

Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH (GEP), «Tag der Ehemaligen» im Rahmen des Jubiläums «125 Jahre Eidgenössische Technische Hochschule Zürich», 26. November 1980

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Zur Entwicklung der physikalischen Chemie in den letzten 25 Jahren

Prof. Dr. Hans-Heinrich Günthard, *Laboratorium für Physikalische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, CH-8092 Zürich*

Die Uebersicht über die Entwicklung der physikalischen Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETH), die ich Ihnen in diesem Vortrag geben werde, wird sich auf die vergangenen 25 Jahre beziehen. Die tatsächliche Entwicklung wurde jedoch weitgehend durch die im Zweiten Weltkrieg erzielten technologischen und wissenschaftlichen Fortschritte beeinflusst, dementsprechend wird der Zeitraum unserer Darstellung etwas weiter gefasst.

Zur Verdeutlichung der damaligen Situation möchte ich zunächst einige Feststellungen treffen: Während des Weltkriegs und der ersten Jahre danach habe ich an Problemen militärischer Radioverbindungen mitgearbeitet. Es ergab sich daraus von selbst ein gewisser wenngleich lückenhafter Ueberblick über die enormen Fortschritte, welche die Alliierten in diesem Zeitraum auf dem Gebiet der Elektronik machten. In den MIT Radiation Laboratory Series – den «roten Büchern», wie wir sie nannten – wurden in rascher Folge Ergebnisse und Techniken publiziert, und viele Beispiele demonstrierten bald, dass die neue Elektronik für friedliche Zwecke nutzbar gemacht werden konnte. Solche Beispiele waren

1. die systematische Entwicklung der Theorie der stochastischen Prozesse für die Verbesserung der Messgenauigkeit. Elektronische Methoden zeigten, wie man schwache Signale aus dem Rauschen herauspräparieren konnte. Wie wichtig diese Möglichkeiten waren, zeigte sich an der fast gleichzeitigen Publikation von Arbeiten von N. Wiener und von A. N. Kolmogorov über Voraussagen bei Zufallsprozessen;

Die Arbeit vermittelt eine Uebersicht über die Entwicklung des Laboratoriums für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETHZ). Ausgehend von wissenschaftlichen und technologischen Entwicklungen des 2. Weltkrieges werden die wichtigsten Züge des Aufbaus der Forschungsgruppen (Infrarot- und Mikrowellen-Spektroskopie, magnetische Kern- und Elektronenresonanz, photophysikalische Chemie, Pulsradiolyse und theoretische Chemie) des Instituts skizziert. Parallel dazu ging die Entwicklung des Unterrichts in physikalischer Chemie an der ETH als Grundlagenfach für alle Disziplinen der Chemie, des Chemie-Ingenieurwesens und der Verfahrenstechnik einerseits, für die Biologie und Erdwissenschaften andererseits.

Historical survey on the development of the Physical Chemistry Laboratory of the ETHZ. Starting from scientific and technological progress during the Second World War, the more important aspects of the formation and development of the research groups (infrared- and microwave spectroscopy, nuclear and electron magnetic resonance, photophysical chemistry, pulse radiolysis and theoretical chemistry) of the Laboratory will be reviewed. Simultaneously instruction in physical chemistry was extended as a basic science for all branches of chemistry, chemical process and engineering on one hand and for the life and earth sciences on the other hand.

2. die Messungen von Sir Appleton, welcher mittels Radarnetz einzigartige Informationen über nächtliche Vogelzüge und Vogelzugstrassen eruierte – eine Wohltat nach dem jahrelangen militärischen Einsatz von Radar.

Auch die Forschung auf dem Gebiet der physikalischen Chemie, insbesondere der Spektroskopie, hatte sich sprunghaft entwickelt – wie aus der Paradezeitschrift dieses Gebietes, «Journal of Chemical

Physics», offensichtlich wurde. Typische Beispiele waren Anwendungen der linearen Algebra und der Gruppentheorie auf eine Vielzahl von Problemen der Molekularphysik und -chemie einerseits, und die Entwicklung der Infrarotspektroskopie, der Mikrowellenspektroskopie und die Entdeckung der magnetischen Resonanz durch Zavoisky (Elektronen), Bloch und Purcell (Kerne) andererseits. Alle diese Entwicklungen, zum Teil anfangs nur vage verstanden, riefen in einigen von uns grosse Begeiste-

nung und den Willen hervor, diese Dinge zu erlernen.

Es ist an dieser Stelle vielleicht auch eine Bemerkung über unsere Auffassung der physikalischen Chemie angebracht: Physikalische Chemie ist die interdisziplinäre Disziplin, die typisch chemische Probleme systematisch mit den Methoden der (experimentellen und theoretischen) Physik löst.

1. Uebersicht

Ende der 40er und anfangs der 50er Jahre arbeitete ich am Laboratorium für organische Chemie bei Professor Ruzicka. Dort bekam ich die Möglichkeit, das erste Infrarotspektrometer in Gang zu setzen; kurz vor dem Weihnachtstag 1943 entstand das erste einwandfreie IR-Spektrum. In der Folge war Professor Ruzicka von der praktischen Nützlichkeit physikalischer Hilfsmittel überzeugt. Vor allem auch die jüngeren Professoren Plattner, Prelog, Jaeger und andere unterstützten intensiv die Förderung neuer Instrumentierungen.

Am wichtigsten war indessen, dass Professor Ruzicka mir die Initiative belies. Allerdings stellte diese Freiheit das Problem, zeitgemässe Forschungsrichtungen auszuwählen. Die enorme Breite der Möglichkeiten, die sich damals abzeichneten, machte die Wahl nicht leicht. Schliesslich schien es mir unumgänglich, zu versuchen, mehrere statt einer der uns erreichbar scheinenden Forschungsrichtungen aufzugreifen, auch auf die Gefahr hin, zwischen die Stühle zu geraten. Immerhin liessen sich die dann in Angriff genommenen Projekte konsequent unter das Standardsymbol der «roten Bücher» einordnen (Abb. 1).

Unsere Bemühungen verliefen kurz skizziert in folgender Reihenfolge. Mit der Unterstützung von Professor F. Tank konnte zusammen mit Dr. Neu und T. Gäumann, der damals seine Doktorarbeit absolvierte, ein Mikrowellenspektrometer im 3cm-Gebiet aufgebaut werden, welches erstmals um 1952 arbeitete. Etwa um die gleiche Zeit kam H. Primas an das Laboratorium. Nach einigen theoretischen Arbeiten nahmen wir, in den ersten Gehversuchen unterstützt von Professor H. Staub an der Uni-

versität Zürich, den Bau eines Hochauflösungsspektrometers für magnetische Protonenresonanz in Angriff. Mikrowellen- und Kernresonanzprojekt wurden von privaten Fonds – Fritz Hoffmann-La Roche-Stiftung und E. Barell-Stiftung für medizinische Forschung – finanziert; in der Mitte der 50er Jahre konnten dafür nur wenig öffentliche Mittel aufgebracht werden.

Bis zu diesem Zeitpunkt (1958) war Professor Trümpler Leiter des damaligen Laboratoriums für Physikalische Chemie und Elektrochemie. Das Schwergewicht seiner Forschung lag hauptsächlich in der Elektrochemie, den Problemen der Passivierung von Metallen und kinetischer Prozesse an Elektroden.

Aufgrund persönlicher Initiativen von Professor Ruzicka fasste der ehemalige Schulratspräsident Professor Pallmann den Entschluss zum Ausbau des Laboratoriums für Physikalische Chemie. An der Finanzierung des neuen Instituts beteiligte sich die Basler Chemische Industrie massiv, wiederum auf Initiative von Professor Ruzicka. Ihm ist ferner mitzuverdanken, dass die damalige nationalrätliche Kommission unter Bundesrat Etter Verhandlungen mit dem Kanton Zürich über eine grosszügige Gestaltung des Bauareals veranlasste. In der zweiten Hälfte der 50er Jahre wurde ich mit der Realisierung des Laboratoriumneubaus beauftragt und Nachfolger von Professor Trümpler.

Während der Bauphase von 1958 bis 1961 wurden die drei Forschungsgruppen weiter ausgebaut, die Entwicklung eines 1 cm-Elektronenresonanzspektrometers aufgenommen und gleichzeitig die Vorlesung physikalische Chemie im damaligen Stundenplan – im wesentlichen chemische Thermodynamik und chemische Kinetik – in moderne Form gebracht. In letzterem Punkt war uns von Anfang an klar, dass die Chemiestudierenden von den neuen, höhere Anforderungen an das Abstraktionsvermögen stellenden Vorlesungen nicht entzückt waren. Wir sahen damals jedoch keine andere Möglichkeit, einen mit dem der Angelsachsen einigermaßen vergleichbaren Ausbildungsstand der Chemiker in physikalischer Chemie zu erreichen.

Die Jahre zwischen 1958 und 1965 waren von grossen Anstrengungen gezeichnet, die Qualität der drei bestehenden Forschungsgruppen zu heben und sukzessive Forschungsgruppen für Elektronenspinresonanz und Flash-Photolyse ins Leben zu rufen. Mit der Schaffung der Kommission für Atomwissenschaften (KAW), die vor allem ein Effekt der ersten Sputniks war, fühlten wir uns verpflichtet, aktive Forschung im Zusammenhang mit Kernchemie und kernphysikalischer Chemie aufzunehmen; Dr. T. Gäumann nahm, gestützt auf Beiträge der KAW, den Aufbau einer Forschungsgruppe für Strahlungschemie und Pulsradiolyse in Angriff. Mit der Berufung

Tab. 1: Forschungsstruktur des Laboratoriums für Physikalische Chemie ETHZ 1980

Forschungsgruppe	Leiter
Elektronenspinresonanz	Professor Günthard
Infrarot-Ferninfrarot- und Ramanspektroskopie	Professor Günthard
Kernresonanz	Professor Ernst
Mikrowellenspektroskopie	Professor Bauder
Photophysikalische Chemie	Professor Wild
Pulsradiolyse	PD Dr. Bühler
Theoretische Chemie	Professor Primas
Molekularspektroskopie	Professor Dressler

Anmerkung: Die Forschungsgruppe Professor Dressler (Molekularspektroskopie) ist selbständiger Lehrstuhl und geniesst seit 1. April 1968 Gastrecht

von T. Gäumann an die EPUL wurde diese später aufgeteilt; der in Zürich verbleibende Teil wurde von PD Dr. Bühler als Pulsradiolyse-Gruppe weitergeführt. Im wesentlichen war damit die heutige Struktur der experimentellen Forschung des Laboratoriums erreicht; sobald wie möglich wurden in der Folge die Forschungsgruppen von selbständig arbeitenden Professoren übernommen. Der heutige Stand sieht folgendermassen aus (Tab. 1):

Es darf noch angemerkt werden, dass von Anfang an von allen Forschungsgruppen systematisch Forschungskolloquien für Doktoranden und wissenschaftliche Mitarbeiter durchgeführt wurden, hauptsächlich mit dem Zweck, gegenseitige Information und breite Ausbildung zu gewährleisten. In der zweiten Hälfte der 60er Jahre kam, überwiegend auf Initiative von Professor Prelog, eine Neugestaltung des Stundenplans der Abteilung für Chemie in Gang, die einen moderneren Ausbildungsplan der Chemiker in physikalischer Chemie erlaubte.

Mit dem Neubezug des Laboratoriums 1962 konnte auch das veraltete physikalisch-chemische Praktikum durch moderner konzipierte Praktika I und II für Anfänger und Fortgeschrittene ersetzt werden. Die Baubotschaft 1965/66 brachte schliesslich die letzte räumliche Vergrösserung um etwa ein Drittel der Laboratoriumsfläche auf den heutigen Stand, einschliesslich einer erheblichen Erweiterung der physikalisch-chemischen Praktika.

Dieser kurze, leicht nostalgische Abriss der Entwicklung unseres Laboratoriums sei ergänzt durch eine Photographie, die die Bauleitung und unsere Mitarbeiter ungefähr im Jahr 1962 beim Bezug des neuen Laboratoriums zeigt (Foto 1).

Viele dieser Mitarbeiter sind uns treu geblieben, und es ist gerade dem über lange

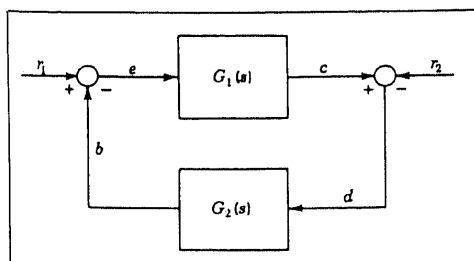


Fig. 1: Experimentiertechnik für physikalisch-chemische Systeme – Blockdiagramm r_1 : äussere Störung (harmonische Schwingung oder Einzelpuls bzw. Pulszug), r_2 : Antwort (Funktion der Frequenz der harmonischen Störung – Frequenzanalyse – oder Funktion der Zeitanalyse im Zeitbereich).

Strecken unserer Geschichte ungewöhnlich seltenen Wechsel unserer Angestellten zu verdanken, dass sich unsere Forschungsgruppen rasch und zielbewusst entwickeln konnten. Es gibt nach meinen Kenntnissen nur wenige Laboratorien vergleichbarer Grösse, die einen ähnlich hoch qualifizierten und engagierten Mitarbeiterstab aufwiesen. Es darf vielleicht hinzugefügt werden, dass die Physikalische Chemie ETHZ zu den ersten Instituten gehörte, die einen langfristige Planung entwickelten und schon Ende der 60er Jahre Arbeit und Entwicklung grosso modo nach einem Operationsorganigramm abwickelten und ein EDV-Verwaltungsprogramm einführten.

Im nächsten Abschnitt möchte ich kurz die Entwicklung unserer Forschungsgruppen streifen. Selbstverständlich kann es sich dabei nur um willkürliches Herausgreifen einzelner Arbeiten handeln, die gleichzeitig auch die Entwicklung der entsprechenden Forschungsrichtungen widerspiegeln. Vor dieser Uebersicht über die Forschung soll noch diejenige über die Unterrichtsleistungen des Laboratoriums gegeben werden (Tab. 2).

Wie hieraus ersichtlich wird, vollbringt der Lehrstab unseres Instituts erhebliche Dienstleistungen für andere Studienrichtungen.

Unsere Forschungsaktivität und der Stand der physikalischen Chemie nach dem Krieg brachten mit sich, dass heute, gemessen an den rund 25 Jahren Lebensdauer unseres Laboratoriums, eine ungewöhnlich grosse Zahl unserer ehemaligen Doktoranden und Mitarbeiter akademische oder leitende Stellen in der Industrie einnahmen. Wir möchten hier von den ersteren nur die folgenden aufzählen:

- H. Primas, ETHZ, Professor für theoretische Chemie;
- T. Gäumann, ETHL, Professor für physikalische Chemie;
- A. Bauder, ETHZ, Professor für physikalische Chemie;
- R. Ernst, ETHZ, Professor für physikalische Chemie;
- U. Wild, ETHZ, a.o. Professor für physikalische Chemie;
- F. Kneubühl, ETHZ, Professor für Physik;
- E. Kovatz, ETHL, Professor für physikalische Chemie;
- R. Huber, ETHZ, Professor für physikalische Chemie;
- J. Ammeter, UNIZ, a.o. Professor für anorganische Chemie;
- G. Rist, ETHZ, PD für ESR-Spektroskopie;
- U. P. Fringeli, ETHZ, PD für biophysikalische Chemie;
- R. Meyer, ETHZ, PD für Molekulardynamik;
- H. Hunziker, IBM-SJ, Forschungsleiter.

2. Uebersicht über die Entwicklung der Forschungsgruppen

Nachfolgende Beschreibung der For-

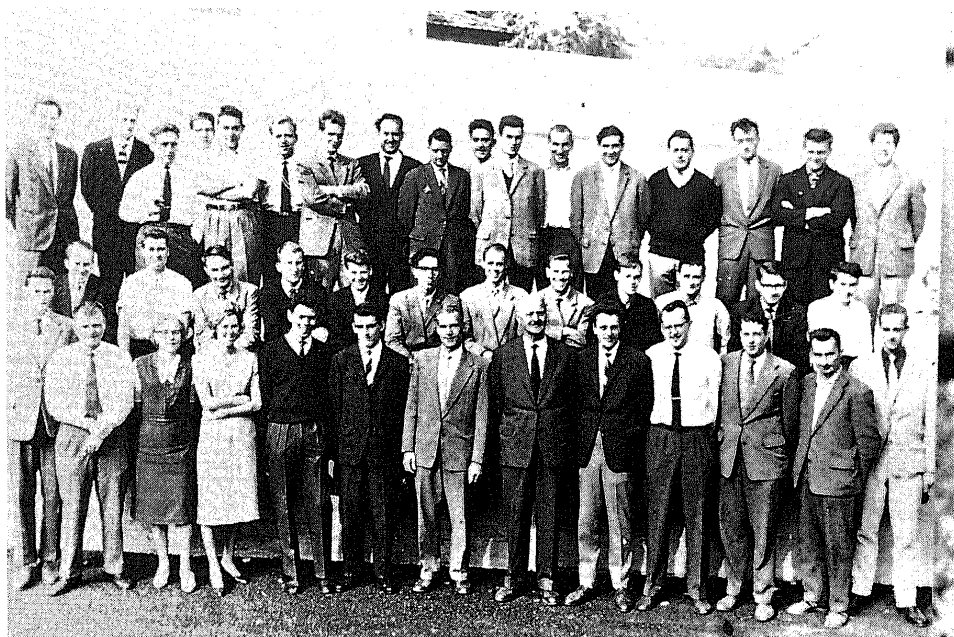


Foto 1: Bauleitung und Stab des Physikalisch-Chemischen Laboratoriums beim Bezug des Neubaus Universitätstrasse (1962).

schungsgruppen ist chronologisch entsprechend ihrer ungefähren Entstehungsdaten geordnet.

2.1. Forschungsgruppe für IR-Spektroskopie

Während anfangs die Forschungssujets dieser Gruppe in Anlehnung an praktische Anwendungen in der organischen Chemie gewählt wurden – klassische Probleme der Spektroskopie von Kohlenstoffringen und deren Derivate –, standen ab Mitte der 60er Jahre mehr grundsätzliche Fragen der Schwingungsspektroskopie im Vordergrund. Ein wichtiger Schritt war hierbei die Aufnahme der Matrixspektroskopie, die damals kaum bekannt war, aber interessante Aussichten bot. Durch Kondensation im Hochvakuum können die Molekeln voneinander isoliert in einer Edelgasmatrix auf-

gestellt und in einer Detailliertheit studiert werden, die vor Erfindung dieser Technik durch Pimentel undenkbar war. Als typisch hiefür kann das System $2\text{FeCl}_3(s) \rightleftharpoons (\text{FeCl}_3)_2(g) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{FeCl}_2 \rightleftharpoons (g) + \text{Cl}_2(g)$ gelten. Damit konnten Partikeln wie $(\text{FeCl}_2)_2$, $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$ und andere nachgewiesen und die chemische Thermodynamik solcher Spezies ermittelt werden.

Eine spätere wichtige Anwendung, in welcher der lineare Reaktor an Stelle der Knudsenzelle eingesetzt wurde, befasste sich mit der Untersuchung der Reaktion von Ozon mit niedrigen Olefinen – ein wesentlicher Vorgang bei der Photosmogbildung. Typische Ergebnisse sind in *Abbildung 2* anhand des komplexen Schemas der Ozonolyse von cis-Butene dokumentiert. Mit der Benüt-

Tab. 2 Uebersicht über Unterrichtsverpflichtungen 1980; Diplom- und Nachdiplomunterricht.

Fach	Abteilungen
Chemische Thermodynamik.	IIIaV, IV, IX, X
Chemische Kinetik	IV, IX, X
Einführung in statistische Thermodynamik und Kinetik	IV, XB
Chemische Bindung	IV, X
Physikalische Chemie A	IV, X
Physikalische Chemie B	IV, X
Physikalische Chemie für Biochemiker, Biologen	X
Chemie für Physiker	IX
Anwendungen der Mathematik in der Chemie/	
Benützung von Rechenanlagen	IV
Quantenchemie I-IV	V*
Statistische Mechanik	V*
Grundlagen der Messtechnik	V*
<i>Praktika</i>	
Physikalisch-chemisches Praktikum I	III, IV, X
Physikalisch-chemisches Praktikum II	IV, X
Physikalisch-chemisches Praktikum für Biologen, Biochemiker	X

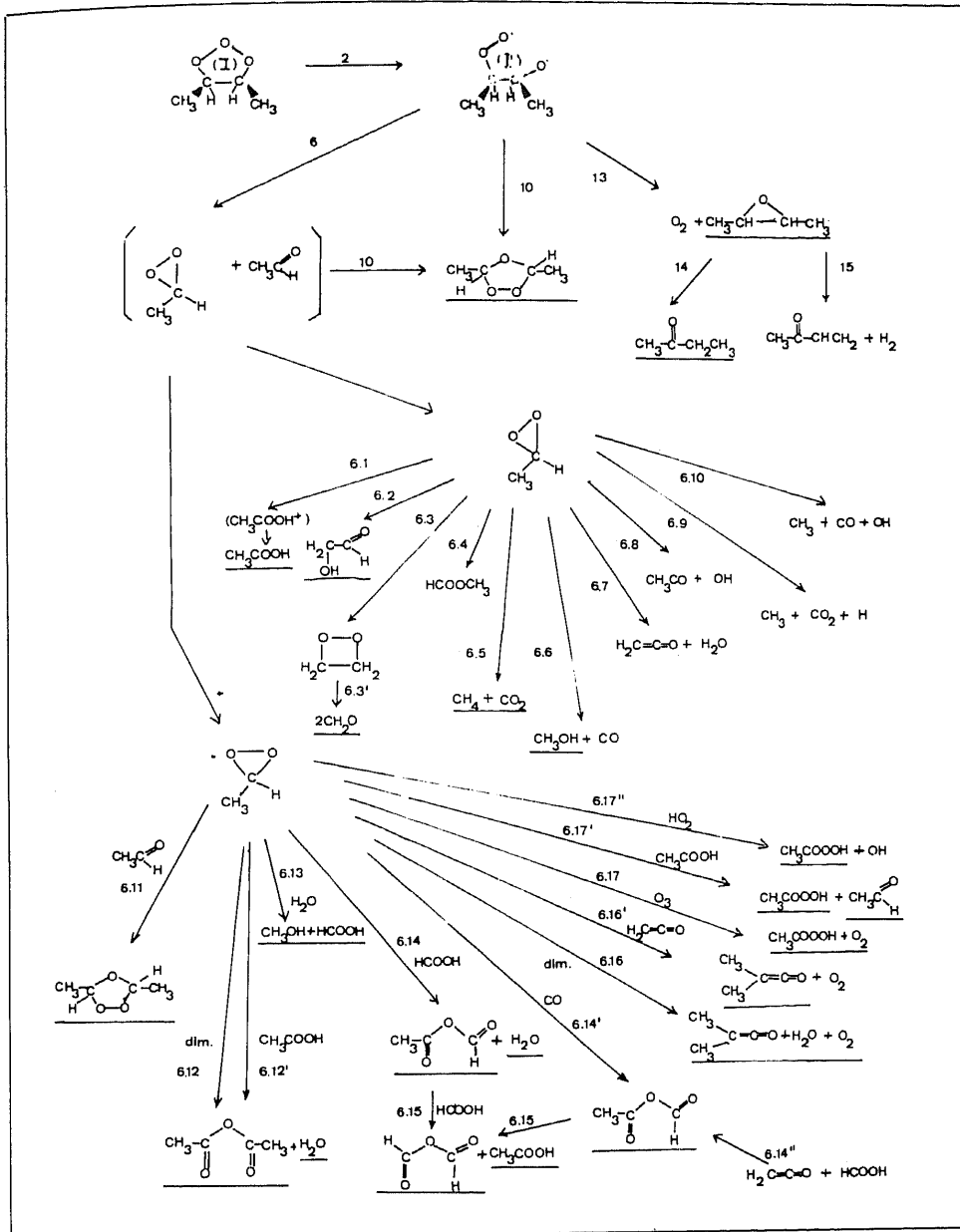


Fig. 2: Linear-Reaktor-Infrarot- und -Mikrowellen-Spektroskopie: Ozonolyse von cis-Buten in Gasphase, Schema der Reaktionsprodukte

zung von thermischen und Ueberschall-Molekularstrahlen wurde später das wichtige Problem der Konformationen organischer Molekeln in neuer Weise angegangen, zum Beispiel mit einem vom Doktoranden P. Felder entworfenen und in unserer Werkstatt gebauten Ueberschall-Molekularstrahl-Generator, bestehend im wesentlichen aus einem ins HV austretenden Gasstrahl. Typische, damit durchführbare Experimente sind Einfangen unstabiler Konformationen und Kühlung der internen Rotation. Ueberschall-Molekularstrahlen sind ein Vehikel, mit dem man Molekeln bei tiefen Temperaturen kräftefrei studieren kann. Abschliessend seien neueste Experimente mit Diodenlaserspektroskopie genannt, mit denen wir zeigen konnten, dass matrixisolierte Molekeln mit sehr hoher Auflösung studiert werden können, vergleichbar mit der Gasphase. Die enorme Verfeinerung der Auflösung wird anhand der Messung der homogenen Linienbreite

durch sogenanntes hole-burnig dokumentiert.

2.2. Mikrowellenspektroskopie
Mikrowellenspektroskopie in der einfachsten Form ist Absorptionsspektroskopie, ergänzt um einige technische Hilfsmittel. Ein wesentliches Ziel seit längerer Zeit bildet die Erforschung von Struktur und Dynamik nichtstarrer Molekeln. Typisches Beispiel ist die vollständige Strukturermittlung von Brenztraubensäure (einfachste α -Ketosaure) – für die man sich mehrere Konformere denken kann – mittels einer grossen Anzahl von isotopsubstituierten Spezies. Bisher ist nur ein einziges Konformer gefunden worden, gekennzeichnet durch eine interne H-Brücke zwischen carboxylierischer OH- und α -Ketogruppe. Bei Studien der Ozonolyse von Aethylen in Gasphase mittels Kombination von linearem Reaktor mit dem Mikrowellenspektrometer konnte erstmals ein eindeutiger Nachweis für die

Bildung von Formanhydrid erbracht werden.

Als kompliziertestes nichtstarrs Molekel, welches in unserer Mikrowellengruppe bisher studiert wurde, sei Aethylenglykol, das ist der einfachste 1,2-Dialkohol, erwähnt. In *Abbildung 3* ist die elektronische Energie als Funktion der Torsionswinkel bei festem dihedralen Winkel (OCC, CCO) als Niveaulinienkarte aufgezeichnet, quantenmechanisch berechnet. Damit wird als stabilste Konformation eine durch H-Brücke zwischen dem einen lone pair des einen O-Atoms und der anderen Hydroxylgruppe stabilisierte Kernkonfiguration vorausgesagt, nur wenig stabiler als eine Konformation mit H-Brücke mit dem andern lone pair. In der Figur ist der Pfad minimaler Energie eingezeichnet; die einfachste Vorstellung des Innenlebens von Glykol, die man sich machen kann, ist eine konzentrierte Rotation der beiden OH-Gruppen längs diesem Pfad. Im äusserst komplizierten Mikrowellenspektrum der isotopen Modifikation (Od)₂ konnte der Doktorand E. Walder mit Hilfe von Mikrowellen-Mikrowellen Doppelresonanz-Experimenten die Zusammenhangsverhältnisse einer Anzahl von Mikrowellenübergängen aufklären und mit der Theorie der vorgeannten einfachsten internen Dynamik erklären.

Die Mikrowellengruppe hat seit Beginn ihrer Existenz nolens volens alle Spektrometer selbst gebaut und zahlreiche instrumentelle Entwicklungen realisiert, zum Beispiel Präzisions-Starkzellen, breitbandige Mikrowellen-Mikrowellen-Doppelresonanzspektrometer, Fourier-Spektrometer zur Erhöhung der Empfindlichkeit und kürzlich ein Ueberschall-Molekularstrahl-Mikrowellenspektrometer. Vor einigen Tagen ist mit dem letzteren erstmals ein erfolgreiches Experiment geglückt. *Abbildung 4* zeigt das erste überhaupt beobachtete Spektrum dieser Art, gemessen vom Doktoranden H. Zivy. Die Linienbreite des Signals ist etwa um den Faktor 30 kleiner als im konventionellen Spektrometer.

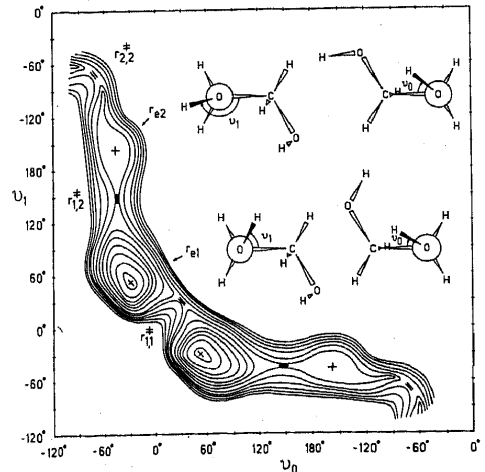


Fig. 3: Quantenchemisch berechnete Potentialfläche von Aethylenglykol als Funktion der OH-Torsionswinkel (dihedraler Winkel 60°)

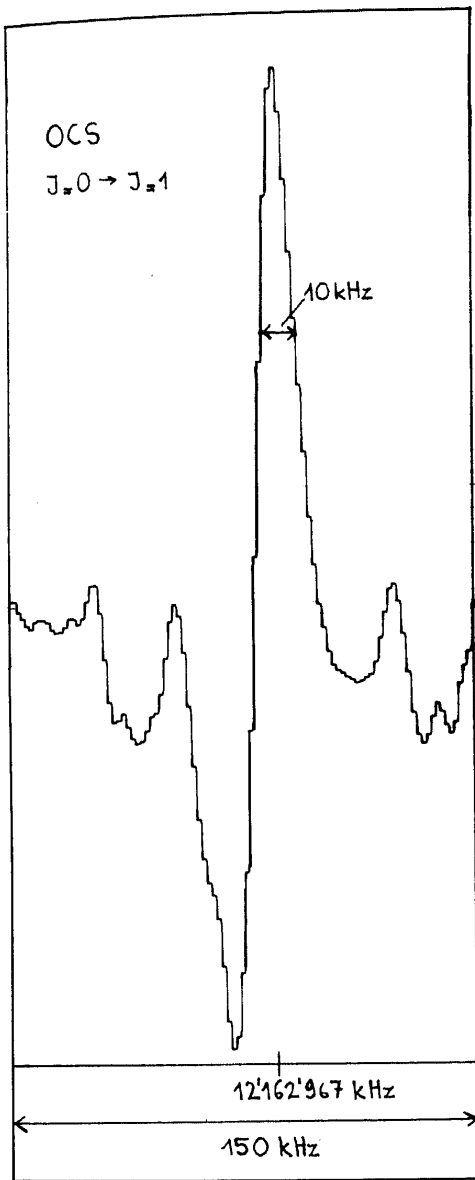


Fig. 4: Ueberschall-Molekularstrahl-Mikrowellenspektrum: Signal von COS, Machzahl ca. 10

2.3. Kernresonanz

Magnetische Kernresonanz ist heute bei weitem die wichtigste Methode zur Ermittlung der Konstellation organischer Verbindungen. Das in *Abbildung 1* skizzierte messtechnische Schema ist hier am weitesten perfektioniert worden.

Abbildung 5 repräsentiert die Wirkungsweise des ersten von uns gebauten Feldstabilisators als Darstellung des Korrekturstroms bewirkt durch zunehmenden Strassenbahnverkehr. Mit Hilfe eines «single probe»-Stabilisators konnte H. Primas erstmals ein hochaufgelöstes Protonenresonanzspektrum von 85 µg eines Steroids mit periodischer Anregung messen.

Wichtige Schritte in der Entwicklung waren stochastische statt monochromatische Anregung und Rekonstruktion der Spektren durch Anwendung der Quantenmechanik von Systemen mit stochastischen Feldern. Mit Rückkehr von R. Ernst aus den USA, wo er an der Entwicklung der Fourier-Transformspektroskopie wesentlich betei-

ligt war, wurden kompliziertere Pulsanregungsschemata realisiert und frappante Fortschritte beziehungsweise Interpretation und Diskrimination erzielt. Viele Beispiele belegen dies. Das konventionelle Spektrum einer Mischung von vier Heterozyklen ist kaum entwirrbar; im 2D-Spektrum (2-dimensionales Fourier-Spektrum) derselben Mischung wird die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Molekelsorten durch eine zweidimensionale Aufgliederung direkt offensichtlich gemacht. Analog können mittels komplizierter Pulssequenzen ¹³C-Spektren in 2D-Version verhältnismässig direkt analysiert werden, so etwa durch Zuordnung von ¹³C-Signalen zu den drei Typen von C-Atomen in n-Hexan.

2D-Spektroskopie erlaubt auch die Untersuchung der Kinetik chemischer Umwandlungsreaktionen, wie dies am Beispiel von Bulvalen illustriert wurde. Dieses Molekel besitzt eine grosse Anzahl isometrischer Kernkonfigurationen, die alle vier Typen von C-Atomen aufweisen und sich bei höherer Temperatur nach verschiedenen Schemata ineinander umwandeln können.

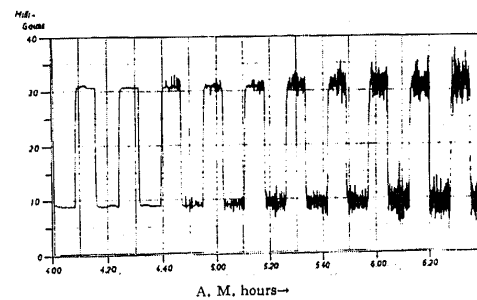


Fig. 5: Feldstabilisator des ersten Hochauflösungs-Protonenresonanzspektrometers: Korrekturstrom; ab ca. 05.00 morgens sind deutlich die durch die in Betrieb gehenden Züge des Zürcher Strassenbahnnetzes verursachten Magnetfeldstörungen erkennbar (ca. 1955)

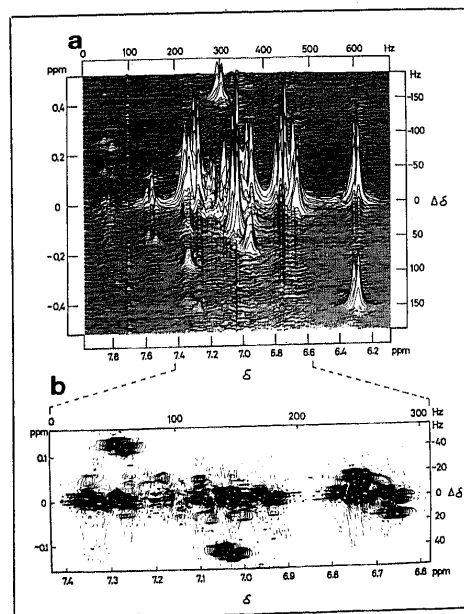


Fig. 6: 2D-PMR-Spektrum von Basic Pancreatic Trypsin Inhibitor (Zusammenarbeit mit Prof. Wüthrich)

Das 2D-Spektrum als Temperaturfunktion gemessen erlaubt, wesentliche topologische Züge dieser Umwandlungskinetik festzulegen.

Abbildung 6 zeigt die enorme Steigerung der Diskriminierungskraft durch 2D-Spektroskopie am Beispiel des pankreatischen Trypsininhibitors (BPTI), in welchem das komplexe Protonenresonanzspektrum in 2D-Darstellung zur Identifizierung der Aminosäuren verwendet werden kann. Dieses Beispiel stammt aus der Zusammenarbeit der Kernresonanzgruppe mit Professor Wüthrich vom Institut für Molekularbiologie.

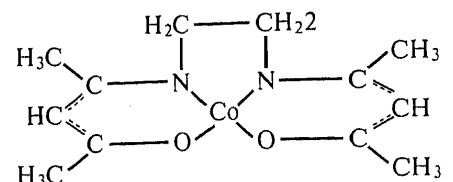
2.4. ESR-Forschungsgruppe

Elektronspinresonanz, 1945 von Zavoisky entdeckt, beruht analog zu Kernspinresonanz auf dem magnetischen Moment des Elektrons; in äusseren Feldern von einigen kGauss liegen die Uebergangsfrequenzen im Mikrowellengebiet.

Aehnlich wie die Mikrowellen-Gruppe hat diese Forschungsgruppe eine gewisse Tradition in der Entwicklung leistungsfähiger Elektronspinresonanzspektrometer bewiesen; zum Beispiel entstanden ein für die damalige Zeit hochempfindliches Ueberlagerungsspektrometer im 1 cm Band und später ein Elektron-Kern-Doppel- und Elektron-Kern-Kern-Tripelresonanz-Spektrometer.

Abbildung 7 zeigt das erste (in der Schweiz gebaute und betriebene) ENDOR-Spektrometer. Typische Forschungen mit dieser Instrumentierung waren frühere Studien der Hochtemperaturchemie von Saphir, dotiert mit Ionen der Eisenmetallreihe. In Luft oder O₂-Atmosphäre oberhalb 1100°C werden manche dieser Kristalle farblos, Reduktion der oxidierten Kristalle mit H₂ zwischen 1100° und 1300°C bringt die Farbe wieder zurück. Beim Co-dotierten Saphir sind im grünen (reduzierten) Zustand schon früh mehrere ESR-Spektren beobachtet worden, deren Zustandekommen mit verschiedenen Modellen erklärt wurde. Zunächst konnte gezeigt werden, dass in grünem Zustand der Kristall neben CO⁺² auch H⁺ enthält. Dann fanden wir ein sehr schwaches Spektrum, welches die trigonale Symmetrie des Kristalls verletzte, neben den altbekannteren axial symmetrischen ESR-Spektren. Schliesslich konnte direkt mittels ENDOR bewiesen werden, dass der grüne Zustand den Defekt CO⁺², H⁺: α-Al₂O₃ enthält und zuverlässige Information über die Lage der Protonen relativ zu CO⁺² erhalten werden kann.

Als modernes typisches Beispiel kann Co-Acacen genannt werden:



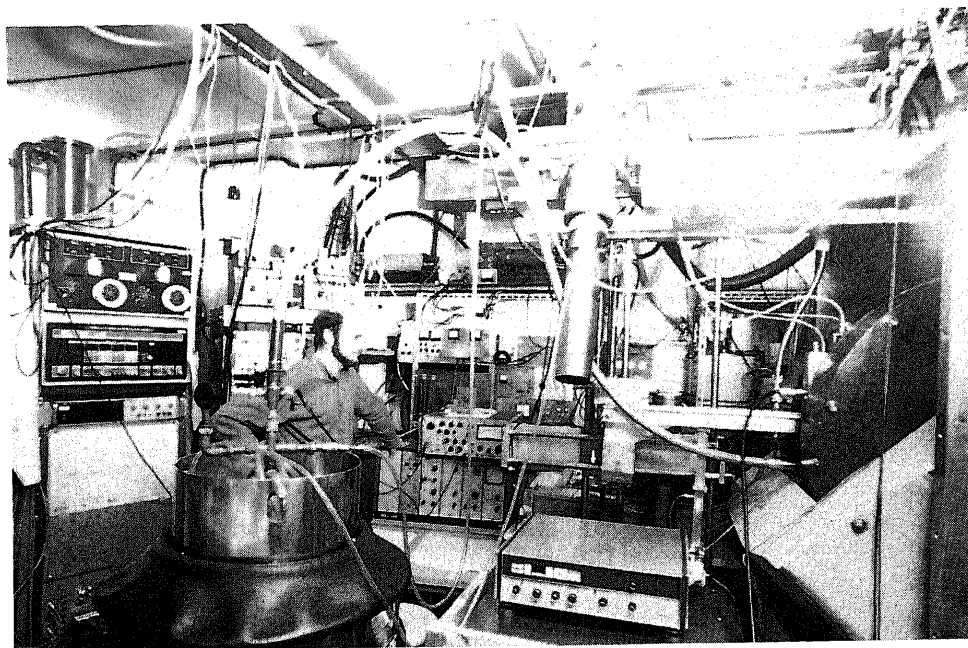


Fig. 7: Erstes ENDOR-(Elektronspin-Kernspin-Doppelresonanz)-Spektrometer (Bau anfangs der siebziger Jahre) computerkontrolliert

Aus der Anisotropie der ENDOR-Spektren liess sich eine ziemlich komplette Information über die magnetische Wechselwirkungen und über die Geometrie der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke ableiten, letzteres in guter Übereinstimmung mit der X-Ray-Analyse des Kristalls. Eine Anwendung hievon auf längere Sicht bildet die Untersuchung der ESR-ENDOR-Spektren von B_{12} und $\text{B}_{12}\text{-O}_2$, substituiert in B_{12} -Einkristallen; in Vitamin B_{12} sind die chemischen Bindungsver-

hältnisse in den inneren Koordinationsphären nur fragmentarisch bekannt. Ein wesentlicher Anteil der Forschung richtete sich auf Probleme der Dynamik halbstarrer Radikale, auf ESR-Spektroskopie von Radikalen mit modulierter UV-Anregung und von matrixisolierten Radikalen. Als Beispiel hierzu nennen wir den direkten Nachweis von Radikalen in der Ozonolyse von Olefinen durch den Doktoranden Rakoski. Mit einem Matrix-ESR-Spektrometer konnte er die Bildung von $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{HO}_2\text{-}$ und $\text{RO}_2\text{-}$ Radikalen beweisen, für die beiden letzteren mittels der ^{17}O -Hyperfeinstruktur.

Abschliessend sollten ganz neue Experimente erwähnt werden, die auf die Vereinfachung der ENDOR-Spektren von metallorganischen Komplexen mit sehr komplexer Hyperfeinstruktur zielen, zum Beispiel die von Dr. A. Schweiger realisierte Idee des ENDOR mit zirkularpolarisiertem Feld. Die grosse Vereinfachung und Verbesserung der Uebersicht zeigt *Abbildung 8* mit dem ENDOR Spektrum eines Cu(II) -Komplexes mit vier N-Kernen als Liganden in erster Koordinationsphase.

2.5. Photophysikalische Chemie

Im Gegensatz zur Forschung der bisher skizzierten Gruppen konzentrierten sich die Arbeiten dieser Gruppe von Anfang an auf die Untersuchung elektronisch angeregter Zustände.

Lichtabsorption erzeugt im einfachsten Fall angeregte Singlets, die entweder durch Lichtemission (Lumineszenz) in tiefer liegende Singletzustände oder durch thermische Uebergänge in tiefere Singlets oder Triplets übergehen können. In den früheren Phasen wurden Experimente nach dem

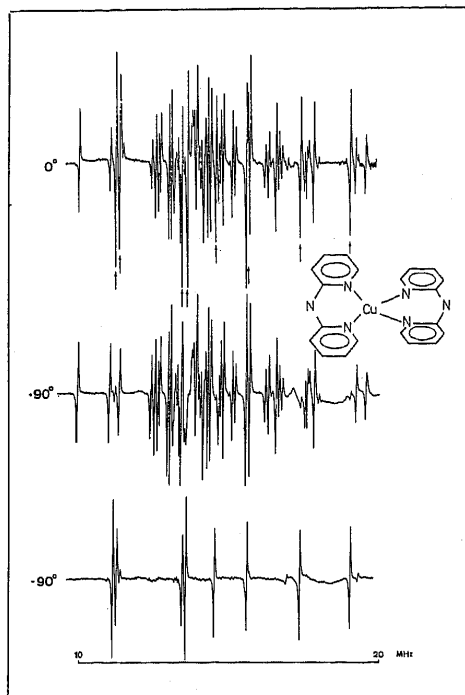


Fig. 8: Vereinfachung der Hyperfeinstruktur mittels ENDOR mit zirkularpolarisiertem Radiofrequenzfeld: Effekt der mit der lokalen Larmorpräzession gleichsinnigen (entgegengesetzten) Rotation des RF-Feldes

klassischen Prinzip der Blitzlicht-Photolyse Einzelpuls-Anregung durchgeführt. Als typische Arbeit aus der Anfangszeit kann eine Untersuchung der Braunfärbung von synthetischen Saphirfenstern genannt werden, welche bei UV-Bestrahlung auftrat. Es zeigte sich, dass Pulsanregung Phosphoreszenz erzeugte, die sich in ein einfaches Zerfallsschema einordnen liess und partiell als Grundlage für die Synthese von Saphir diente, welcher von UV nicht mehr gebräunt wurde. Die Bräunung erwies sich als störend etwa bei teuren kratzfesten Damenarmbanduhrgläsern und besonders im Zusammenhang mit dem Ausfall des Satelliten Telstar II, der mit Saphirfenstern aus der Schweiz ausgerüstet war. Analoge Beispiele bildeten die photographische Registrierung des zeitlichen Zerfalls von Tripletzuständen anhand des Triplet-Triplet-Absorptionspektrums von Aromaten.

In die spätere Entwicklung wurde vor allem die Lasertechnologie einbezogen, weil die ungewöhnlichen optischen Eigenschaften der Laser neue oder verbesserte Experimente mit höherer spektraler oder zeitlicher Auflösung erlauben. Die heute benutzten Lumineszenzspektrometer haben schematisch den in *Abbildung 9* folgenden Aufbau. Als typisches, in neuerer Zeit studiertes Problem kann die Untersuchung der Lumineszenz von Stilben genannt werden. Wichtigster Aspekt des Problems ist die Abhängigkeit der elektronischen Energie vom in-

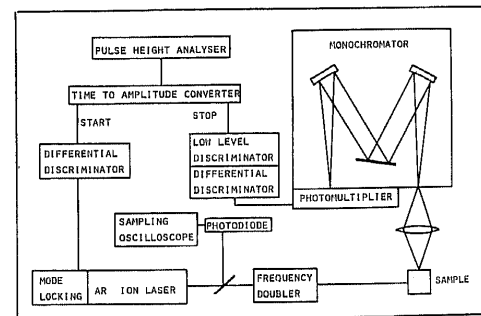


Fig. 9: Lumineszenzspektrometer mit Laserpulsanregung

ternen Rotationswinkel. Zur Verbesserung der Information wird in diesem Fall repetitive Pulsanregung angewandt und die Response im Zeitbereich als Funktion der Temperatur untersucht. Die Zerfallszeiten liegen im Bereich von 1 ns (10^{-9} Sekunden), die typische heutige Zeitauflösung.

2.6. Theoretische Chemie

Als jüngste Forschungsgruppe habe ich theoretische Chemie zu nennen. Im Laboratorium für Physikalische Chemie an der ETHZ wurden theoretische Aspekte seit jeher intensiv bearbeitet. Ein Experimentator kann heutzutage nur erfolgreich sein, wenn er die Hilfsmittel der theoretischen Chemie beherrscht. Beispielsweise gehört heute die Anwendung quantenmechanischer Metho-

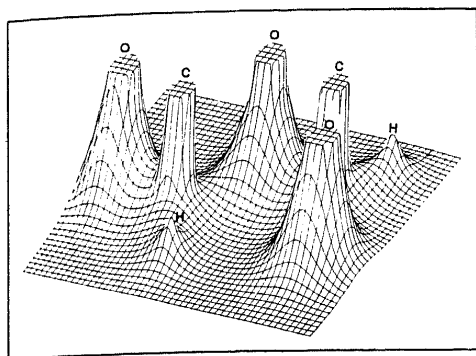


Fig. 10: Elektronendichte in Molekeln: Ameisensäure-Anhydrid

den auf spektroskopische und molekular-dynamische Probleme zum selbstverständlichen Rüstzeug eines experimentellen Physikochemikers.

Viele Probleme der Theorie kleiner molekularer Systeme sind heute grundsätzlich gelöst und stehen dank dem Einsatz moderner Grosscomputer dem praktischen Chemiker und dem Spektroskopiker routinemässig zur Verfügung. Tatsächlich benützen nahezu alle Forschungsgruppen in Zusammenarbeit mit PD Dr. Ha systematisch numerische Quantenchemie als Basis für elektronische Probleme und Probleme der Dynamik der Kernbewegung von Molekeln. Als bereits erwähntes Beispiel nennen wir Glykol (Abb. 3), ferner sei das in Abbildung 10 gezeigte Beispiel angeführt. Im ersteren sind Niveaulinien der Elektronendichte der Ameisensäuremolekeln wiedergegeben; diese Untersuchung diente unter anderem zur Abklärung der Frage, ob der an sich mögliche Austauschprozess des Protons zwischen den Sauerstoffatomen in der Carboxylgruppe eine nachweisbare Rolle in der Kernbewegungsdynamik spielt.

Bei etwas grösseren Systemen verstehen und beherrschen wir viele Dinge, allerdings meist nur aufgrund von Ingenieurtheorien und nicht auf der Basis der fundamentalen Gesetze der Quantenmechanik. Aus diesem Grunde widmet sich seit etwa zehn Jahren unsere Forschungsgruppe «Theoretische Chemie» Grundlagenproblemen, die bei der Anwendung fundamentaler physikalischer Theorien auf grosse molekulare Systeme entstehen. Bei komplexen molekularen Systemen treten grundsätzlich neue Probleme auf. Diese stehen im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die der heutigen Quantenchemie zugrundeliegende Quantenmechanik der Pionierzeit (1925 bis 1935) prinzipiell nicht in der Lage ist, klassische Systeme zu beschreiben. Andererseits zeigt die empirische Chemie, dass ein sozusagen lückenloser Uebergang von Atomen und kleinen Molekülen über grosse molekulare Systeme zu den eigentlich makroskopischen Systemen besteht. Bei diesem Uebergang treten sukzessive neue klassische Eigenschaften auf (wie Tertiarstruktur, räumliche Lokalisierung, Temperatur), wel-

che ingenieurmässig ad hoc beschrieben werden, aber tatsächlich ausserhalb des theoretischen Rahmens der Pionierquantenmechanik liegen.

Auf der Grundlage der modernen algebraischen Quantenmechanik und der Quantenlogik hat daher die Arbeitsgruppe «Theoretische Chemie» eine einheitliche Theorie chemischer Phänomene entwickelt (die sogenannte «Theorie der dynamischen W^* -Systeme», eine Art verallgemeinerter Quantenmechanik), welche alle bekannten chemisch relevanten Theorien (wie etwa die Newtonsche Punktmechanik, die Pionierquantenmechanik, die phänomenologische Thermodynamik) als Spezialfälle enthält. Im Rahmen dieser Theorie ist es erstmals möglich, den Uebergang der mikroskopischen zur makroskopischen Materie begrifflich einfach und mathematisch streng zu diskutieren. Eine solche Verallgemeinerung der Quantenmechanik ist speziell für die Chemie wichtig, da chemische Systeme aus der Perspektive des Theoretikers dadurch charakterisiert sind, dass sie gleichzeitig sowohl typisch quantenmechanische als auch typisch klassische Eigenschaften haben. Erfolgreich angewandt wurde diese verallgemeinerte Mechanik für die Erklärung klassischer Observablen in Molekülen (Beispiel: Chiralität, in thermodynamischen Systemen (Beispiel: Temperatur und chemisches Potential) und in der chemischen Kinetik. Im Arbeitsprogramm der Zukunft sind die Verallgemeinerung der Thermodynamik und die Theorie irreversibler Phänomene enthalten.

3. Abschliessende Anmerkungen

Mit Sicht auf die voranstehend skizzierte Entwicklung ist zweifellos angebracht, einige Feststellungen über unser Verhältnis zu unserer Schulbehörde und der Industrie zu machen.

Es ist selbstverständlich, dass die Physikalische Chemie ETHZ sich nicht praktisch von Null aus auf den heutigen Stand hätte bringen lassen, wenn nicht die Schulleitung unsere Anstrengungen intensiv unterstützt hätte, beginnend beim Schulratspräsidenten Rohn, insbesondere dann Professor Pallmann, bis zur heutigen ETH-Leitung mit Professor Ursprung an der Spitze. Ein nicht unwichtiger Aspekt dabei war der ausserordentlich (fast lächerlich) kleine, aber direkte und effiziente Verwaltungsapparat, welcher administrative Arbeiten auf ein Minimum reduzierte. Am direktesten kommt dies im Spruch eines unserer organischen Kollegen zum Ausdruck: «Die ETHZ mag nicht die beste Schule ihrer Art auf der Erde sein, aber sie lässt jenen Leuten, die arbeiten wollen, alle Möglichkeiten.» Auch unser Verhältnis zur Schweizer Industrie liess praktisch nichts zu wünschen übrig. Vor allem die Basler Industrie leistete uns viel

Beihilfe, und zwar, dies sei ausdrücklich festgestellt, ohne irgendwelche Forschungsrichtungen oder Resultate zu verlangen. Was sie (unausgesprochen) erwartete und noch erwartet ist erstklassige Ausbildung junger Chemiker, Naturwissenschaftler und Ingenieure. Daneben ist uns auch häufig die Maschinen- und Elektroindustrie, zum Beispiel mit der präzisen Bearbeitung von Werkstücken aller Art, beige-sprungen. Es ist oft vorgekommen, dass für uns kostspielige Werkzeugmaschinen freigegeben wurden und dank dem Können der Ingenieure und Mechaniker schwierige Probleme rasch gelöst werden konnten. In kaum einem andern Land wäre meines Wissens so etwas möglich.

Zum Schluss mag gestattet sein, einige Bemerkungen zur zukünftigen Entwicklung zu machen. Es ist klar, dass für diese nach wie vor das Leistungsprinzip, das heisst für die kommende physikalische Chemie, gelten muss

- schneller, das heisst Steigerung der Zeitauflösung
- genauer, d. h. Steigerung der Messgenauigkeit
- empfindlicher, d. h. Steigerung der Empfindlichkeit

in Analogie zum altbekannten Spruch. Nur dadurch können auf die Dauer die erheblichen Leistungen des Schweizer Bürgers für den Betrieb unseres Instituts gerechtfertigt werden, welches auch immer die kommenden Forschungsrichtungen sein mögen. Inbezug auf die letzteren besteht heute grundsätzlich nahezu dieselbe Unsicherheit wie vor 30 Jahren. Welche Entscheide immer für neue Forschungsrichtungen fallen mögen, wichtig ist und bleibt, dass sie gegebenenfalls kräftig in die Tat umgesetzt werden. ETHZ und Industrie bilden weiterhin ein vielleicht einzigartig günstiges Umfeld.

Persönlich möchte ich die Hoffnung aussprechen, dass unser Institut vermehrt dazu beitragen wird, den erbarmungslosen Krieg gegen unsere Umwelt, der seit Anfang der 60er Jahre unter dem Eindruck des unbegrenzt Machbaren in Gang kam, in einen langfristig geplanten konstruktiven Frieden umzuwandeln. Wie kaum eine andere der Grundlagenwissenschaften ist die physikalische Chemie in der Lage und verpflichtet, in dem schicksalhaften Dreieck Energie-Rohstoffe-Umwelt eine verbindende und aufbauende Rolle zu spielen. Vielleicht ist diese verantwortungsvolle Aufgabe geeignet, die heutige, der Chemie gegenüber äusserst kritische Jugend zu begeistern und Kritik, Tat- und Entschlusskraft in ein für die Lösung der enorm komplexen, grossen Probleme konstruktives Gleichgewicht zu bringen. ■