden, ging 1543/44 unter dem Rektorat von Caspar Borner als Geschenk des Kurfürsten Moritz von Sachsen mit dem Areal des aufgelösten Klosters in den Besitz der Universität über und wurde von Martin Luther 1545 zur evangelischen Kirche geweiht. Sie diente gleichzeitig als geistliches und geistiges Zentrum der Universität. Hier wirkten Johann Sebastian Bach und Felix Mendelssohn Bartholdy. Zu den bedeutenden Werken, die hier erstmalig zu hören waren, zählen Mendelssohns *Paulus* und die Bach-Motette *Der Geist hilft unsrer Schwachheit auf*.

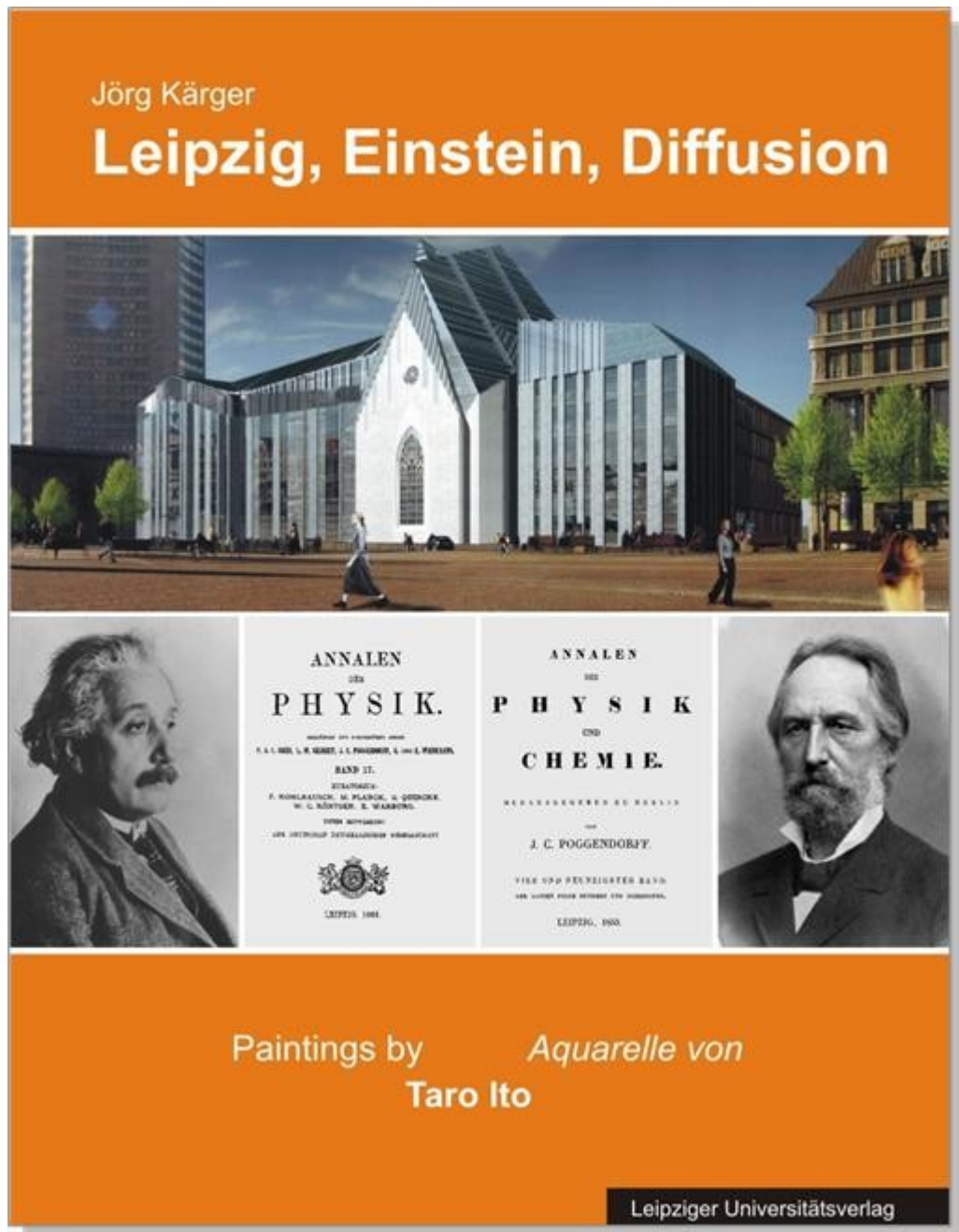


Abb. 1: Titelbild einer Edition des Leipziger Universitätsverlags, die, mit vielfältigen Bezügen zum kulturellen und wissenschaftlichen Umfeld, einen breiten Leserkreis (in Englisch und Deutsch) in eine Domäne Leipziger Forschung einführen möchte.

Im Geiste dieser Tradition fanden sich im Jahre 1926 unter der Leitung von Friedrich Rabenschlag an der Universität Leipzig singbegeisterte Studenten zusammen, die, zunächst als *Madrigalkreis Leipziger Studenten* und ab 1938 als Leipziger Universitätschor, die Universitätskirche als ihre musika-

lische Heimstadt betrachteten. Ich habe das große Glück, die Dankbarkeit vieler Chorgenerationen teilen zu können, dieser Gemeinschaft Gleichgesinnter anzugehören, einer Gemeinschaft, die auch über die Zeit der aktiven Chormitgliedschaft hinaus fortbesteht. Wie gleichfalls nicht unüblich, kann ich doppelt dankbar sein, hier auch meine Frau gefunden zu haben. So blieb der Geist der Universitätskirche St. Pauli auch nach ihrer ignoranten und barbarischen Zerstörung im Jahre 1968 durch die damaligen Machthaber im Chor wach und lebendig. Die Tatsache, dass dieser Ort des geistlich-geistigen Zentrums unserer Universität nun wieder entstehen kann, erfüllt mich mit tiefer Dankbarkeit.

Wir wollen nun zur „Diffusion – dem Wandern ohne Ziel“ zurückkehren. Den Ausführungen in *Leipzig, Einstein, Diffusion* folgend, möchte ich die anschaulichen Erklärungen und die in Gleichungen formulierten Gesetze neben einander stellen. Ich würde mich freuen, wenn Sie sich hierbei nicht wie beim „Wandern ohne Ziel“ vorkommen, sondern vielmehr Altvertrautes wiederfinden, auf Neues stoßen und an der Verdichtung und Präzisierung der Zusammenhänge in den wenigen mathematischen Beziehungen Ihr Vergnügen haben werden.

2. Diffusion, ein Prozess des „Wanderns ohne Ziel“

2.1 *Diffusion – was ist denn das?*

Diffusion ist der allgegenwärtige Prozess der unregelmäßigen Bewegung von Atomen und Molekülen in Materie. Verallgemeinert kann jede Art einer zufälligen Bewegung als Diffusion bezeichnet werden, wobei die betrachteten, sich bewegendenden Objekte auch Tiere, Menschen und Ideen sein können. Genau so benannte Gero Vogl seinen Beitrag für *Leipzig, Einstein, Diffusion*¹ und formulierte als Titel eines einführenden Büchleins zu diesem Phänomen² die Metapher des „Wanderns ohne Ziel“, die ich in der Überschrift dieses Beitrags benutzt habe.

Wir werden die Begriffe Teilchen, Moleküle oder gar *random walker* mit der gleichen Bedeutung gebrauchen. Experimentell wurde dieses Phänomen zuerst 1827 beobachtet. Beim Mikroskopieren mit einer Suspension mit frischen Pollenkörnern entdeckte der schottische Botaniker Robert Brown eine „Schwarm-“Bewegung kleiner Teilchen. In Anerkennung dieser Entdeckung werden heute die Begriffe Diffusion, random walk (also Zufallsbewegung) und Brownsche Bewegung synonym verwandt.

2.2 Das mittlere Verschiebungsquadrat diffundierender Teilchen

Wir wollen den Prozess der Zufallsbewegung zum Ausgangspunkt für ein wenig Mathematik nehmen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass sich der *random walker* nur in einer Richtung (entlang der x -Koordinate) bewegen und nur Schritte gleicher Länge l nach vorn oder hinten ausführen kann. Jede Richtung sei gleich wahrscheinlich und die Richtung eines Schrittes beeinflusst in keiner Weise die der folgenden. Solche Abfolgen von Ereignissen nennt man unkorreliert. Die mittlere Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Schritten wird mit τ bezeichnet. Offensichtlich kann niemand vorhersagen, wohin exakt dieser random walker nach n Schritten, d. h. zur Zeit $t = n \tau$, gelangt sein wird. Die Zufälligkeit des betrachteten Prozesses erlaubt nur die Vorhersage von Wahrscheinlichkeiten. Um die Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, dass zum Zeitpunkt t ein random walker zu einem Punkt x gelangt ist, betrachten wir eine Vielzahl von Zufallswegen, die alle am gleichen Punkt beginnen sollen. Die Wahrscheinlichkeit, dass zum Zeitpunkt t ein random walker zum Punkt x gelangt ist, ergibt sich dann einfach als Verhältnis zwischen der Anzahl von Zufallswegen, die zu diesem Punkt geführt haben, und der Gesamtzahl der betrachteten Wege.

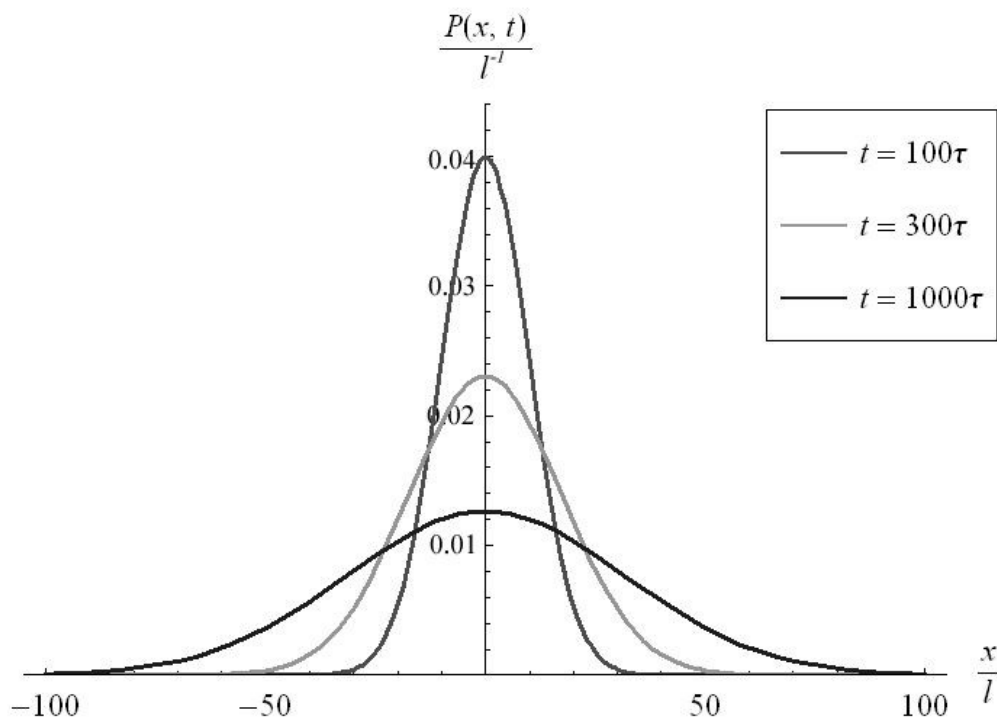


Abb. 2: Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Endpunkte eines Zufallsweges, der zu $t = 0$ bei $x = 0$ beginnt. Die Darstellungen stellen Glättungskurven über benachbarte Endpunkte dar. Sie repräsentieren die sogenannten Wahrscheinlichkeitsdichten (den Propagator) $P(x, t)$.

Man wird vermutlich bereitwillig zustimmen, dass die in Abb. 2 gezeigten Kurven alle wesentlichen Eigenschaften, die man von einer solchen Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erwarten hat, widerspiegeln. Dies betrifft (i) die Symmetrie bezüglich des Ausgangspunktes (denn Schritte nach vorn und zurück sind gleich wahrscheinlich), (ii) den monotonen Abfall nach außen (es ist viel weniger wahrscheinlich, dass jeder einzelne Schritt in die gleiche Richtung zeigt - und damit zu den größtmöglichen Verschiebungen führt - als dass etwa gleich viele Schritte nach vorn und hinten erfolgen und damit das Teilchen wieder an den Ausgangspunkt gelangt ist) und (iii) das Auseinanderlaufen mit wachsender Zeit.

Zur Zeit besteht keine Notwendigkeit, Ihnen wegen des mathematischen Ausdrucks $P(x,t)$ für diese Kurven Kopfschmerzen zu bereiten. Wir werden ihn etwas später viel leichter erschließen können. Statt dessen wollen wir aber, und hierzu genügen wenigen Zeilen, eine Schlüsselgröße dieser Verteilungen, die „mittlere quadratische Verschiebung“ $\langle x^2(t = n \tau) \rangle$, herleiten. Sie bezeichnet den Mittelwert (gekennzeichnet mit den spitzen Klammern \langle und \rangle) des Quadrates der Nettoverschiebung nach n Schritten, also zum Zeitpunkt $t = n \tau$. Mittelwerte (z.B. bei Examensprüfungen) erhält man, indem alle Werte (also im Beispiel die Zensuren) addiert werden, und dies dann durch die Anzahl der Werte (also die Zahl der Studenten, die geprüft worden sind) dividiert wird. In unserem einfachen Modell gilt offensichtlich

$$\begin{aligned} \langle x^2(t = n \tau) \rangle &= \langle (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n)^2 \rangle \\ &= \langle x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2 + 2x_1x_2 + 2x_1x_3 + \dots + 2x_{n-1}x_n \rangle \end{aligned} \tag{1}$$

wo x_i die Länge des i -ten Schrittes bezeichnet. x_i kann die Werte $+l$ (Schritt in $(+x)$ -Richtung, d.h. nach vorn) oder $-l$ (Schritt in $(-x)$ -Richtung) annehmen. Damit werden die ersten n Werte allesamt zu l^2 .

Betrachten wir nun den Mittelwert von jedem der nachfolgenden Kreuz-Terme der Form $x_i x_j$. Für einen bestimmten Wert von x_i wird entsprechend unserer Voraussetzung der zweite Faktor x_j mit gleicher Wahrscheinlichkeit gleich $+l$ und $-l$ sein. Der Ausdruck $x_i x_j$ wird deshalb gleich häufig die Werte $+l^2$ und $-l^2$ annehmen, was zum Mittelwert Null führt. Gl. (1) vereinfacht sich deshalb zu

$$\langle x^2(t) \rangle = nl^2 \equiv \frac{2}{2\tau} t l^2 = 2Dt \tag{2}$$

wobei wir die Beziehung $t = n \tau$ zwischen der Zeit t , der Schrittzahl n und dem mittleren Zeitintervall τ zwischen aufeinander folgenden Schritten benutzt haben. Die letzte Beziehung ergibt sich nach Einführen der Abkürzung $D = l^2/(2 \tau)$. Wir werden später erkennen, dass diese eine der zentralen Größen für die Diffusion, den Koeffizienten der Selbstdiffusion, bezeichnet.

Eine ganz bedeutsame Aussage von Gl. (2) besteht darin, dass sich ein diffundierendes Teilchen (random walker, Brownsches Teilchen) nicht proportional zur Zeit von seinem Ausgangspunkt entfernt, wie es bei einer gerichteten Bewegung der Fall wäre. Vielmehr nimmt erst das Quadrat der Verschiebung linear mit der Beobachtungszeit zu, so dass folglich die (mittlere) Verschiebung $\langle x^2(t) \rangle^{1/2}$ lediglich mit der Wurzel aus der Zeit anwächst.

2.3 Die Gesetze der Diffusion

Wenn es auch heute möglich ist, den Diffusionsweg (die *Trajektorie*) eines einzelnen Moleküls zu verfolgen³, erschließt sich die Bedeutung von Diffusionsvorgängen leichter, wenn Ensembles von diffundierenden Teilchen betrachtet werden. Eine solche Situation ist schematisch in Abb. 3 gezeigt. Wir wollen im Folgenden erläutern, dass sie die Gegebenheiten widerspiegelt, wie sie typischerweise in den drei wichtigsten Fällen zur Messung und Charakterisierung der Diffusion vorliegen. Die Kreise mögen die diffundierenden Teilchen darstellen und das Gitter zeigt an, dass der Vorgang in einem Netzwerk, wie zum Beispiel einem System verbundener kleiner Poren, erfolgt, der als Bezugssystem betrachtet werden kann.

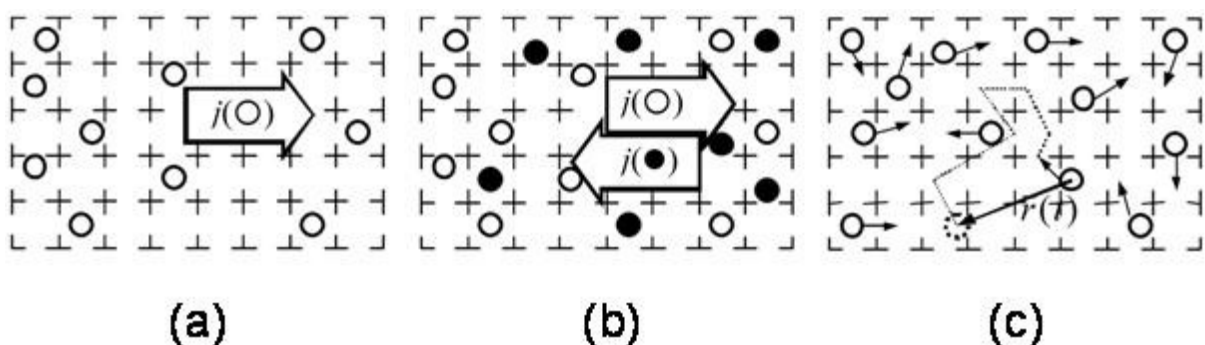


Abb. 3: Mikroskopische Situation bei der Messung der Transportdiffusion (a) sowie der Selbstdiffusion durch die Beobachtung der Flussdichte markierter Moleküle (b) oder durch das Aufzeichnen der Verschiebung der einzelnen Teilchen (c). Die x-Richtung zeigt von links nach rechts.

Beginnen wir mit Abb. 3a, wo die Teilchenzahl auf der linken Seite bewusst als größer als auf der rechten Seite angenommen wurde. Dieses Gefälle (*Gradient*) in der Teilchen-Konzentration (= Teilchenzahl pro Volumen) hat zur Folge, dass, ungeachtet der Zufallsbewegung jedes einzelnen Teilchens, ihre Überlagerung zu einem gerichteten Fluss führt. Man kann sich diesen bemerkenswerten Umschlag ungeordneter Molekülbewegungen in einen gerichteten Fluss einfach dadurch erklären, dass bezüglich jeder Fläche senkrecht zur x -Richtung mehr Teilchen auf der linken als auf der rechten Seite sind. Folglich wird diese Fläche von mehr Teilchen von links nach rechts als, umgekehrt, von rechts nach links, passiert, was einen Netto-Strom in x -Richtung zur Folge hat. Makroskopisch offenbart sich dieser Prozess in der Erzeugung eines Teilchenstromes, der, der allgemeinen Tendenz zur Gleichgewichtseinstellung in der Natur folgend, bestrebt ist, existierende Konzentrationsunterschiede abzubauen.

Wenn man den Konzentrationsgradient verdoppelt, führt dies offensichtlich zur Verdopplung des Unterschiedes zwischen den Zahlen der Teilchen, die von links nach rechts und von rechts nach links wandern, und damit zu einer Verdoppelung des Flusses. Konzentrationsgradient und Teilchenstromdichte sind also zueinander proportional. Genau dies ist im 1. Fickschen Gesetz formuliert:

$$j_x = -D_T \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

j_x bezeichnet hierbei die Flussdichte in x -Richtung, wobei die x -Koordinate die Richtung fallender Konzentration anzeigen soll. Die Flussdichte j_x ist das Verhältnis $\Delta N / (\Delta A \times \Delta t)$, d.h. der Quotient aus der Nettozahl ΔN der Teilchen, die durch eine Fläche ΔA (senkrecht zur Flussrichtung) innerhalb eines Zeitintervalls Δt hindurch treten, und dem Produkt aus eben dieser Fläche, ΔA , und diesem Zeitintervall, Δt . In Gl. (3) ist der Konzentrationsgradient als so genannte partielle Ableitung dargestellt, die immer dann eingeführt werden muss, wenn eine Größe (wie hier die Konzentration c , d.h. die Teilchenzahl pro Volumen) von mehreren Variablen abhängt, wie also hier vom Ort x und der Zeit t . Eine solche doppelte Abhängigkeit wird mit der Schreibweise $c(x,t)$ zum Ausdruck gebracht. Die partielle Ableitung $\partial c / \partial x$ bedeutet nichts anderes als den Anstieg (den „Gradienten“) in x -Richtung und ist als Verhältnis $\Delta c / \Delta x$ definiert, wobei Δc die Konzentrationsdifferenz zwischen zwei um Δx in x -Richtung entfernten Orten zu ein und derselben Zeit bezeichnet.

Das Minuszeichen in Gl. (3) zeigt an, dass der Teilchenfluss in Richtung fallender Konzentrationen erfolgt. Wenn wir beispielsweise eine in $+x$ -

Richtung monoton abfallende Konzentration betrachten, ist $\partial c / \partial x$ negativ (c nimmt mit wachsendem x ab, also ist Δc für positives Δx negativ) und der Teilchenfluss in x -Richtung wird positiv, gerade wie wir es erwarten. Der Proportionalitätsfaktor D_T heißt Diffusionskoeffizient.

Es gibt noch eine zweite, gleich bequeme Weise, um Diffusionserscheinungen quantitativ zu erfassen, die wir gleich einführen wollen. Um die jeweiligen Parameter von einander zu unterscheiden, wird der Proportionalitätsfaktor, so wie er mit Gl. (3) eingeführt wird, oft mit dem Ausdruck Koeffizient der Transportdiffusion näher spezifiziert, da er sich ja in der Tat auf den Nettotransport von Teilchen bezieht. Alternativ wird er auch als Koeffizient der kollektiven oder der chemischen Diffusion bezeichnet.

Zum aller ersten Mal erscheint diese grundlegende Beziehung 1855 in den *Annalen der Physik und Chemie* in Leipzig. Sie wurde damit zu einem der gewichtigen Anlässe, die 2005 zu einem großen Jubiläumsjahr für die Diffusion machten. Das Titelbild des Buches (Abb. 1) zeigt die Vorderseite dieser Publikation sowie ihren Urheber, Adolf Fick. Er war übrigens weder „gelernter“ Physiker noch Chemiker sondern Mediziner, der die Mathematik aber eben auch zu seinem „Handwerkszeug“ zählte. Mehr über Adolf Fick und die Geschichte der Diffusion findet man übrigens auch in Gero Vogls Büchlein² und im Beitrag von Jean Philibert in *Leipzig, Einstein, Diffusion*¹.

Kehren wir zu Abb. 3 zurück und wenden uns nun der Frage zu, wie man unter Gleichgewichtsbedingungen, d.h. bei gleichmäßig verteilten Teilchen, den Diffusionsvorgang quantitativ erfassen kann. Jetzt führt nämlich die unregelmäßige Teilchenbewegung offensichtlich zu keinem Netto-Teilchenfluss. Wie Abb. 3b zeigt, kann aber auch jetzt wieder ein makroskopisch beobachtbarer Effekt hervorgerufen werden, wenn es uns gelingt, die Teilchen des Systems unterscheidbar zu machen, wobei wir ihre mikrodynamischen Eigenschaften nicht beeinflussen wollen. In der Abbildung wird das ganz einfach dadurch erreicht, dass wir leere und gefüllte Kreise betrachten, die sich alle gleichartig verhalten sollen. Dank dieser Unterscheidungsmöglichkeit werden wiederum Flüsse (und zwar von jeweils den Teilchen, die als leere und gefüllte Kreise gezeichnet sind) makroskopisch beobachtbar. In völliger Analogie zu unseren Überlegungen, die zu Gl. (3) geführt haben, können wir nun als Beziehung zwischen den jeweiligen Flüssen und Konzentrationsgradienten die Beziehung

$$j_x^* = -D \frac{\partial c^*}{\partial x} \quad (4)$$

aufschreiben, wobei der Stern (*) anzeigt, dass immer nur eine Sorte der unterschiedlich markierten Teilchen (also entweder die vollen oder leeren Kreise) betrachtet werden soll. Im Experiment lässt sich eine solche Situation am einfachsten dadurch schaffen, dass man (zwei) unterschiedliche Isotope als diffundierende Teilchen verwendet. Isotope sind Verbindungen, die sich in der Anzahl (oder Verteilung) der Neutronen in den involvierten Atomkernen unterscheiden. In erster Näherung können damit ihre chemischen Eigenschaften (darin eingeschlossen ihre Beweglichkeit) als identisch betrachtet werden, während sie z.B. die geringe Differenz in ihren Massen durch die unterschiedliche Neutronenverteilung unterscheidbar macht. Der Proportionalitätsfaktor D in Gl. (4) heißt Selbst- oder Tracer-Diffusionskoeffizient, da isotopenmarkierte Moleküle allgemein als *Tracer*, also „Spuren-Finder“ bezeichnet werden.

Sie werden sich vielleicht wundern, dass wir zwischen den Koeffizienten der Transport- und der Selbstdiffusion in den sehr ähnlichen Gleichungen (3) und (4) unterscheiden. Die Notwendigkeit hierfür folgt aber leicht aus dem grundlegenden Unterschied zwischen den Abbildungen 3a und 3b. Wenn wir nämlich die Wechselwirkung eines beliebig gewählten Teilchens mit den anderen Teilchen betrachten, wird ein makroskopisch vorhandener Konzentrationsgradient (Abb. 3a) im allgemeinen dem Teilchenfluss eine Vorzugsrichtung aufprägen, die im Vergleich zur Situation ohne Konzentrationsgefälle in der Regel zu einer Erhöhung der Gesamtstromdichte führt. In Abwesenheit von Konzentrationsgradienten (Abb. 3b) fehlt natürlich diese zusätzliche Triebkraft. Wenn man sich also die unterschiedlichen mikrodynamischen Gegebenheiten vor Augen führt, darf man gar nicht erwarten, dass die Koeffizienten von Transport- und Selbstdiffusion zusammenfallen.

Unsere Betrachtungen helfen uns auch, sehr leicht zu verstehen, unter welchen Bedingungen die Koeffizienten von Transport- und Selbstdiffusion zusammenfallen können, ja sogar müssen. Das sollte immer dann der Fall sein, wenn die Wechselwirkung zwischen den Teilchen vernachlässigbar ist. In der schematischen Darstellung von Abb. 3 wäre dies im Grenzfall sehr geringer Teilchenkonzentrationen erfüllt, wenn nämlich das Fortschreiten eines jeden Moleküls von der Wechselwirkung mit dem „Gefäßsystem“ (dem Gitter), und nicht mit den anderen Molekülen bestimmt ist. In diesem Fall würde sich jedes einzelne Teilchen in den Abbn. 3a und b mit der gleichen Wahrscheinlichkeitsverteilung fortbewegen. Deshalb würden sich bei gleichen Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ und $\partial c^*/\partial x$ auch identische Flussdichten j_x and j_x^* und damit, über die Gln. (3) und (4), auch identische Koeffizienten von Transport- und Selbstdiffusion ergeben.

2.4 Die Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates nach den Diffusionsgesetzen

Abb. 3c führt uns wieder zurück zu Abb. 2 und Gl. (2), mit denen wir unseren Ausflug begonnen haben. Abb. 2 wie Gl. (2) beziehen sich auf die Entwicklung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion diffundierender Teilchen. Wir können diese Fragestellung im Rahmen des 1. Fickschen Gesetzes (Gln. (3) und (4)) behandeln, indem wir die Änderung der Teilchenzahl eines Volumenelements durch Diffusion betrachten.

Der Gang unserer Überlegungen ist in Abb. 4 skizziert, wo wir wiederum von der vereinfachenden Annahme ausgegangen sind, dass der Fluss einheitlich in x -Richtung erfolgt, was die Konstanz der Molekülkonzentration in allen y - z -Ebenen fordert. Indem wir von der Definition der Flussdichte $j_x(x, t)$ ausgehen, lässt sich die Anzahl von Molekülen, die ΔV während Δt durch die Stirnfläche betreten, der Ausdruck $j_x(x, t) \times \Delta t \times \Delta A$ aufschreiben. Entsprechend gilt für die Teilchenzahl, die dieses Volumen ΔV bei $x + \Delta x$ verlassen $j_x(x + \Delta x, t) \times \Delta t \times \Delta A$. Die Änderung ΔN in der Gesamtteilchenzahl in ΔV während Δt ergibt sich folglich als Differenz zwischen diesen beiden Werten. Schließlich folgt auf diesem Weg für die Änderung der lokalen Konzentration

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &\equiv \frac{1}{\Delta V} \frac{\partial N}{\partial t} \approx \frac{1}{\Delta V} \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta A \Delta x} \frac{(j_x(x) - j_x(x + \Delta x)) \Delta A \Delta t}{\Delta t} \\ &= \frac{(j_x(x) - j_x(x + \Delta x))}{\Delta x} \approx - \frac{\partial j}{\partial x} \end{aligned} \quad (5)$$

Setzt man Gl. (4) in die rechte Seite von Gl. (5) ein, erhält man

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

wo der Einfachheit halber angenommen wurde, dass der Diffusionskoeffizient über das gesamte System konstant bleibt.

Gl. (6) ist das 2. Ficksche Gesetz und besagt, dass die Änderung der Teilchenkonzentration proportional ist zum Gradienten des Konzentrationsgradienten, d.h. der Krümmung des Konzentrationsprofils. Dieses Ergebnis lässt sich an Hand von Abb. 4 leicht nachvollziehen: Wenn, wegen der Gleichheit der Konzentrationsgradienten auf beiden Seiten des betrachteten Volumens, die Flüsse in das Volumen und aus dem Volumen gleich sind, ergibt sich auch keine Änderung in der lokalen Konzentration.

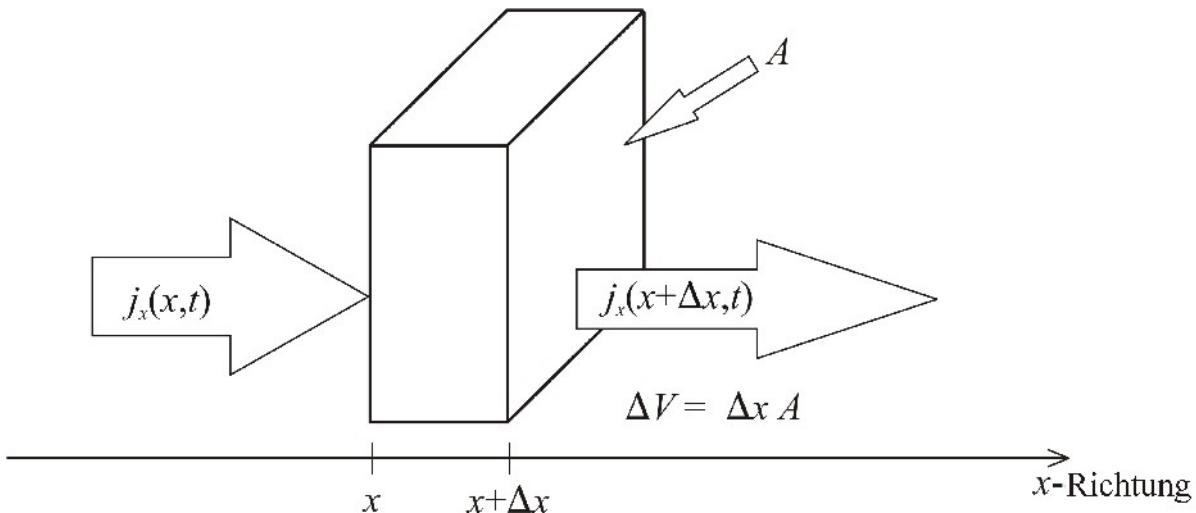


Abb. 4: „Dynamisches“ Teilchengleichgewicht in einem Volumenelement $\Delta V = \Delta x \times A$ für Diffusion in x -Richtung. Die Teilchenzahländerung pro Zeitintervall Δt in diesem Volumenelement ist gleich der Differenz zwischen den Flüßsen, die in das Volumen eintreten und es verlassen.

Mit Gl. (6) als neuem Handwerkszeug wollen wir uns nun der Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Verschiebungen eines random walker in Bezug auf seinen Ausgangspunkt zuwenden. Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen erhält man dadurch, dass man ein und denselben random walker immer wieder vom gleichen Punkt aus starten lässt und die Positionen registriert, an die er - zu einem bestimmten Zeitpunkt - gelangt ist. Wenn wir annehmen, dass die random walker nicht mit einander wechselwirken, sparen wir viel Zeit, indem wir sie gleichzeitig starten lassen. Die gesamte Information zum Prozess ist dann in der Entwicklung von deren Konzentrationen enthalten, d.h., in der Anzahl von random walkers pro Raumelement. Man kann folglich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen von der Position $x = 0$ zum Ort x gelangt ist, durch die Teilchenkonzentration $c(x, t)$ an dieser Stelle zum Zeitpunkt t wiedergeben, wenn zum Zeitpunkt $t = 0$, also zum Beginn unseres Diffusionsexperimentes, alle betrachteten Teilchen am Ort $x = 0$ waren. Der Ortsmaßstab, der üblicherweise in Diffusionsexperimenten betrachtet wird, liegt im Bereich von Millimetern und deren Bruchteilen, während die Größe der diffundierenden Teilchen üblicherweise um Größenordnungen darunter liegt. Damit ist es kein Problem, in einem Diffusionsexperiment eine praktisch unendlich große Zahl von Teilchen in einem unendlich kleinen Volumen starten zu lassen. Mehr noch, es besteht nicht einmal die Notwendigkeit, solche Experimente wirklich auszuführen. Es genügt bereits ein „Gedankenexperiment“, in dem alle Systeme einfach in ihrer Überlagerung betrachtet werden.

Für die Tracer- oder Selbstdiffusion ist diese Betrachtungsweise besonders einfach, da wir dann unter den gleichmäßig verteilten Molekülen lediglich die zu markieren haben, die sich im betrachteten Start-Volumen befinden. In diesem Fall bleibt sogar für wechselwirkende Teilchen der Diffusionskoeffizient konstant, da ja deren Gesamtkonzentration überall gleich ist und eine Variation im Anteil der markierten Teilchen in keiner Weise deren Bewegungsverhalten beeinflusst. Deshalb gilt für die Selbst- oder Tracerdiffusion das 2. Ficksche Gesetz in der vereinfachten Form von Gl. (6) sogar streng. Wir bleiben jetzt bei der Betrachtung von markierten Molekülen, d.h. der Selbstdiffusion, um die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion molekularer Verschiebungen zu bestimmen. Die Mathematik, um die Entwicklung eines solchen Systems zu beschreiben, wird von Gl. (6) bereitgestellt. Leser, die sich etwas mit der Differentialrechnung auskennen, können sich leicht davon überzeugen, dass die Funktion

$$c(x,t) \equiv P(x,0;t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

eine so genannte Gaußkurve, dieser Gleichung genügt. Indem man Werte für unterschiedliche Zeiten t und Orte x einsetzt, findet man, dass dies genau die Gleichung ist, die zu den in Abb. 1 gezeigten Kurven führt, mit denen die Wahrscheinlichkeitsverteilungen aufgezeigt werden sollten, dass nach der Zeit t ein ursprünglich am Ort 0 befindliches Teilchen nach x gelangt ist.

Im Gegensatz zu unseren ersten Überlegungen betrachten wir jetzt (im Vergleich zu den im Experiment betrachteten Längenskalen) sehr kleine Diffusionsschritte, so dass die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an einem ganz bestimmten Ort zu finden, jetzt zu Null geht. Man führt deshalb die Wahrscheinlichkeit $P(x,0;t)dx$ ein, ein Teilchen in einem bestimmten Raumbereich dx zu finden. Dies führt unmittelbar zur Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x,0;t)$, genau wie die Einführung einer Massendichte ρ der Masse dm eines Volumenelements dV die Schreibweise $dm = \rho dV$ erlaubt. Wir werden im nächsten Kapitel davon Gebrauch machen, dass mit einem speziellen Messverfahren, der Feldgradientenmethode der kernmagnetischen Resonanz (4,5), diese Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion molekularer Verschiebungen, der so genannte „Propagator“, experimentell direkt bestimmt werden kann.

Wir hatten Abb. 3c insbesondere deshalb gewählt, weil sie uns zu Gl. (2) zurückführen kann. Hierzu berechnen wir jetzt mit Hilfe von Gl. (7) den

Mittelwert $\langle x^2(t) \rangle$ des Quadrates der Entfernung x , die unser random walker während t zurückgelegt hat. Es gilt

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{x=-\infty}^{x=\infty} P(x,0;t)x^2 dx = \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) x^2 dx = 2Dt \quad (8)$$

wobei glücklicherweise das Integral von der Art ist, dass man seine analytische Lösung leicht in Tabellenwerken findet. Natürlich freut es uns, dass wir auf diesem Weg zur gleichen Struktur - also der Proportionalität zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Zeit - gekommen sind, wie zu Beginn unseres Ausflugs. Nun verstehen wir auch, wieso wir dort, in Gl. (2), als Kürzel für den Ausdruck $l^2/(2\tau)$ den Buchstaben D eingeführt und diesen als Selbstdiffusionskoeffizienten bezeichnet haben: Mit Gl. (8) erkennen wir, dass der Selbstdiffusionskoeffizient, den wir über das 1. Ficksche Gesetz für markierte Teilchen (Abb. 3b) definiert haben, vollkommen äquivalent hierzu auch als Proportionalitätsfaktor zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und (zweimal) der Beobachtungszeit eingeführt werden kann. Für die Diffusion in der Ebene oder im dreidimensionalen Raum muss der Faktor 2 auf der rechten Seite von Gl. (8) lediglich durch 4 oder 6 ersetzt werden. In seinen bahnbrechenden Arbeiten von 1905 (auf die mit dem Titelbild von *Leipzig, Einstein, Diffusion* – siehe Abb. 1 – hingewiesen wird) hat Albert Einstein die Brücke gefunden, die die Fickschen Gesetze für einen durch Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Teilchenstrom mit der Zufallsbewegung von Teilchen verbindet, also mit der Erscheinung, die bereits Jahrzehnte zuvor von Robert Brown entdeckt worden war. Gl. (8) wird deshalb auch als Einsteinsche Diffusionsgleichung bezeichnet.

Die Abbildungen 3a - c und Gleichungen (3), (4), (6) und (8) bilden die Grundlage zum Verständnis, auf welche Art und Weise die regellose Bewegung diffundierender Teilchen trotz dieser Regellosigkeit quantitativ beschrieben worden. Die Möglichkeit der Quantifizierung ist Grundvoraussetzung für eine schlüssige wissenschaftliche Beschreibung und Erfassung einer Naturerscheinung, genau so wie für deren technische Nutzenanwendung. Ein Beispiel hierfür wird das folgende Kapitel liefern.

2.5 Ein Konsistenzbeweis

Zuvor sind Sie aber, falls Sie unserer kleinen mathematischen Betrachtungen noch nicht überdrüssig geworden sind, herzlich zu einer Überlegung eingeladen, die die Stimmigkeit – also die Selbstkonsistenz – unseres

Theoriegebäudes illustriert. Nach Einsteins Diffusionsgleichung, Gl. (8), ist der Proportionalitätsfaktor zwischen $\langle x^2(t) \rangle$ und $2t$ zugleich auch der Selbst- oder Tracer-Diffusionskoeffizient, wie er nach dem 1. Fickschen Gesetz eingeführt wird. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Diffusion durch Sprünge gleicher Länge (l) mit dem mittleren zeitlichen Abstand τ erfolgt, ergibt sich mit Gl. (2) für genau diesen Faktor der Wert $D = l^2/(2\tau)$. Mit einer kleinen Rechnerei wollen wir nun nachprüfen, ob man zu genau dem gleichen Ergebnis kommt, wenn man der Betrachtung das 1. Ficksche Gesetz, also Gl. (4), zugrunde legt.

Hierzu betrachten wir wieder Abb. 4, setzen die Dicke des betrachteten Volumenelements $\Delta x = l$ (also gleich der Sprunglänge) und bestimmen die Flussdichte j^* , d.h. die Nettozahl von (markierten) Molekülen, die, pro Flächengröße (A) und Zeitintervall (dt), durch die Fläche hindurch treten, die sich zwischen x und $x + l$ – etwa in der Mitte, was aber völlig unerheblich ist – befindet. Ähnlich wie wir bereits bei Gl. (5) vorgegangen sind, betrachten wir hierzu die Differenz zwischen der Zahl von Molekülen, die während dt von links nach rechts (d. h. von x nach $x + l$) gesprungen sind, und der Zahl derer, die von $x + l$ nach x sprangen.

Wenn wir nun noch daran denken, dass

- (i) die Teilchenzahlen sich als Produkt aus Konzentration $c^{(*)}$ und dem betreffenden Volumen ($A \times l$) ergeben,
- (ii) während dt jedes Molekül (also auch die der Fläche A benachbarten) mit der Wahrscheinlichkeit dt/τ (das ist gerade die Definition für die mittlere Verweilzeit τ zwischen zwei Sprüngen) zu einem Nachbarplatz springen und
- (iii) nur die Hälfte dieser Sprünge nach A gerichtet sein, also durch die Fläche hindurchgehen wird,

erhalten wir für die Flussdichte in x -Richtung

$$j^* = \frac{[c^*(x) - c^*(x+l)] A l}{A dt} \frac{1}{\tau} \frac{1}{2} = \frac{l^2}{2\tau} \frac{c^*(x) - c^*(x+l)}{l} \approx - \frac{l^2}{2\tau} \frac{\partial c^*}{\partial x} \quad (9)$$

Damit ergibt sich nach Vergleich mit Gl. (4), dass der Tracer- oder Selbstdiffusionskoeffizient, wie er, von dem 1. Fickschen Gesetz kommend, hergeleitet werden kann, durch den gleichen Ausdruck $D = l^2/(2\tau)$ gegeben ist, wie wir ihn zuvor nach der Einsteinschen Beziehung (Gl. (8)) für das mittlere Verschiebungsquadrat abgeleitet haben. Es wäre natürlich verheerend

gewesen, wenn ein und dieselbe Größe, auf unterschiedlichen Wegen hergeleitet, eine ganz andere Abhängigkeit von den Grundgrößen des Prozesses offenbart hätte! Glücklicherweise fügt sich aber alles bestens zu einander. Mit dieser höchst zufriedenstellenden Erkenntnis der Selbstkonsistenz unserer Betrachtungen lassen wir die Mathematik wieder ruhen und wenden uns im folgenden Abschnitt einer praktischen Anwendung all dieser Überlegungen zu, die in der aktuellen Forschung der Leipziger Universität eine besondere Bedeutung besitzt.

3. Diffusion in porösen Medien oder wie die Geschichte die Gegenwart beeinflusst

3.1 Poröse Materialien in Natur und Technik

Poröse Stoffe zählen zu den am häufigsten in Natur und Technik vorkommenden Materialien. Sie bilden einen Gutteil der Erdrinde, wo sie z.B. als Speichermedien für Erdöl und Erdgas als kostbare Energiequellen auch eine große ökonomische Bedeutung besitzen. Auch große Teile des Gewebes von Pflanzen und Tieren sind von Poren unterschiedlichster Größe durchzogen.

Wenn die Durchmesser der Poren die Durchmesser der sie enthaltenden Moleküle um Größenordnungen (das heißt, mehrer Zehnerpotenzen) übertreffen, ist das mikroskopische Verhalten der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten von denen in der freien Volumenphase offensichtlich nicht zu unterscheiden. Der Einfluss der Porenwände ist für die übergroße Zahl der Moleküle auf Grund der großen Entfernungen vernachlässigbar. Im Unterschied zur freien Flüssigkeit verhindern aber die Porenwände die freie Bewegung der Moleküle über makroskopische Entfernungen. Auf diesem Effekt beruht das Speichervermögen solcher Systeme. In Abbildung 5 ist diese für die sogenannten Makro-Poren typische Situation rechts oben dargestellt.

In den Mikro-Poren (Abb. 5, links oben) liegt der andere Extremfall vor. Hier sind die Porendurchmesser nur wenig größer als die Moleküldurchmesser und jedes Molekül steht damit unter dem unmittelbaren Einfluss der Porenwand. Genau dieser Einfluss kann zu wohldefinierten chemischen Umwandlungen führen, mit denen unsere Rohstoffe veredelt und schädliche Stoffe – wie zum Beispiel dank der Katalysatoren in unseren Kraftfahrzeugen – von der Umgebung ferngehalten werden können. Um die Aufklärung der hierbei ablaufenden Prozesse hat sich Gerhard Ertl vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin besondere Ver-

dienste erworben, für die er 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde. Sein Vortrag bei der Preisvergabe⁶ ist ein schönes Beispiel, wie aktuelle Spitzenforschung allgemeinverständlich dargestellt werden kann.

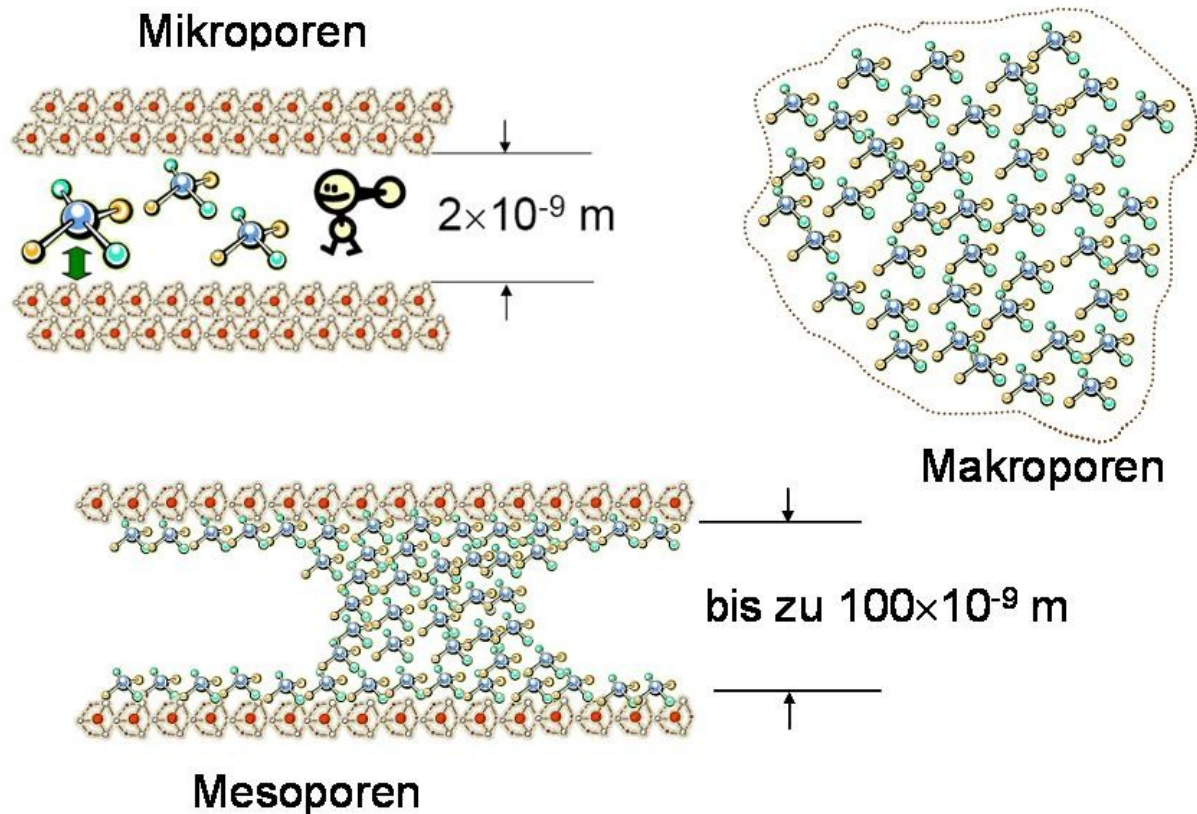


Abb. 5: Während die molekulare Wechselwirkung in Mikroporen (links oben) durch die Porenwand und in den Makroporen (rechts oben) durch den Molekülverbund dominiert wird, unterliegen in den Mesoporen (unten) die Moleküle annähernd gleich stark der Wechselwirkung mit der Wand und mit den anderen Molekülen. Diese „doppelte Abhängigkeit“ führt zu bemerkenswerten Besonderheiten, z. B. einem „Gedächtnis“ der Moleküle.

Mein Kollege Rustem Valiullin, der für mich freundlicherweise die Bilder zu diesem Kapitel vorbereitet hat, ließ es sich nicht nehmen, eines der Moleküle in den Mikroporen als kleines Männlein darzustellen. Für dieses Männlein trifft in der Tat zu, dass seine Bewegung wie ein „Wandern ohne Ziel“ verläuft. Diese Personifizierung lässt auch die schöne Vorstellung zu, dass sich die Molekül-Männlein manchmal darüber kaputt lachen, wenn sie hören, was wir ihnen in Auswertung unserer Experimente alles andichten.

Der untere Teil der Abb. 5 zeigt die Situation in einer Mesopore. Hier müssen sowohl die molekulare Wechselwirkung mit der Wand als auch die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander berücksichtigt werden. Im allgemeinen erfolgt die Diffusion in den Mesoporen viel schneller als in

den Mikroporen, in denen die Moleküle durch den innigen Kontakt mit der Porenwand viel leichter festgehalten werden. Damit besteht eine ganz wesentliche Funktion der Mesoporen bei ihrem technischen Einsatz darin, den Austausch zwischen den Mikroporen, in denen die gewünschten molekularen Umwandlungen erfolgen, und der Umgebung zu beschleunigen und auf diesem Wege die Anlagenproduktivität zu erhöhen.

Ich möchte mich allerdings hier einem anderen Aspekt widmen, nämlich den Auswirkungen dessen, dass die Moleküle in den Mesoporen nahezu gleichberechtigt der Wechselwirkung mit den anderen Molekülen und mit der Wand unterliegen. Wir werden sehen, dass auf diesem Weg auch wieder „die Geschichte“ ins Spiel kommt, ähnlich, wie sich natürlich auch unsere Universität heute im Ergebnis ihrer 600-jährigen Geschichte präsentiert.

3.2 Moleküle in Mesoporen und der Einfluss der „Vergangenheit“

Die linke Seite von Abb. 6 zeigt das Schema einer experimentellen Anordnung, mit der man den Einfluss „der Geschichte“ auf den Zustand der Moleküle in einem porösen Material untersuchen kann. Hierzu bestimmt man (zum Beispiel mit einer Waage) die Menge an Molekülen, die sich innerhalb dieses Materials bei einem fest eingestellten Druck in der umgebenden Gasphase genau dieser Moleküle einstellt. Diese Menge (m) verändert sich mit sich veränderndem Druck (P), wie in den Darstellungen in der Bildmitte gezeigt ist. Beginnen wir unsere Diskussion mit dem Bild in der Mitte oben, das sich auf Mikroporen (oben rechts) bezieht. Beginnend mit $m = 0$ für $P = 0$, also mit einem leeren Porensystem, nimmt die Molekülmenge m mit wachsendem Druck P immer weiter zu, bis keine weiteren Moleküle mehr in das Porensystem hineinpassen, also ein Sättigungswert erreicht worden ist. Bei sich anschließender Druckabnahme folgt das System haargenau dieser gleichen Kurve.

In der Zeile darunter ist nun das entsprechende Verhalten für Mesoporen dargestellt. Als wesentlicher Unterschied zeigt sich nun, dass der jeweilige Zustand (die im System enthaltene Molekülmenge) bei in allen Experimenten fest vorgegebener Temperatur nicht mehr ausschließlich durch den äußeren Druck vorgegeben ist. Wesentlich ist jetzt auch die Art und Weise, wie der vorliegende Zustand erreicht wurde, also seine „Geschichte“. Solche Abhängigkeiten, die erstmals beim Magnetismus beobachtet wurden, werden als Hysterese bezeichnet. In unserem Fall, der Sorptions-Hysterese, beobachten wir, dass sich bei ein und demselben Druck auf dem Desorptions-Ast, also von höheren Drücken kommend, eine größere Molekülmenge im System befindet als auf dem Adsorptions-Ast. Es zeigt sich also, dass

die Wechselwirkung der Moleküle unter einander dazu führt, dass bei Erniedrigung des Druckes die im gegebenen Moment noch vorhandenen Moleküle auf Grund ihrer Wechselwirkung „mithelfen“, dass sich bei dem erreichten Druck im Porenvolumen mehr Moleküle befinden können als nach dem umgekehrten Weg, wenn nämlich der gegebene Druck von niedrigen Werten her erreicht worden ist und sich daher weniger Moleküle – und damit Wechselwirkungspartner - im Porensystem befunden haben.

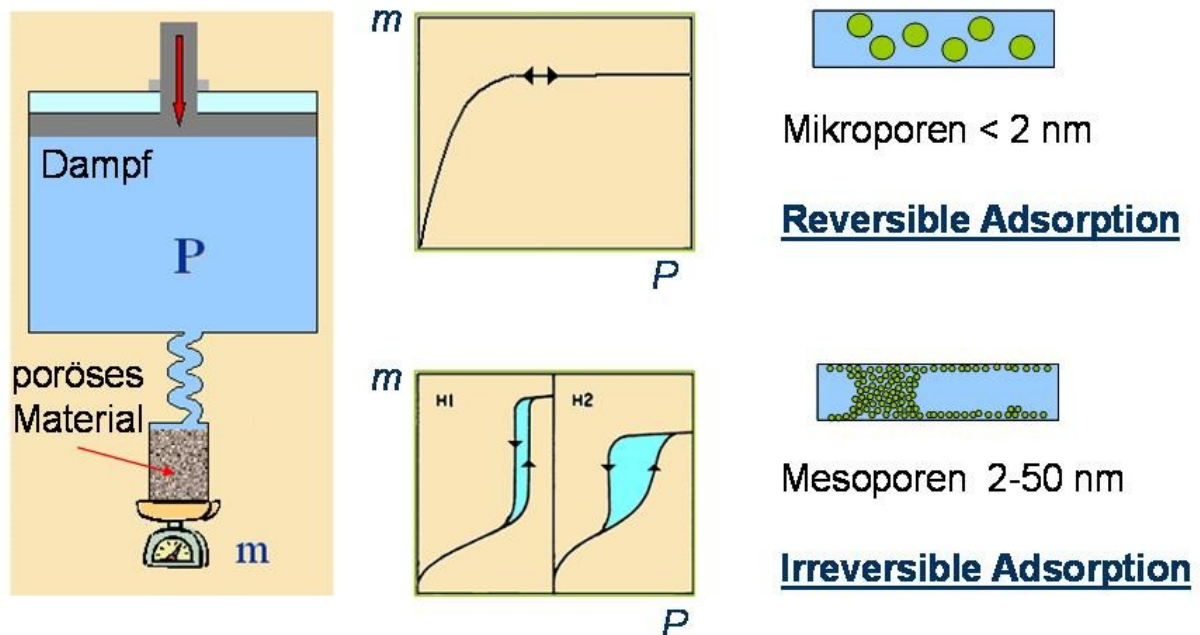


Abb. 6: Schematische Darstellung einer Sorptionsmessung (links) und des typischen experimentellen Befundes für Mikroporen (rechts oben) und Mesoporen (rechts unten). Die nur bei den Mesoporen beobachtete Abhängigkeit des Zusammenhanges zwischen sorbierter Menge (m) und jeweiligem Druck (P) von der Richtung der Druckeinstellung (also von der „Geschichte“) wird als Sorptions-Hysterese bezeichnet

Da genau diese zwischenmolekulare Wechselwirkung in den Mikroporen gegenüber der Wechselwirkung mit der Wand vernachlässigbar ist, kommt es hier auch nicht zu einer Sorptionshysterese. Seit über hundert Jahren ist sowohl das Phänomen der Sorptionshysterese in Mesoporen als auch die eben aufgeführte Erklärung bekannt⁷. Bis vor kurzem herrschte aber noch völlige Unklarheit über die unter dem Einfluss der Sorptionshysterese ablaufenden molekularen Transportprozesse. Wir wollen uns im folgenden Abschnitt kurz mit den Messverfahren vertraut machen, mit denen in jüngster Zeit solche Aussagen möglich wurden.

3.3 Die Methoden der kernmagnetischen Resonanz (NMR) als ideales Instrument zur Beobachtung der Moleküldiffusion in porösen Materialien

Viele von uns haben dank der Magnetresonanztomographie (MRT^{8,9}), dem heute wohl leistungsfähigsten Verfahren der bildgebenden medizinischen Diagnostik, aus dem Messprinzip, das ich in diesem Abschnitt vorstellen möchte, bereits Nutzen gezogen. Die Methode der kernmagnetischen Resonanz (nuclear magnetic resonance⁴), die der MRT zugrunde liegt, macht sich die Tatsache zu nutze, dass viele Atomkerne einen sogenannten Eigenspin besitzen, also – um die Entsprechung der klassischen Physik zu benutzen – sich sehr schnell um ihre eigene Achse drehen. Damit können sie zugleich als ein kleiner magnetischer Dipol betrachtet werden. Die Rotation um ihre eigene Achse bewirkt nun, dass bei Anlegen eines konstanten Magnetfeldes, anderes als bei einer Kompassnadel im Magnetfeld der Erde, diese Kern-Dipole nicht um die Feldrichtung pendeln, sondern vielmehr eine Kreiselbewegung ausführen. Es leuchtet ein, dass die Kreiselbewegung in der Tat mit der Eigendrehung der Kerne zusammenhängt, wenn man sich vorstellt, dass auch ein Kreisel umfällt (bzw. hin und her pendelt, wenn er aufgehängt ist), sobald er sich nicht mehr hinreichend schnell um seine eigene Achse dreht. Mit dieser Kreiselbewegung kreist auch das von diesen Kerndipolen aufgebaute Magnetfeld, mit dem – genau wie in einem elektrischen Generator – in einer umgebenden Spule eine elektrische Spannung erzeugt (induziert) werden kann. Genau diese Spannung ist das Signal, das in einem NMR-Spektrometer beobachtet wird. Die Intensität des Signals ist proportional zur Anzahl der beobachteten Kerne. Dies sind in der MRT wie auch in unseren Experimenten die Kerne des Wasserstoffs, also die Protonen. Sie liefern im Vergleich zu allen anderen Kernen die größte Signalintensität und sind darüber hinaus natürlich in all den Molekülen enthalten, die uns hier am meisten interessieren, also in Wasser, in Kohlenwasserstoffen, in den Kohlehydraten und Eiweißen.

Das Messprinzip der NMR versteht man leicht, wenn man davon ausgeht, dass die Frequenz der Kreiselbewegung dieser Kerne proportional zur Stärke des anliegenden Magnetfeldes ist. Entsprechend würde man beim Kreiseln auf dem Mond, wo die Anziehungskraft kleiner als auf der Erde ist, auch eine langsamere Kreiselbewegung beobachten. Bei diesem Vergleich hat man eine gleichbleibende Kreiseleigendrehgeschwindigkeit vorauszusetzen, genau wie auch die Eigendrehgeschwindigkeit der Kerne nach den Gesetzen der Quantenmechanik eine charakteristische, konstante Größe für jede Kernsorte ist.

In der MRT befindet sich nun das Objekt, also unser Körper und damit das interessierende Organ, in einem Magnetfeld, das bewusst und wohldefiniert inhomogen gemacht wurde, das sich also von Objektpunkt zu Objektpunkt unterscheidet. Da die Rotationsfrequenz der Kerndipole und damit die Frequenz des induzierten NMR-Signals direkt proportional zur Magnetfeldstärke ist, unterscheiden sich auch die Signalfrequenzen von Ort zu Ort. Man kann also orts aufgelöst Signale empfangen, indem man bei unterschiedlichen Frequenzen misst, und erhält so, über die entsprechenden Signalintensitäten (die ja wiederum proportional zur Anzahl der sie erzeugenden Kerne sind) sehr genaue einzelne Bildpunkte des Objektes.

In der Feldgradientenimpulstechnik der NMR (PFG (pulsed field gradient) NMR) wird nun dieses inhomogene Magnetfeld (die Feldgradientenimpulse) kurz zweimal hintereinander angelegt. Auf diesem Wege ist es möglich, Information über die Entfernungen zwischen den Orten zu erhalten, an denen sich die Moleküle (genauer, die zum Signal beitragenden Kerne, aber mit ihnen natürlich genau so die Atome und Moleküle, in denen sich diese Kerne befinden) zu den Zeitpunkten des ersten und zweiten Gradientenimpulses befunden haben. Man kann zeigen, dass die hierbei beobachtete Messgröße, nämlich die Dämpfung des NMR-Signals mit wachsender Gradientenintensität, über eine einfache Beziehung (Fourier-Transformation) in den Propagator, den wir in Abschnitt 2.4 eingeführt haben, umgerechnet werden kann⁵. Im Falle der Normaldiffusion – also bei Diffusion nach den Fickschen Gesetzen in einem Medium, dessen Ausmaße die beobachteten Diffusionswege weit übertreffen - ergibt sich ein besonders einfacher Zusammenhang, nämlich eine Gerade in der halblogarithmischen Darstellung der Signalintensität (S) über dem Quadrat der Gradientenintensität (q^2).

Abbildung 7 zeigt, in welcher Weise die Methoden der NMR zur Untersuchung des Phänomens der Sorptionshysterese eingesetzt werden können. Links oben ist die experimentelle Anordnung zu sehen, die in den NMR-Experimenten an die Stelle der „klassischen“ Anordnung (Abb. 6, links) tritt. Durch Öffnen des Hahns über der Flüssigkeit (Liquid) oder durch Abpumpen mit der Turbomolekularpumpe (TMP) kann in dem großen Volumen (Reservoir) der gerade gewünschte Druck (P) über der Probe (dem porösen Material (Sample)) eingestellt werden. Dieses befindet sich in einem Probenröhrchen im NMR-Spektrometer. Die Information über die Menge m der in der Probe befindlichen Moleküle, die in Abb. 6 durch klassisches Wägen erhalten wurde, liefert jetzt die Intensität des NMR-Signals. Wie im Bild angedeutet, wird dies nach einem sogenannten 90°-Impuls beobachtet und als *Freie Induktion* (FID) bezeichnet. Oben rechts zeigt die Abbildung

die Zunahme der Signalintensität (und damit der sorbierten Molekülmenge $m(t) - m(0)$), wenn zum Zeitpunkt $t = 0$ der Druck im Reservoir um einen wohldefinierten Betrag erhöht wurde.

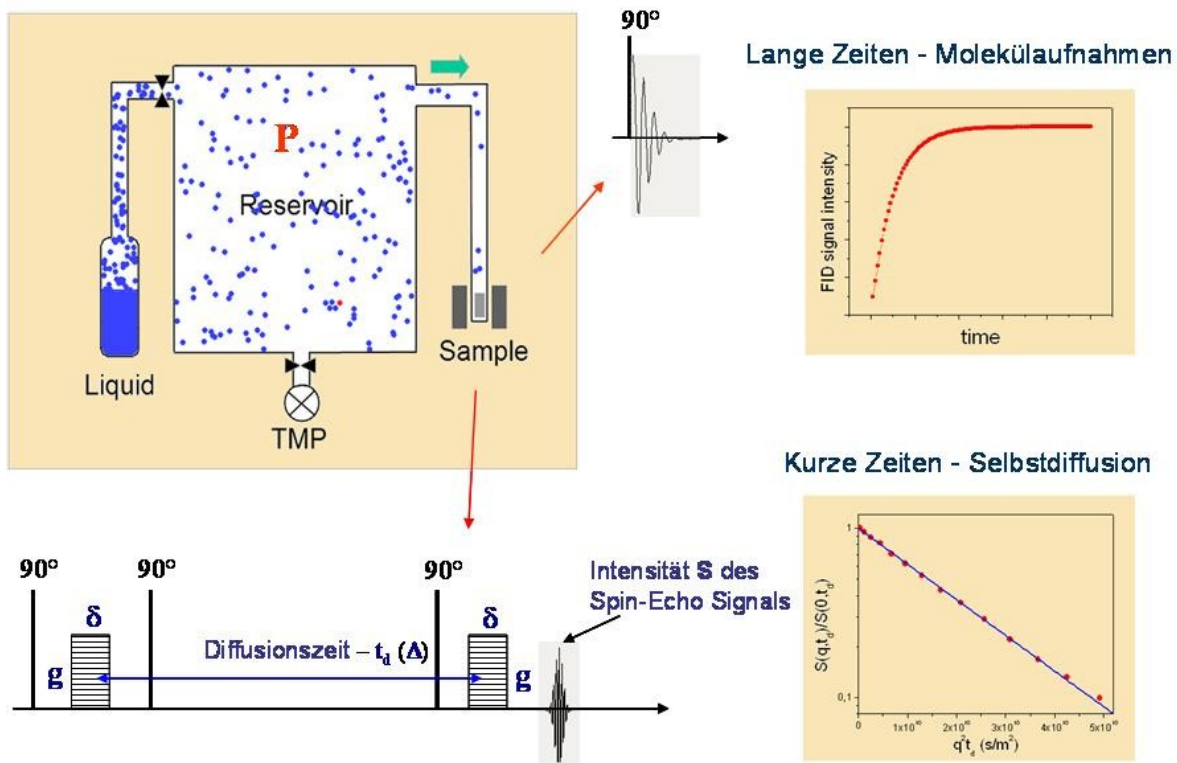


Abb. 7: Die Möglichkeiten der NMR (nuclear magnetic resonance) bei der Beobachtung von Sorptionserscheinungen, d.h. bei der Aufnahme von Molekülen aus einem Gasreservoir in einem porösen Medium („Sample“), das sich im NMR-Spektrometer befindet (links oben): Bestimmung der Molekülgesamtmenge im System (aus der Signalintensität nach einem sogenannten 90°-Impuls, Mitte oben) und des Selbstdiffusionskoeffizienten (durch Messung der Signalabnahme bei Anlegen zweier zusätzlicher, stark inhomogener Felder, der „Gradientenimpulse“, deren Abstand die Diffusionszeit festlegt, links unten). Auf diesem Wege kann sowohl die Geschwindigkeit der Molekülaufnahme („Lange Zeiten“ – rechts oben) als auch die molekulare Beweglichkeit gemessen werden, bei der im Fall der Normaldiffusion (so wie sie im Abschnitt 2 grundsätzlich vorausgesetzt wurde) die halblogarithmische Darstellung der Signalintensität über der Gradientenintensität eine Gerade ergibt („Kurze Zeiten“ – rechts unten).

Während die Messungen der Signalintensität gegenüber dem klassischen Zugang nichts Neues bietet, liefern die zusätzlich hierzu durchführbaren PFG NMR-Messungen eine bisher unzugängliche Information, nämlich die molekularen Beweglichkeiten. Der besondere Wert dieser Messungen besteht darin, dass beide Informationen, also die „klassische“ über die Anzahl der sorbierten Moleküle und die neue über deren Beweglichkeit, gleichzei-

tig zugänglich sind. Das Impulsschema im unteren Bildteil illustriert den Ablauf des PFG NMR Experimentes: Mit drei 90° -Impulsen wird ein NMR-Signal (das sogenannte Spin-Echo) erzeugt, dessen Intensität (S) mit wachsender Intensität q des Gradientenimpulspaars abnimmt. Hierbei ist die Größe q proportional zur Breite δ und Amplitude g der Gradientenimpulse. Die Diffusionszeiten $t_d \approx$ Abstand der Gradientenimpulse, über die die molekularen Verschiebungen von typischerweise einigen Mikrometern registriert werden, liegen im Bereich von Millisekunden bis hin zu wenigen Sekunden. Dagegen kann der Signalaufbau, also die Zu- oder Abnahme der Anzahl der Sorbatmoleküle (Bild rechts oben), auch über Stunden verfolgt werden. Rechts unten im Bild erkennen wir den linearen Verlauf der Signaldämpfungskurve in der hierzu üblichen halblogarithmischen Darstellung über dem Quadrat der Intensität – genau so, wie er für die Normaldiffusion zu erwarten ist.

Bevor im nächsten Abschnitt von den Ergebnissen der Diffusionsuntersuchungen an mesoporösen Materialien berichtet wird, nutzen wir die Geschichte der Entdeckung der NMR und ihrer weiteren Entwicklung zu einem kurzen Rückblick auf die neuere Leipziger Universitätsgeschichte. 1927 nahm Werner Heisenberg im Alter von 25 Jahren den Ruf als Direktor des Theoretisch-Physikalischen Instituts an. Unter ihm erreichte die Leipziger Physik eine Ausstrahlungskraft und Attraktivität, wie sie zu keinem anderen Zeitpunkt erreicht wurde. Als sein erster Schüler kam Felix Bloch noch im selben Jahr nach Leipzig. In einem seiner Briefe schrieb er, dass das Physikgebäude zwischen einer Nervenklinik und einem Friedhof lag, aber Leute beherbergte, die alles andere als verrückt oder tot waren¹⁰. Leider fand diese Begeisterung und Leidenschaft für Leipzig ein jähes Ende, als Felix Bloch 1933 auf der Flucht vor den Nazis in die USA emigrieren musste. Hier entdeckte er, um die Weihnachtszeit des Jahres 1945, das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz. Gemeinsam mit Edward M. Purcell, dem unabhängig von ihm ähnliche Beobachtungen gelangen, erhielt er hierfür den Nobelpreis für Physik des Jahres 1952. Welch ungeahnte Entwicklung mit immer wieder neuen Überraschungen die NMR seit dem genommen hat, lässt sich allein schon daran ablesen, dass auf dem Gebiet der NMR inzwischen vier weitere Nobelpreise vergeben wurden, darunter, im Jahre 2003, der Nobelpreis für Medizin für die Entwicklung der Magnetresonanztomographie an die Physiker Paul Lauterbur und Sir Peter Mansfield.

In den Jahren 1949/1950 erhielt die Leipziger Universitätsbücherei einige Jahrgänge der renommierten amerikanischen Zeitschrift *Physical Review*, die während der Kriegs- und Nachkriegswirungen nicht angeliefert

worden waren¹⁰. So kamen einer Gruppe junger Physiker um Artur Lösche auch die Arbeiten zur kernmagnetischen Resonanz in die Hand, für die ihr ehemaliger Leipziger Kollege Felix Bloch den Nobelpreis bekommen sollte, und sie begannen mit eigenen experimentellen Arbeiten zum Nachweis dieses Phänomens. Nach der Zerstörung des Physikgebäudes im zweiten Weltkrieg wurden diese Arbeiten buchstäblich in Ruinen durchgeführt – doch der Enthusiasmus der jungen Wissenschaftler dieser Tage glich offensichtlich einen Großteil des materiellen Mangels aus. So kam es, dass Harry Pfeifer im Rahmen seiner Diplomarbeit wohl einer der ersten in Europa und definitiv der erste in Deutschland war, der die kernmagnetische Resonanz experimentell nachweisen konnte. Ich hatte das große Glück, in seiner Gruppe noch etwas von diesem Enthusiasmus der Nachkriegsgeneration miterleben und an der Weiterentwicklung dieses Messverfahrens - konkret für seinen Einsatz zum Studium molekularer Transportvorgänge – mitwirken zu können. Unter der Führung von Artur Lösche und Harry Pfeifer entwickelte sich Leipzig zu einem international geachteten und geschätzten Zentrum, das Richard Ernst, Nobelpreisgewinner des Jahres 1991, während eines seiner Vorträge in Leipzig als „Ost-Pol“ der kernmagnetischen Resonanz bezeichnete.

3.4 Was die Diffusion über die „Vergangenheit“ in Mesoporen verraten kann

Aufbauend auf dem, was in den zurückliegenden Abschnitten zur Diffusion und den verwendeten Methoden gesagt wurde, folgen wir den in Abb. 8 zusammengefassten Ergebnissen von Untersuchungen, die in der Zeitschrift *Nature*^{11,12} veröffentlicht wurden. Im Zentrum unserer Betrachtungen steht die Geschwindigkeit, mit der bei Druckerhöhung in der umgebenden Gasphase (im Reservoir der Abb. 7) die Anzahl der betrachteten Moleküle (Cyclohexan) in einem mesoporösen Körper zunimmt. Als einen solchen Körper (das heißt als Wirtssystem für die Gastmoleküle Cyclohexan) verwendeten wir ein poröses Glas mit dem Handelsnamen *Vycor*, das wegen seiner wohldefinierten Porengröße zum „Meerschweinchen“ der Sorptionsforschung wurde. Der mittlere Porendurchmesser in unserem Material lag bei 6 nm, also bei sechsmal dem millionsten Teil eines Millimeters, und betrug damit ungefähr das Zehnfache des Durchmessers der betrachteten Gastmoleküle.

Die untere Kurve im Bild links oben von Abb. 8 zeigt genau diese Hysterese-Kurven, die wir mit Abb. 6 (Mitte unten) eingeführt haben. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, folgen solche Kurven im NMR-Experiment einfach aus der Signalintensität.

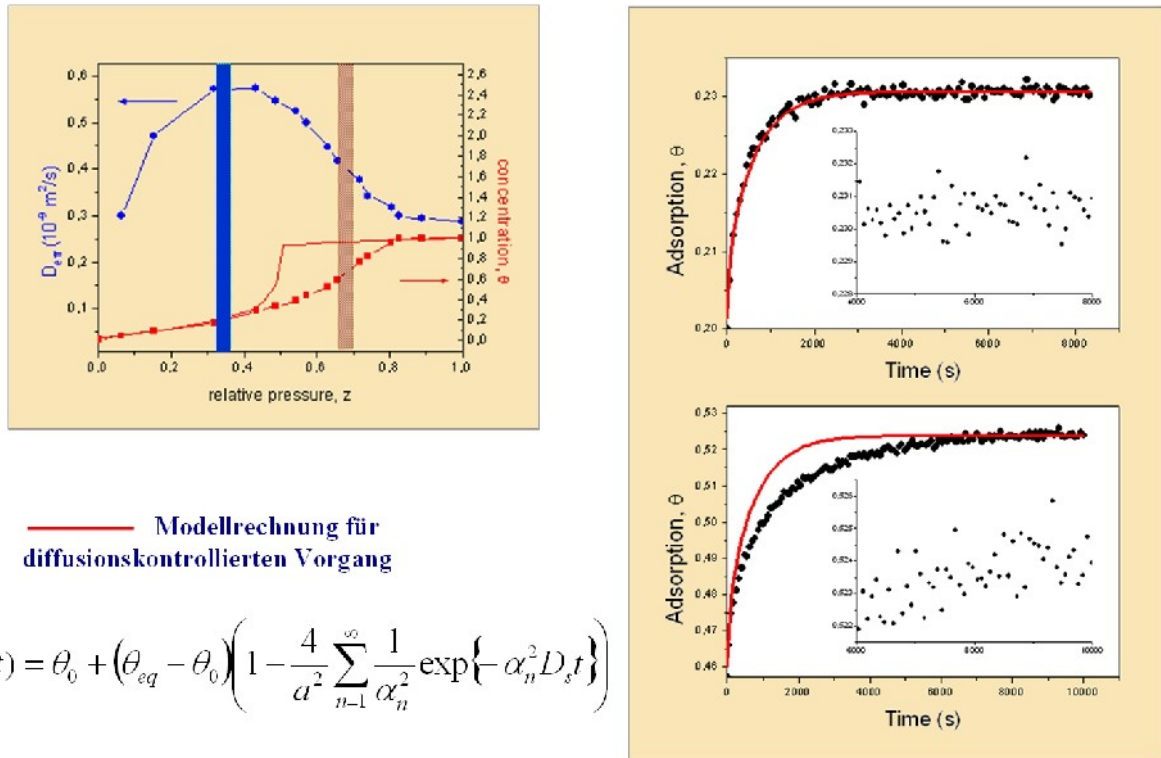


Abb. 8: NMR-Experimente zur Sorptionskinetik bei Drücken außerhalb (Sorptionskurve rechts oben, linker Druckbereich z in der Darstellung links oben) und innerhalb (Sorptionskurve rechts unten, rechter Druckbereich z in der Darstellung links oben) des Hysteresebereichs. Während außerhalb des Hysteresebereichs der Sorptionsvorgang der theoretischen Beziehung für dominierende Diffusion folgt (Gleichung links unten und Kurven in den Bildern rechts), erfolgt die Sorption im Hysteresebereich viel langsamer.

Zugleich kann aber auch – und dies ist eben die mit dem Einsatz der PFG NMR gebotene neue Möglichkeit – der Koeffizient der Selbstdiffusion der im System befindlichen Moleküle gemessen werden. Diese Werte sind – für den Adsorptionszweig der Sorptionshysterese, also für ansteigende Drücke in der umgebenden Gasphase – im oberen Teil dieses Bildes (links oben von Abb. 8) dargestellt. Man kann nun diese Diffusionskoeffizienten benutzen und – unter der in vielen Fällen zutreffenden Annahme, dass sich die Selbst- und Transportdiffusionskoeffizienten (vgl. Abb.3 (a) mit (b) und (c)) nicht dramatisch unterschieden – abschätzen, wie schnell sich bei Druckerhöhung in der umgebenden Gasphase durch „Hinein“-Diffusion in das Wirtsmaterial die Gesamtzahl der sich dort befindlichen Moleküle erhöhen wird. Die Zeitfunktion dieser Zunahme lässt sich auf der Grundlage von Gl. 6 (also des 2. Fickschen Gesetzes) berechnen. Zunächst erhält man hierbei sogar zu jedem Zeitpunkt t die Konzentrationsverteilung $c(x,t)$ über den gesamten Körper, d.h. an jedem Ort x . Durch Summation (Integration) über alle Orte kann daraus aber sofort die gesamte, zum jeweiligen Zeit-

punkt t im System befindliche Molekülmenge m ermittelt werden. In Abb. 8 sind diese Molekülmengen als Bruchteile $\theta = m/m_{\max}$ der maximal vom Porensystem aufnehmbaren Molekülmenge m_{\max} dargestellt. Die Gleichung links unten zeigt den analytischen Ausdruck, der sich aus der oben skizzierten Behandlung des 2. Fickschen Gesetzes ergibt.

Die beiden Darstellungen rechts im Bild vergleichen die aktuellen Messpunkte zur Sorbatzunahme bei Druckerhöhung mit den entsprechenden analytischen Darstellungen gemäß der angegebenen Formel. Die betrachteten Druckschritte sind so gewählt (siehe Bild links oben), dass sie einmal noch deutlich außerhalb des Bereiches der Hysterese (Bild rechts oben) und zum anderen direkt im Hysteresebereich (rechts unten) liegen. Die völlige Übereinstimmung zwischen der tatsächlichen Stoffaufnahmekurve (d.h. den Messpunkten) und dem analytischen Ausdruck gemäß Diffusionsgleichung im Bild rechts oben weist klar aus, dass hier die Stoffaufnahme von der Geschwindigkeit der Diffusion der Gastmoleküle im Porensystem, also vom „Wandern ohne Ziel“ jedes einzelnen Moleküls, limitiert wird.

Im Hysteresebereich wird dagegen eine Gleichgewichtseinstellung beobachtet (Messpunkte rechts unten), die viel langsamer verläuft, als nach dem Diffusionsverhalten der Moleküle (ausgezogene Kurve) zu erwarten ist. Die Gleichgewichtseinstellung wird also nicht mehr durch die Wandergeschwindigkeit der Einzelmoleküle bestimmt. An ihre Stelle tritt offensichtlich die Geschwindigkeit, mit der sich die im Bereich der Hysterese ausbildenden Molekülverbände, also die Brücken zwischen gegenüber liegenden Porenwänden, so wie sie in Abb. 5 unten links dargestellt sind, umverteilen, d.h. zu den neuen zwischenmolekularen Gleichgewichts-Strukturen finden, die dem neuen Druck entsprechen. Man findet sogar, dass die Geschwindigkeit dieser Umverteilungen exponentiell abnimmt, lange bevor das „absolute“ Gleichgewicht erreicht ist. Damit wird es möglich, dass sich – bei entsprechend unterschiedlicher Vorgeschichte – ein und dieselbe Anzahl von Gastmolekülen in ein und demselben porösen Wirtssystem (und, natürlich, bei gleicher Temperatur) dennoch völlig unterschiedlich verhalten können, dass also ihr Ist-Zustand noch völlig von der Vergangenheit determiniert ist¹³. Diese Unterschiede lassen sich durch die Unterschiede im (Selbst-)Diffusionsverhalten zweifelsfrei identifizieren. Es zählt zu den im doppelten Wortsinn wunderbaren Erscheinungen der Natur, dass diese Unterschiede trotz „zielloser Umherwanderns“ der Moleküle über Entfernungen von Tausenden von Porendurchmessern in Bruchteilen von Sekunden über praktisch beliebig lange Zeiträume fortbestehen.

4. Schlussbemerkung

Ich hatte das große Glück, im Physikalischen Institut der Leipziger Universität in der Gruppe von Harry Pfeifer Rahmenbedingungen gefunden zu haben, in denen wir auch zu Zeiten des Eisernen Vorhanges im Kontakt mit der internationalen Wissenschaftlergemeinschaft aktiv werden konnten. Hierfür bin ich meinem akademischen Lehrer und vielen meiner Kollegen aus dieser Zeit sehr dankbar. Es erfüllt mich mit besonderer Dankbarkeit, dass nach dem Mauerfall die neuen, zuvor unvorstellbaren Möglichkeiten auch für mein Berufsleben noch bestimmend wurden. Es war mir eine Freude, zur Pfingsttagung 2009 vor unserer Evangelischen Forschungsakademie von den Erfolgen zu berichten, die in diesem neuen Umfeld möglich wurden, und die mit diesem Artikel einem noch größeren, weit gefächerten Leserkreis zugänglich gemacht wurden. Das Universitätsjubiläum bot mir zugleich willkommene Gelegenheit, auch etwas zu den Wurzeln dieser Erfolge sagen zu können.

Moderne Experimentalphysik bedarf des Zusammenhaltes innerhalb einer engagierten Gemeinschaft. So füge ich sehr gern ein Bild von den Kollegen meiner Gruppe an, die ganz wesentlich dazu beigetragen haben – und noch immer dazu beitragen – dass ich meine Tätigkeit in unserem Institut eher als Auftrag, dem nachzugehen mir eine große Freude ist, denn als Arbeit betrachte. In der Hoffnung, dass die anderen mir dies verzeihen, habe ich am Bildrand die Kollegen explizit erwähnt, denen ich für die hier vorgestellten Ergebnisse (oben im Bild) und für die vielfältige Hilfe bei der technischen Präsentation (unten im Bild) besonders danken möchte.

Unserer Akademie danke ich für die Einladung zum Vortrag und zum Verfassen dieses Beitrags und unserem Sekretär, Christian Ammer, für die perfekte Edition.



Abb. 9: Mitarbeiter der Abteilung Grenzflächenphysik am Institut für Experimentelle Physik I der Universität Leipzig, denen ich für eine wunderbare Zusammenarbeit herzlich verbunden bin. Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse gilt mein besonderer Dank den am oberen Bildrand aufgeführten Kollegen für ihre substanziellen Beiträge und den unten genannten Kollegen für all Ihre vielfältige Hilfe beim Fertigstellen dieses Artikels.

Literatur

- (1) J Kärger, Leipzig, Einstein, Diffusion, Leipziger Universitätsverlag, Leipzig, 2007.
- (2) G Vogl, Wandern ohne Ziel, Von der Atomdiffusion zur Ausbreitung von Lebewesen und Ideen, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- (3) A Zürner, J Kirstein, M Döbblingern, C Bräuchle, T Bein, Visualizing single-molecule diffusion in mesoporous materials. *Nature* 450 (2007) 705-09.
- (4) B Blümich, Essential NMR, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- (5) J Kärger, in H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), Adsorption and Diffusion. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, p. 85-133.
- (6) G Ertl, Reactions at surfaces: From atoms to complexity (Nobel lecture). *Angewandte Chemie-International Edition* 47 (2008) 3524-35.
- (7) F Schüth, KSW Sing, J Weitkamp, Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- (8) R Kimmich, NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry, Springer, Berlin, 1997.
- (9) KH Hausser, HR Kalbitzer, NMR für Mediziner und Biologen, Springer, Berlin, 1989.
- (10) H Pfeifer, A Short History of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and of its Early Years in Germany. *Magn. Reson. Chemistry* 37 (1999) S154-S59.
- (11) R Valiullin, S Naumov, P Galvosas, J Kärger, H-J Woo, F Porcheron, PA Monson, Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature* 430 (2006) 965-68.
- (12) S Stapf, How molecules huddle in holes. *Nature Physics* 2 (2006) 731-32.
- (13) S Naumov, R Valiullin, P Monson, J Kärger, Probing memory effects in confined fluids via diffusion measurements. *Langmuir* 24 (2008) 6429-32.