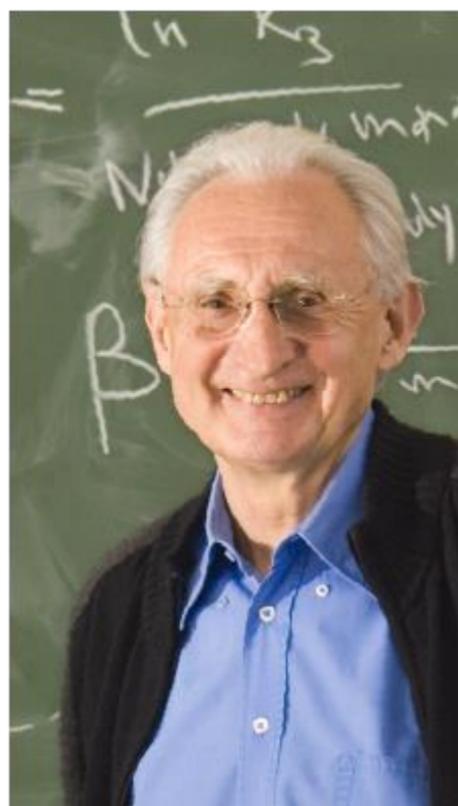


Jürgen Wolfrum



# Jürgen Wolfrum

Jürgen Wolfrum wurde 1939 in Jena (Thüringen) geboren. Nach dem Abitur wurde ihm aus politischen Gründen die Zulassung zum Physikstudium verwehrt, so dass er zunächst als Hilfslaborant am Institut für Wärmetechnik und Automatisierung in Jena tätig war. Nach Übersiedlung nach Göttingen und Anerkennungsprüfung für das Abitur in der DDR studierte er in Göttingen und Hamburg Physik und schloss das Studium 1965 mit einer Diplomarbeit über elektrisch erzeugte Stoßwellen ab. Nach seiner Promotion 1968 in physikalischer Chemie forschte er zunächst an der Universität Bochum und anschließend am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen in der Abteilung Reaktionskinetik. Nach einem Postdoc Aufenthalt 1974 an der UC Berkeley habilitierte er sich 1975 in der Physikalischen Chemie und war 1978 Mitbegründer des SFB 93 "Photochemie mit Lasern" an der Universität Göttingen. Einen Ruf an die Universität Bielefeld lehnte er ab. 1982 wurde er auf den Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Heidelberg berufen. 1984 gründete er mit Kollegen aus Heidelberg, Karlsruhe und Stuttgart die Arbeitsgemeinschaft "TECFLAM – Mathematische Modellierung und Lasermeßtechnik von Verbrennungsvorgängen". 1987 war er Mitbegründer des Interdisziplinären Zentrums für wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg. Ab 1990 war er Vorsitzender des Beirates des Farkas Center of Light-Induced Processes an der Hebrew University of Jerusalem (Israel), ab 1992 Auswärtiges Mitglied des Max-Planck-Instituts für Biophysikalische Chemie in Göttingen, und ab 1997 Vorsitzender des Beirates des Instituts für Molekulare Biotechnologie IMB (Jena). 1999 Gastprofessor an der UC Berkeley (Russell Severance Springer Professorship). 2000 wurde er Mitglied des Hochschulrates der Universität Heidelberg. Ab 2001 Mitglied des International Space Station (ISS) Review Panel sowie des Beirates des Forschungszentrums Karlsruhe und

Gutachter der Helmholtz Gesellschaft. 2005 Gründungsdirektor von BIOQUANT – ein neues Forschungsnetzwerk der Universität Heidelberg.

Für seine wissenschaftlichen Arbeiten erhielt Jürgen Wolfrum zahlreiche Preise: Nernst-Haber-Bodenstein-Preis der Deutschen Bunsengesellschaft (1978), Philip-Morris-Forschungspreis (1987), Max-Planck-Forschungspreis gemeinsam mit G. C. Schatz (1993), Hoyt C. Hottel Lecture Award (1998), Karl Heinz Beckurts-Preis für die Entwicklung von neuen Meßverfahren mit Hilfe der Lasertechnologie (1998), BMW Scientific Award zusammen mit Dr. Christof Schulz (1999), Polanyi Medal der Royal Society of Chemistry, London (2000), Bunsen-Denkmünze der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie (2003), Bernard Lewis Goldmedal, Peking (2010), Dr.-Ing. E.h. Universität Duisburg-Essen (2014). Jürgen Wolfrum ist Mitglied der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, der New York Academy of Sciences, der National Academy of Sciences India und der Deutschen Akademie für Technikwissenschaften acatech.

*Jürgen Wolfrum*

## **Das Feuer im Laserlicht: Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen**

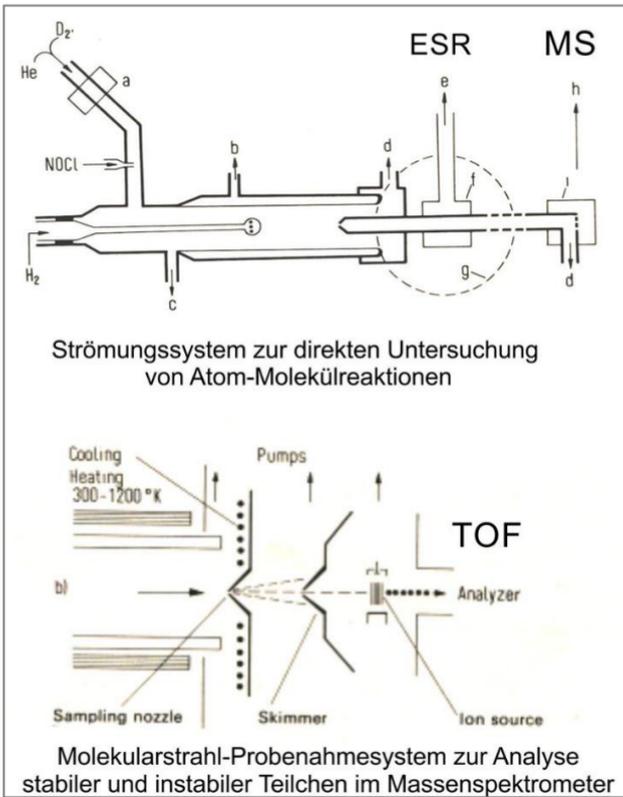
Es ist mir eine große Freude und Ehre als Physikochemiker im Kreis der Heidelberger Physiker etwas über mein Leben und meine Arbeit berichten zu dürfen. Ich wurde am 23. September 1939 in Jena (Thüringen) geboren. Mein Vater hatte an der Friedrich-Schiller-Universität eine Professur für Pädagogik. Gleichzeitig war er als Schüler von Peter Petersen Leiter der sogenannten "Jena-Planschule", die ich bis zu deren politisch bedingten Auflösung als Schüler besuchte. Diese Experimentalschule der Universität folgte dem von Peter Petersen entwickelten reformpädagogischen Konzept, welches dem einzelnen Schüler große Freiheiten und Entwicklungsmöglichkeiten eröffnet. So musste man als Schüler der 3. Klasse einem Patenschüler in der ersten Klasse Lesen und Schreiben beibringen, in dem man eine individuelle Lesefibel erstellte und die Fortschritte des Zöglings genau beobachtete und dokumentierte, wobei man selbst die eigenen Fähigkeiten verbesserte. Man konnte Dinge für die man sich stark interessierte intensiv weiterverfolgen. So gelang es mir, in der 4. Klasse den Rechenstoff bis zur 8. Klasse durchzuarbeiten und dann im Kurs für Geometrie die Grenzen meiner damaligen Fähigkeiten auszuloten. Der Wechsel in das doktrinäre Schulsystem der DDR war für mich ein echter Schock, der in der 10. Klasse durch das Auftreten des neuen Physiklehrers Dr. Erich Hasenöhrle endlich gemildert wurde. So faszinierte mich seine Aussage: "Jungs, heute machen wir Quantenmechanik, die kann man nicht verstehen, aber daran kann man sich gewöhnen". Sein Onkel war der berühmte Friedrich Hasenöhrle (1874–1915), der Lehrer von Erwin Schrödinger. Neben

den spannenden Fragen der Physik war für mich und manchen Klassenkameraden auch die Tatsache, dass die SED viele Dinge des täglichen Lebens bestimmen und ändern konnte nicht jedoch die physikalischen Gesetze, eine gewisse innere Beruhigung. Allerdings gefolgt von der Enttäuschung, dass mein Antrag, als Student der Physik an der Universität Jena zu beginnen abgelehnt wurde mit dem Hinweis, dass ich mich als engagierter Bürger des Staates für 3 Jahre in der sozialistischen Produktion bewähren könne und danach einen neuen Antrag stellen. Durch Fürsprache meines Vaters erhielt ich dann im Institut für Wärmetechnik und Automatisierung in Jena Burgau eine Stelle als Hilfslaborant. Meine Aufgabe war die Automatisierung der Zementmühle in Jena Göschwitz. Hier sollte ein elektronisches Gerät zur Füllstandskontrolle entwickelt werden. Der Füllstand in solchen Kugelmühlen lässt sich aus dem akustischen Frequenzspektrum ermitteln. Die hierfür eingesetzten Zementmüller wurden im Rahmen ihrer Berufsausübung meist taub aufgrund der extrem hohen Schallpegel beim Betrieb der Mühlen. Als Radiobastler besorgte ich mir eine Schaltung zur elektronischen Frequenzanalyse der akustischen Signale, die ich mit Hilfe eines Tonbandgerätes in der Zementmühle aufnahm. Durch Vermittlung von Prof. Dr. Harald Costa, einem bekannten Regelungstechniker und Leiter des Instituts, konnte ich bereits 1957 an Transistoren und andere Halbleiterkomponenten der Fa. Philips kommen, so dass mir die Realisierung eines kompakten, temperaturstabilen und staubdicht eingeschweißten Halbleitergerätes gelang. Dies erregte Aufsehen im Institut, so dass kurz danach eine Delegation aus der Sowjetunion erschien und dem Institut den Auftrag zur Automatisierung der sowjetischen Zementwerke erteilte. Nach diesem Erfolg bekam ich weitere Aufträge im Bereich der Glasindustrie. Besonders interessant war die Bitte des Parteileiters des Instituts, seinen Fernseher etwas zu modifizieren, d.h. von der extrem schmalbandigen Richtantenne mit der man in Jena nur den DDR-Fernsehsender Inselsberg empfangen konnte durch Umstellung des koaxialen Antenneneingangs auf ein Breitbandkabel und

Herstellen einer Dipolantenne mit der Wellenlänge des Senders Ochsenkopf einen Empfang des Bayerischen Fernsehens möglich zu machen. Nachdem ich ein Gespräch mit den Anwerbern für die Nationale Volksarmee (NVA) hatte, die mir in Aussicht stellten, nach 3 Jahren Dienst für den Frieden an der Waffe eine bessere Chance auf Zulassung für ein Physikstudium zu haben, entschloss ich mich, beim Parteileiter Einsicht in meine Kaderakte zu beantragen. Er meinte dies sei nicht erlaubt, darauf entgegnete ich, es sei auch nicht erlaubt die Fernsehantenne zu modifizieren. In seinem Büro las er mir einige Sätze aus meiner Kaderakte vor. Nach dem Satz "Wolfrum ist das Zentrum der Konterrevolution, man kann ihm aber nichts nachweisen" meinte er: "Mit einer derartigen Beurteilung hätte ich selbst bei hervorragenden Leistungen keinerlei Chancen in der DDR, gehen sie in den Westen". Das tat ich dann auch, wie auch der Rest unserer Familie, da mein Vater auch aus politischen Gründen Vorlesungsverbot an der Universität Jena erhielt. Der damals noch mögliche Wechsel an eine westdeutsche Universität erlaubte ihm, eine Stelle an der Universität Göttingen anzutreten. Der Nachteil war, dass ich 1958 wieder zur Schule gehen musste. Diesmal in das Felix Klein Gymnasium in Göttingen, um eine Anerkennung für das Abitur der DDR zu bekommen. Dabei ergab sich die Möglichkeit durch eine Anerkennungsprüfung im Ministerium in Hannover bereits im WS 1958/59 mit dem Studium der Physik in Göttingen zu beginnen. Insbesondere der marginale Lateinunterricht der DDR bereitete mir Sorgen, so dass ich Caesars "Gallischen Krieg" in Deutsch mehr oder minder auswendig lernte, um die entsprechende Übersetzung aus dem Latein zu bewerkstelligen. Etwas fassungslos betrachtete ich dann einen Brief aus Hannover, in dem mir mitgeteilt wurde, dass ich leider die Prüfung nicht bestanden habe. Das konnte ich mir eigentlich nicht vorstellen und nach erneuter Nachfrage stellte sich heraus, dass meine Ergebnisse mit einem anderen Kandidaten verwechselt worden waren. Nach diesem langen Anlauf konnte ich dann endlich mein Physikstudium in Göttingen beginnen. Bei der Suche nach einer Diplomarbeit stand insbesondere das 2. Physi-

kalische Institut mit kernphysikalischen Themen von Professor Arnold Flammersfeld im Zentrum des Interesses. Allerdings bot die langweilige Vorlesung von Flammersfeld und das Bonmot unter den Studenten "Was ist der Unterschied zwischen einem Zyklotron und einem Opel Kapitän" (diesen PKW benutze Professor Flammersfeld). Antwort: "Es gibt keinen Unterschied, denn beide dienen der Beschleunigung kleinster physikalischer Größen" kaum Anreiz zur Arbeit in diesem Institut. Vorlesung und Atmosphäre des Instituts für Angewandte Physik mit Professor Erwin Meier als Direktor fand ich viel interessanter. Hier waren wir als Studenten oft Testpublikum zur Untersuchung von Konzertsaalakustik. Dort wurden Antisonarbeschichtungen zur Tarnung von U-Booten entwickelt und Schwingungsphysik in einem sehr breiten Rahmen betrieben. Insbesondere stand dort einer der erste Laser in Göttingen. Meine Diplomarbeit beschäftigte sich dann mit elektrodynamisch erzeugten Stoßwellen bis zur Machzahl 100. Dies war interessant für die Kommunikation beim Wiedereintritt von Satelliten in die Erdatmosphäre, aber auch im Zusammenhang mit Experimenten zur kontrollierten Kernfusion. Das Angebot von Erwin Meyer, auf dem Gebiet der Kernfusion weiterzuarbeiten lehnte ich ab. Das Ziel schien mir in weiter Ferne zu liegen und auch heute ist der Abstand zur praktischen Nutzung der Kernfusion immer noch 50 Jahre. Realistischer erschien mir ein anderen Bereich der Energieforschung: Das Feuer. Ich wechselte dazu in das Göttinger Institut für Physikalische Chemie unter Wilhelm Jost und Heinz Georg Wagner. Wilhelm Jost hatte bereits in den 30er Jahren ein sehr bekanntes Lehrbuch über Verbrennungsprozesse verfasst und das Göttinger Institut war weltweit führend auf diesem Gebiet. Ich interessierte mich für eine möglichst vollständige Beschreibung der Verbrennungsprozesse mit Hilfe der darin ablaufenden chemischen Elementarreaktionen und erkannte bald, dass es hierfür nur sehr wenige quantitative Daten gab. Solche Daten wie die Reaktionen chemisch instabiler Teilchen insbesondere von Atomen und freien Radikalen konnte man in einer erstmals 1924 von Bonhoeffer und Wood beschriebenen

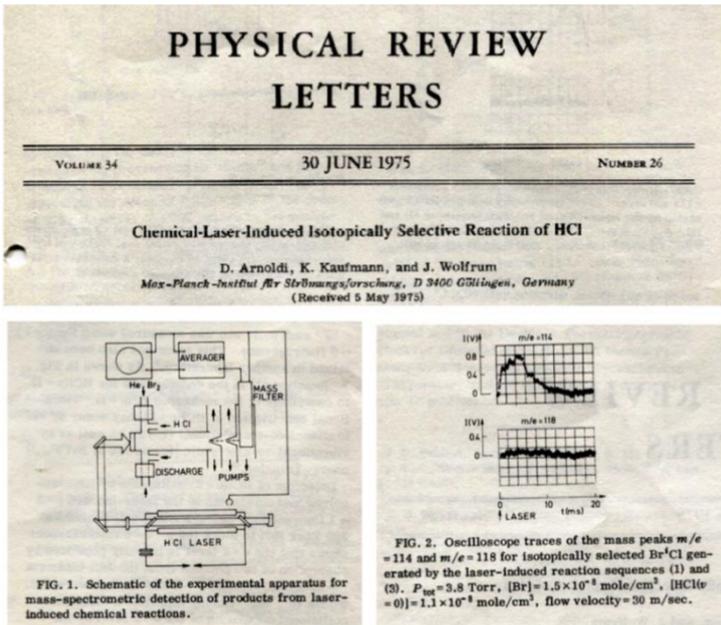
Strömungsanordnung gewinnen. Hier werden freie Atome und Radikale in einer Gasströmung mit Hilfe einer elektrischen Entladung erzeugt und ihre Reaktionszeit durch variable Zugabe des Reaktanten in der Strömung variiert. Zur Analyse des Reaktionsablaufs und der entstehenden Produkte benutzte ich einmal ein Elektronenspinspektrometer (ESR) kombiniert mit einem Atlas-Massenspektrometer (MS). Daneben konstruierte ich ein Molekularstrahlprobennahmesystem für ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF). Nach meiner Promotion wurden diese Messanordnungen (siehe Abb. 1). noch in weiteren Diplom- und Promotionsarbeiten eingesetzt, um Daten für die zahlreichen Elementarreaktionen in Verbrennungsprozessen zu erhalten. Hierdurch ergab sich auch eine interessante Zusammenarbeit mit Jürgen Warnatz, der weltweite Pionierarbeit leistete indem er erstmals kinetische Gesamtsysteme für die Verbrennungsprozesse aufstellte. Selbst bei der Verbrennung des einfachsten Kohlenwasserstoffs Methan ( $\text{CH}_4$ ) spielen über 400 Elementarschritte eine Rolle. Neben dem Reaktionsweg über Methylradikale ( $\text{CH}_3$ ), Formaldehyd, Kohlenmonoxid und schließlich Kohlendioxid können  $\text{CH}_3$ -Radikale auch zum Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe dienen und so zahlreiche weitere Reaktionsschritte bis hin zur Erzeugung aromatischerer Verbindungen und Rußteilchen induzieren. Gemeinsam mit Jürgen Warnatz und anderen Kollegen waren wir dann als wissenschaftlicher Assistent beteiligt am Aufbau des Lehrstuhls für Physikalische Chemie (Prof. Dr. Dres. h.c. Heinz Georg Wagner) an der neu gegründeten Ruhruniversität Bochum. In diese Zeit fiel auch die Umstrukturierung des Max-Planck-Instituts für Strömungsforschung in Göttingen. Herr Wagner bot mir an, als wissenschaftlicher Mitarbeiter die neue Abteilung Reaktionskinetik mit aufzubauen. Dies eröffnete mir sehr gute experimentelle Möglichkeiten für mein neues Arbeitsthema "Einfluss von Schwingungsanregung auf die mikroskopische Kinetik von elementaren Gasreaktionen".



**Abb. 1.** Molekularstrahlprobennahmesystem für ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF).

George Pimentel hatte in Berkeley den ersten chemischen Laser über die stimulierte Emission schwingungsangeregter HCl-Moleküle realisiert und ich hatte Gelegenheit, als Postdoc in die Arbeitsgruppe von C. B. Moore in Berkeley zu wechseln. Zurückgekehrt nach Göttingen kombinierte ich den chemischen Laser von George Pimentel mit meiner Strömungsanordnung und Molekularstrahlprobenahme für die Massenspektrometrie. Damit gelang mir die Untersuchung verschiedener Reaktionen schwingungsangeregter

Moleküle. Eifriger Leser meiner Veröffentlichungen auf diesem Gebiet war Angela Merkel, die mir bei einem persönlichen Gespräch in Heidelberg sagte: "Jetzt weiß ich wenigstens einmal, wie Sie aussehen, denn ich habe immer so gerne aus ihren Arbeiten für meine Doktorarbeit zitiert". Besonders spannend war damals, ob es gelingt, mit Hilfe der Laserchemie eine selektive Steuerung des Reaktionsweges zu erreichen.



**Abb. 2.** Laserinduzierte isotopenselektive Gasreaktion.

Wie in Abb. 2 dargestellt, konnten wir erstmals zeigen, dass eine isotopenselektive chemische Reaktion durch Schwingungsanregung möglich ist. Durch Absorption von 2 Photonen lässt sich für die Reaktion von Bromatomen mit Chlorwasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit um über 12 Größenordnungen steigern und so selektiv das Chlor-35-Isotop in Bromchlorid anreichern. Mit

dem Thema der Reaktionen selektiv schwingungsangeregter Moleküle konnte ich mich dann erfolgreich habilitieren. 1978 wurden diese Arbeiten mit dem Nernst-Haber-Bodenstein Preis der Deutschen Bunsengesellschaft ausgezeichnet.

Neben der Schwingungsanregung interessierte mich auch die Bestimmung absoluter Reaktionsquerschnitte als Funktion der relativen Translationsenergie der Reaktanten. Dies konnte einmal mit sehr aufwendigen Molekularstrahlapparaturen, aber auch eleganter und kostengünstiger mit Hilfe der UV-Laserphotolyse erreicht werden. Vergleichbar der Rolle des Wasserstoffatoms in der Physik ist die Wasserstoffaustauschreaktion in der physikalischen Chemie das einfachste Modell für die Lösung einer chemischen Bindung unter dem Einfluss einer Bindungsneubildung.

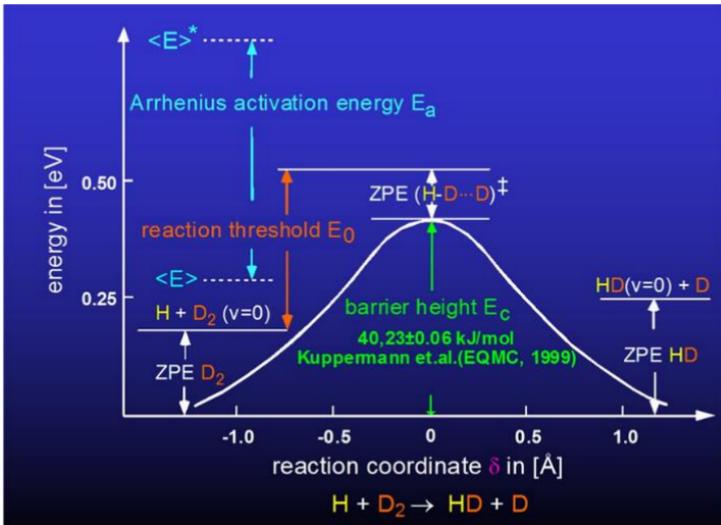


Abb. 3. Potentialenergiendiagramm der Reaktion  $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ .

Wie in Abb. 3 gezeigt, spielen bei der Überwindung der Energiebarriere der Reaktion  $\text{H} + \text{H}_2$  die Nullpunktenergien von Reaktanten



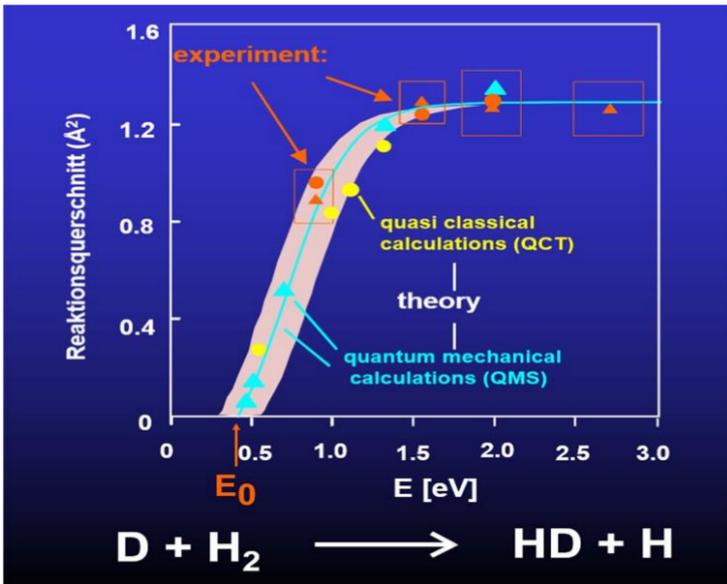


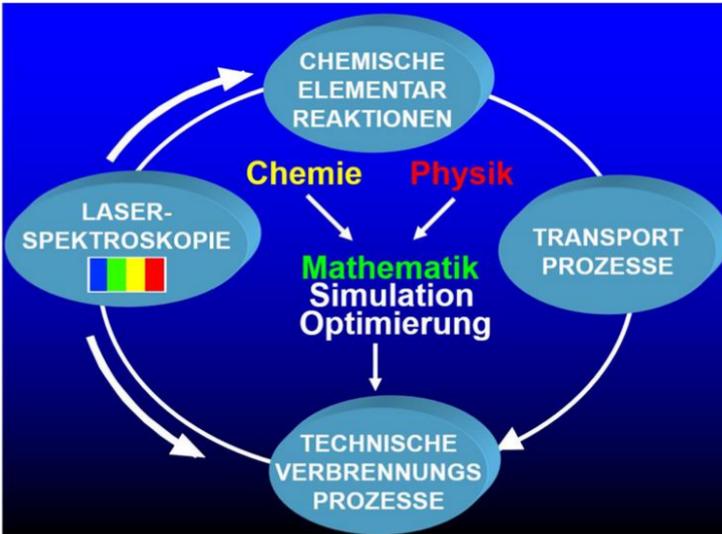
Abb. 5. Experimentelle und theoretische Reaktionsquerschnitte der Reaktion  $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ .

Dies lässt sich möglicherweise durch die Kombination eines Doppelfehlers in der quasiklassischen Rechnung erklären. Bei der quasiklassischen Behandlung gibt es keine Nullpunktsenergie im Übergangszustand, andererseits wird auch der Tunneffekt nicht berücksichtigt. Für meine Untersuchungen der kinetischen Kinetik elementarer Gasreaktionen wurde mir 1993 gemeinsam mit G. C. Schatz (Evanston, USA) der Max-Planck-Forschungspreis und im Jahre 2000 die Michael Polanyi Medal der Royal Society of Chemistry London verliehen.

Neben der eigenen Biochemie gehört die Verbrennung zu den ältesten chemischen Prozessen, denen sich der Mensch bedient und ohne die man sich seine Existenz nicht vorstellen könnte. Derzeit werden durch die Erdbevölkerung jährlich fossile Energievorräte verbraucht, die sich in der Erdgeschichte in etwa einer Million

Jahren gebildet haben. Die hierbei entstehenden Schadstoffe führen zu unerwünschten Veränderungen in der Atmosphäre und Biosphäre der Erde. Auch das freigesetzte CO<sub>2</sub> wird nur relativ langsam wieder aus der Atmosphäre entfernt. Trotz aller Bemühungen um alternative Energiequellen beruhen immer noch über 80 Prozent der Weltenergieversorgung auf der Nutzung von Verbrennungsprozessen. Durch entschlossenes Handeln bei der Optimierung von technischen Verbrennungsprozessen können langfristige Folgen noch abgemildert werden. Die Entwicklung umweltfreundlicher und effizienter neuer Verbrennungsverfahren kann jedoch kaum noch auf überwiegend empirische Weise rasch genug vorangebracht werden. Es ist vielmehr ein radikal neuer Ansatz notwendig. Dieser Ansatz besteht darin, Verbrennungsvorgänge nicht mehr summarisch zu beschreiben, sondern aus den mikroskopischen Prozessen zusammenzusetzen und daraus die sichtbaren Wirkungen abzuleiten. Auf diese Weise ist es möglich, die Bildung von Schadstoffen oder den unvollständigen Ablauf der Verbrennung von den Ursachen her zu erkennen und aufgrund dieser Kenntnisse mithilfe mathematischer Modelle rationale Wege zu optimalen Lösungen zu finden. Der Einsatz der Laserspektroskopie erlaubt nun sowohl eine Überprüfung der Modellvorhersagen als auch eine direkte Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der während der Verbrennung ablaufenden chemischen Elementarreaktionen (Abb. 6). Aus diesem Konzept ergab sich die Notwendigkeit einer engen interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Chemie, Physik, Mathematik und Ingenieurwissenschaften. Hierzu bildeten wir 1984 die Arbeitsgemeinschaft TECFLAM (Mathematische Modellierung und Lasermesstechnik von Verbrennungsvorgängen) mit über 200 Wissenschaftlern aus Heidelberg, Stuttgart, Karlsruhe und Darmstadt und Kaiserslautern. Außerdem gründeten Herr Jäger und ich im Jahre 1997 an der Universität Heidelberg das Interdisziplinäre Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR). Dabei waren einige Widerstände zu überwinden. Die reine Mathematik fand das IWR sei keine Mathematik mehr, die Physik sagte sie

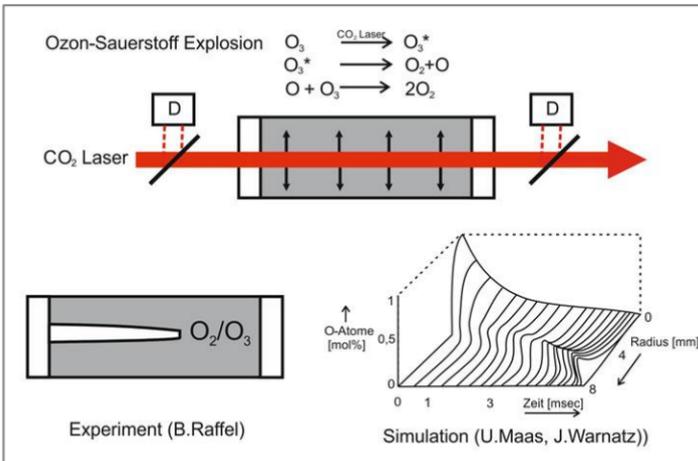
rechne selber, die Chemie wollte nicht rechnen und die Biologie auf keinem Fall etwas mit der Mathematik zu tun haben.



**Abb. 6.** Die Laserspektroskopie erlaubt eine Überprüfung der Modellvorhersagen der während der Verbrennung ablaufenden chemischen Elementarreaktionen.

Nun zu einem Beispiel dieser Zusammenarbeit: Aufregend in der Verbrennungsforschung ist natürlich immer eine Explosion. Eine Gasexplosion ist auch bei der Nutzung der Kernenergie nicht unbedeutend. Nach dem Reaktorunfall in Three Mile Island war klar, dass bei Ausfall der Reaktorkühlung durch eine Reaktion an den Zirkonstäben Wasserstoffbildung einsetzen kann. Beim Unfall in Fukushima wurde nach einigen Tagen so die Explosionsgrenze der Knallgasexplosion erreicht mit den bekannten Folgen. Durch Einblasen von Luft hätte man durch Verdünnung das Erreichen der Explosionsgrenze verhindern können. In deutschen Kernkraftwerken hat man immerhin für diesen Fall vorgesorgt, in dem mit den sogenannten "Töpferkerzen" ein katalytischer Wasserstoff-

abbau und durch das "Wallmannventil" eine Entlastung bei Überdruck möglich ist. Wie kann man nun verstehen, was bei einer Explosion genau passiert. Das Prinzip unserer Zusammenarbeit mit dem IWR und TECFLAM war, dass sich jede Wissenschaft der anderen annähert, d.h. wir mussten von der Chemieseite her ein möglichst einfaches chemisches System anbieten, ebenso für die Strömungsbedingungen und die Geometrie, sodass Peter Deuffhard in der angewandten Mathematik numerische Lösungsmethoden für die partiellen Differentialgleichungen, die man für diese Kopplung von Chemie und Transport braucht, entwickeln konnte. Als einfaches chemisches System haben wir dann Ozonexplosionen betrachtet. Da gab es dann Studenten, die mit einem gefüllten flüssigen Ozonbehälter über den Flur liefen. Wir haben dies ohne ungewollte Explosionen überstanden.



**Abb. 7.** Experiment und Simulation thermischer Zündprozesse.

Als Experimentalanordnung (s. Abb. 7) wählten wir einen Zylinder und einen CO<sub>2</sub>-Laser dessen Strahl wir sehr gut homogenisiert haben. Dieser CO<sub>2</sub>-Laser kann das Ozon in höhere Schwingungszustände anregen und damit zu höheren Temperaturen bringen.

Dabei zerfällt das Ozon und es gibt eine Kettenreaktion, bei der atomarer Sauerstoff mit  $O_3$  zu  $O_2$  reagiert. Wir erwarteten, dass die Anregung mit dem  $CO_2$ -Laser zu einer Reaktionsfront führt, die sich radial nach außen bewegt. Stattdessen beobachteten wir eine 10–20-fach beschleunigte Ausbreitung der Flammenfront in dem vorerhitzten Kanal und erst danach eine radiale Ausbreitung, die auch in der numerischen Simulation sehr gut reproduziert wurde.

LASER STIMULATION AND OBSERVATION OF IGNITION PROCESSES  
IN  $CH_3OH/O_2$ -MIXTURES

A. ARNOLD, R. HEMBERGER, R. HERDEN, W. KETTERLE, and J. WOLFRUM  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg  
Fed. Rep. Germany

Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 23, pp.1783-1788 (1990)

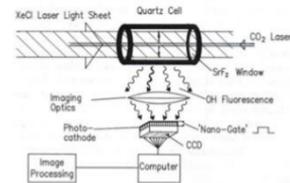


FIG. 2. Experimental arrangement for 2D-LIF detection of OH radicals formed in  $CO_2$  laser induced ignition

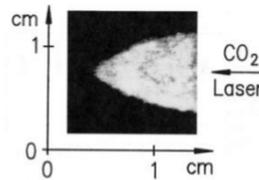


FIG. 3. 2D-LIF image of OH showing the flame propagation in laser ignited mixture of methanol (100 Torr) and oxygen (400 Torr)

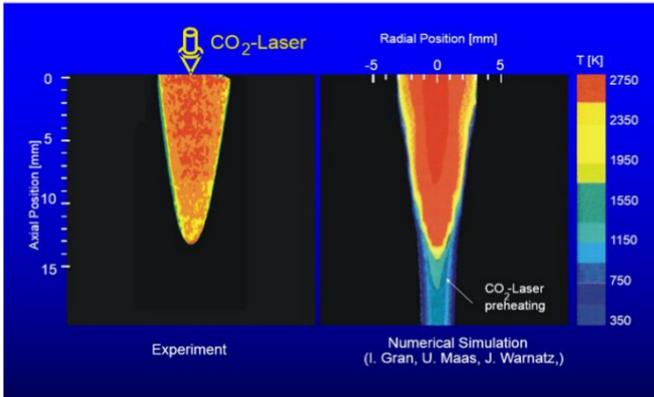


Abb. 8.  $CO_2$ -laserinduzierte Zündung von Methanol-Sauerstoffgemischen.

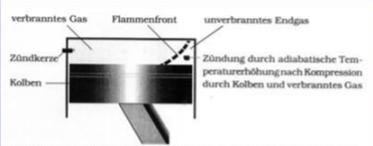
Dann haben wir uns hin zu komplizierterer Chemie bewegt: Methanol-Sauerstoff-Mischungen (s. Abb. 8). Hierbei wirkte Wolfgang Ketterle als ein herausragender Postdoktorand mit. Zur Aufnahme der Fluoreszenz brauchten wir bildverstärkte CCD-Kameras mit einem Nanosekundengate und digitale Bildverarbeitung. Hierfür hätte man für 500000 DM einen Vax-Computer kaufen müssen. Wir haben dies selbst gebaut, nachdem zwei Doktoranden aus der Astronomie abgeworben werden konnten. Zusätzlich braucht man eine lichtstarke UV-Optik. Man konnte diese bei Nikon kaufen, aber Herr Ketterle meinte, die Photonen sind eigentlich das Teuerste was wir hier haben, gibt es nicht eine bessere Optik? Wir haben dann bei der Fa. Halle angefragt. Die auf unser Risiko zunächst für 20000 DM eine Berechnung anboten, ob sie ein besseres Objektiv für UV bauen können. Das Objektiv wurde für uns gebaut und wir hatten 10mal mehr Photonen, als unsere Konkurrenten und damit wirklich schöne Bilder (s. Abb. 8).

Wolfgang Ketterle baute außerdem einen 2-Frequenzexcimerlaser. Damit konnten wir zwei unterschiedliche Rotationslinien des OH-Radikals anregen und daraus das Temperaturfeld und die Flammenfront erfassen. Das Experiment stimmte sehr gut mit den Rechnungen von Jürgen Warnatz und Mitarbeitern überein. Durch diese Experimente konnte schließlich ein über 100 Jahre ungelöstes Phänomen, nämlich das Motorklopfen, verstanden werden. Wie in Abb. 9 gezeigt, wird bei der motorischen Verbrennung das unverbrannte Gas gleichzeitig durch den Kolben und die Flammenfront weiter komprimiert. Kleine Temperaturinhomogenitäten von ca. 10–20 K induzieren dann den Effekt der Beschleunigung der Flammenfront, die dann in eine Detonation übergeht.

J. Warnatz, J. Wolfrum

## Umweltschutz mit Laserlicht

Laserspektroskopische Analyse und mathematische Modellierung von Verbrennungsprozessen



verbranntes Gas    Flammenfront    unverbranntes Endgas

Zündkerze  
Kolben

Zündung durch adiabatische Temperaturerhöhung nach Kompression durch Kolben und verbranntes Gas

Abb. 8: Auftreten von Selbstzündungsprozessen aufgrund der Kompression des Endgases im Ottomotor durch das verbrannte Gas und durch die Kolbenbewegung.

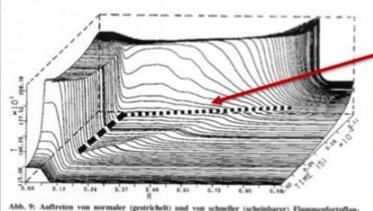


Abb. 9: Auftreten von normaler (gestrichelt) und von schwächer (schleibender) Flammenkopfplanzung (punktiert) durch stoffwelleninduzierte Selbstzündung im Endgas eines Ottomotors.

**Motorklopfen**

**Detonationswelle**

Abb. 9. "Motorklopfen". Modellierung.

Wolfgang Ketterle wechselte dann von Heidelberg nach Boston. Während seiner Experimente zur Bose-Einstein-Kondensation am MIT schrieben die konkurrierenden Arbeitsgruppen von Eric Cornell und Carl E. Wieman schon an ihrer Publikation über die experimentelle Beobachtung des Effektes in einem Laserfokus. Wolfgang Ketterle hatte zur selben Zeit einen Defekt in seinem Vakuumsystem. Durch Einsatz des Laserlichtschnittverfahrens konnte er schließlich die Laserkühlung zweidimensional gestalten und so 700mal mehr Atome abkühlen und damit den ersten "Atomlaser" realisieren.



Abb. 10. Spiegel Titel über den Mord an Karl-Heinz Beckurts.

Im Rahmen meiner Experimente zur Laserchemie und Realisierung neuer chemischer Laser war ich oft Teilnehmer in classified meetings in den USA. Eines Tages wurde ich daher in Deutschland zu einem Treffen mit Edward Teller und anderen Vertretern des SDI-Projektes eingeladen. Edward Teller bot mir an, in seinem Labor ein Röntgenlaserexperiment zu machen und meinte: "I tell you a secret. I have got all my best ideas from the open Russian literature". Er konnte Russisch, da brauchte man keinen Geheimdienst. Auf dem Treffen saß ich neben Karl-Heinz Beckurts, dem Forschungsleiter der Siemens AG. Einige Zeit später berichtete der Spiegel über den Mord an Karl-Heinz Beckurts. Unter dem Titel "Mord nach Liste" fand ich auch meinen Namen (s. Abb. 10).

Dann erschien das LKA und ich bekam Personenschutz und dachte zunächst, dass kann ja nicht so schlimm sein. Zurück in Heidelberg sah ich Plakate, dass es ein "go in" in meiner Vorlesung geben würde. Ich habe meine Werkstatt gebeten in die erste Reihe zu kommen, falls ich hier noch verprügelt werde. Das Institut wurde dann sehr oft bedroht und wir hatten verschiedene Wach-

dienste in Form von Studentenpärchen im Einsatz, die in der Nacht das Institut beobachteten und erzählten, dass die Personen in unbeleuchteten PKW kamen und fragten, ob Wachen mit Hunden und Waffen im Institut seien. Die wahrscheinlich für uns vorgesehene Bombe wurde dann im Gebäude der IBM im Neuenheimer Feld eingeworfen. Als Direktor bekommt man von der Polizei die Information, verantwortlich für die Räumung des Gebäudes zu sein. Hier möchte ich Herrn Axel Jacobs sehr danken, der das damals wirklich toll organisiert und mit Übungen getestet hat. Die ganze Geschichte ging dann vorbei und jetzt kommt etwas, wo man sagen würde, wenn es in einem Roman geschrieben wird, dann wirkt es total erfunden.

Ich fuhr viele Jahre im Frühling nach Gomera in das Haus eines Architekten. Etwa 20 Jahre nach dem Mord an Beckurtz, traf ich morgens am Pool in Gomera einen Mann, der nach Nennung meines Namens fragte, ob ich etwas mit der Universität Heidelberg zu tun habe. Dieser Mann war bei der GSG 9 und erzählte mir, dass ein Eisdielenbesitzer mir kurz nach dem Mord an Beckurtz das Leben gerettet hat. Diesem italienischen Besitzer einer kleinen Eisdielen in Rüsselsheim fielen 3 Personen an einem Tisch auf, die mit Bauplänen hantierten und sich intensiv unterhielten. Er hat dann nicht telefoniert, sondern seine Frau zur Polizei geschickt. Es gab damals Geld zur Belohnung für Terroristen, die man erfolgreich anzeigte. Allerdings meinte die Polizei zunächst er sei ein Berufsverdächtiger, der sich schon oft gemeldet hatte. So verdanke ich schließlich mein Leben der Entscheidung der Polizeidienststelle zwei Beamte in Zivil in dieses Eiscafé zu schicken. Die beiden Beamten haben dann den Verdacht bestätigt und die GSG 9 alarmiert. Die GSG 9 konnte dann drei Terroristen der dritten RAF-Generation festnehmen und auch die konspirativen Wohnungen durchsuchen. Dabei entdeckten sie ein Ringbuch mit einer mysteriösen Namensliste und auf dieser Liste war ich Nr. 1 (Abb. 11). Der GSG 9 Mitarbeiter meinte auch bei umfangreichen Personenschutz hätte ich nicht überlebt, wenn die Liste nicht gefunden worden wäre.



**TERRORISTEN**  
**Augen offen**  
 Nach den jüngsten RAF-Festnahmen setzen die Fahnder neue Betchnungen aus.

Der Tipgeber war „eine Tante Emma von nebenan“, wie Alexander Prechtel, Sprecher der Bundesanwaltschaft, verriet. Ein „Kommissar Bürger“ hat-

Vorletzten Samstag, kurz vor 16 Uhr, wurde in einer Rüsselsheimer Eisdielerie Eva Sybille Hauke-Frimpong, 32, festge-

Damals schon wurde versucht, Bürger mit Bargeld zu locken. Inzwischen funktioniert die Methode „cash“ reibungslos: Nur vier Tage nach den Festnahmen von Rüsselsheim konnte der Tipgeber 100 000 Mark abbekassieren, 50 000 Mark für Hauke-Frimpong, je 25 000 für die Begleiter. Das Geld entstammt dem

nommen, steckbrieflich gesucht als Mitglied der „Roten Armee Fraktion“ (RAF) - verdächtigt, am missglückten Bombenanschlag auf die Nato-Schule in Oberammergau mitgewirkt zu haben und in die Ermordung des Rüstungsmanagers Ernst Zimmermann und des Siemens-Managers Karl Heinz Beckurts verstrickt zu sein.

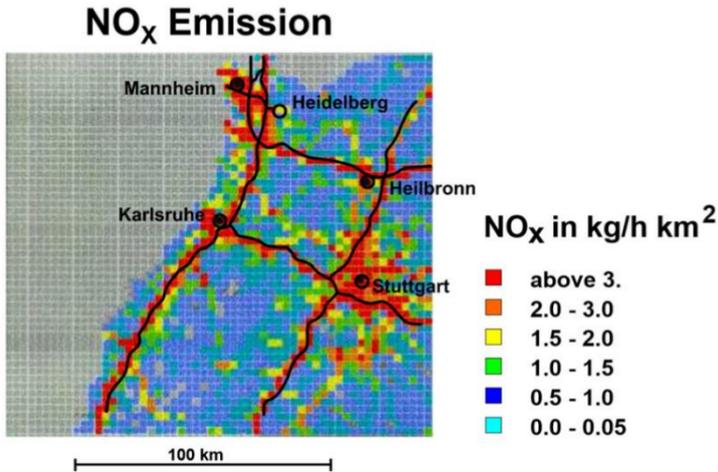
Dem Tipgeber von Rüsselsheim hätte die Wachsamkeit um ein Haar nichts genutzt. Er war der örtlichen Polizei als „Oberverdachtsschöpfer“ bekannt, wie ein Fahnder sich ausdrückt, hatte die Beamten schon des öfteren mit Tips genervt, die sich als Flop erwiesen.

So wurde der vage Hinweis auf „verdächtige Personen im Eiscafé Dolomiti“ zunächst mit Zweifeln aufgenommen, wurden zwei „ganz normale Kriminalbeamte vom Schichtdienst“ (so Hessens Innenminister Horst Winterstein) zum Eisessen ins Café beordert. Erst als die Kriminalisten ebenfalls Verdacht schöpften, wurde die Fußgängerzone abgesperrt. Kripo und Schutzpolizisten überwältigten das Trio.

erbeutet wurde. Wohnungsschlüssel, die in ihrer Handtasche gefunden wurden, deuten für Experten auf die Existenz konspirativer Wohnungen hin. Rätsel bereiten der Polizei dagegen Eintragungen in einem schwarzen Ringbuch, darunter eine mysteriöse Namensliste.

Abb. 11. Spiegelartikel über die "mysteriöse Namensliste".

Jetzt zu einem aktuellen Thema: Stickoxide. Während am Beginn des vergangenen Jahrhunderts die katalytische Spaltung des Luftstickstoffes zur  $\text{NH}_3$ -Synthese mit dem Haber-Bosch-Verfahren eine chemisch-technische Großtat war, wurde am Ende des Jahrhunderts in Deutschland etwa doppelt so viel Luftstickstoff in Verbrennungsprozessen gespalten wie auf technischem Wege. Wie in Abb. 12 gezeigt, lässt sich damit die Autobahn nicht nur mit dem GPS sondern auch mit einem  $\text{NO}_2$ -Detektor finden.

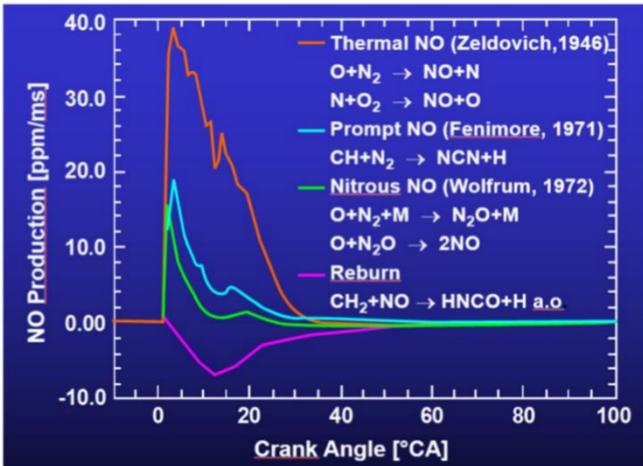


**Abb. 12.** Stickoxidemissionen (kg/Stunde km<sup>2</sup>) in Baden-Württemberg 1990 (Daten F. Fiedler, Karlsruhe und A. Voß, Stuttgart).

Die Spaltung des atmosphärischen Stickstoffs kann in Verbrennungsprozessen auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen (s. Abb. 13). Einmal in der von Zeldovich erstmals anlässlich der NO-Bildung nach Kernwaffenexplosionen in der Atmosphäre beschriebenen Kettenreaktion, bei der die Luft "verbrennt". Weitere Wege sind die Bildung von CN-Verbindungen durch die Reaktion mit Kohlenwasserstoffradikalen. und die Addition von atomarem Sauerstoff an Stickstoff unter die Bildung von N<sub>2</sub>O. Eine weitere NO-Quelle sind Stickstoffverbindungen im Brennstoff ("fuel NO<sub>x</sub>").

Möchte man mit Hilfe dieser Elementarreaktionen die Stickoxidbildung in technischen Verbrennungsprozessen beschreiben, so muss die komplexe mehrdimensionale und zeitabhängige Wechselwirkung zwischen diesen und einer großen Zahl weiterer chemischer Elementarreaktionen mit Transportvorgängen für Masse, Impuls und Energie quantitativ betrachtet werden. Zur

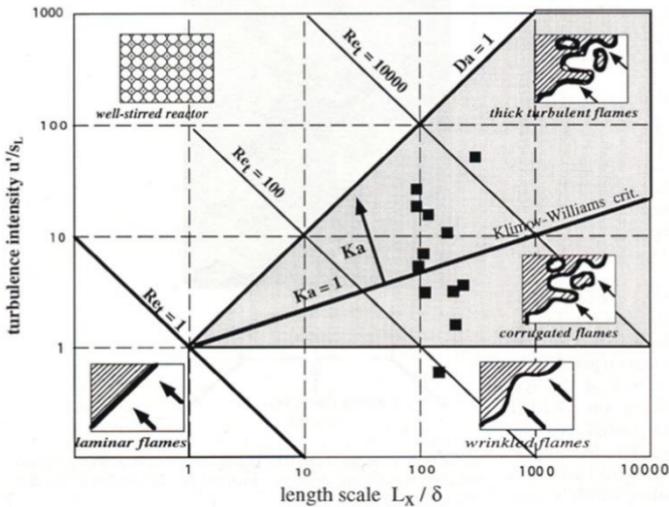
Erhöhung der Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes werden meist turbulente Strömungen eingesetzt.



**Abb. 13.** Modellierung von Bildung und Verbrauch von Stickoxid in einem Dieselmotor (N. Peters, Aachen).

Turbulente reaktive Strömungen lassen sich, in Analogie zum laminaren Fall, durch Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls, Energie und Teilchenmassen simulieren (Navier-Stokes-Gleichungen für chemisch reagierende Strömungen). Erste Modellvorstellungen über die Struktur turbulenter Flammen stammen von Damköhler. Mit Hilfe der Damköhler-Zahl  $Da = \tau_t / \tau_c$  lässt sich das Verhältnis einer charakteristischen turbulenten Zeit  $\tau_t$  (Umdrehungszeit eines großen Turbulenzelementes mit dem integralen Längenmaß  $L$  und der turbulenten Schwankungsgeschwindigkeit  $v'$ ) zu einer charakteristischen chemisch-kinetischen Zeit  $\tau_c$  (Kehrwert des globalen Geschwindigkeitskoeffizienten der ablaufenden chemischen Reaktion) beschreiben. Für große Damköhler-Zahlen  $Da \gg 1$  (d.h. schnelle chemische Reaktion) findet die Verbrennung dann in dünnen Flammenfronten

statt. Nach dem Vorschlag von Damköhler können Wirbel, deren Abmessungen größer als die laminare Flammenfrontdicke  $\delta_l$  sind, die Flammenfront verwinkeln und auffalten, so dass eine Vergrößerung der Brennfläche erreicht wird, ohne dass die lokalen Prozesse in der Flammenfront wesentlich geändert werden. Mit steigender turbulenter Reynolds-Zahl  $Re_t = v'L / \nu$  (wobei  $\nu$  die temperaturabhängige kinematische Viskosität ist) erwartet man dabei eine zunehmende Zerklüftung der Flammenfront.

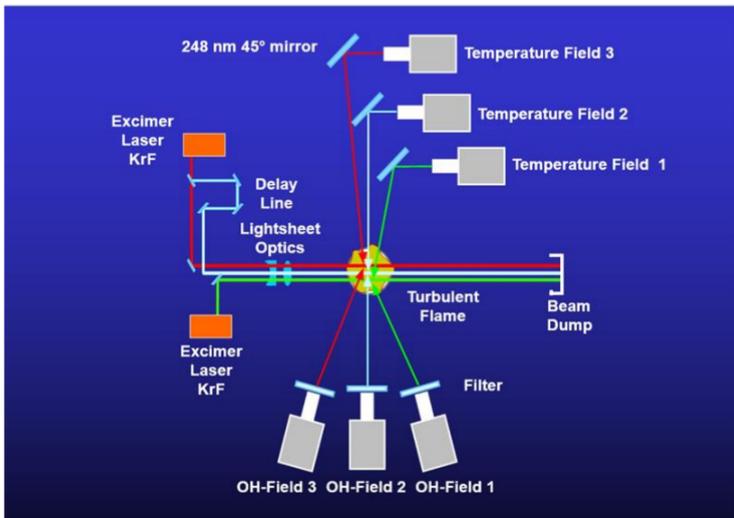


**Abb. 14.** Borghi-Peters Diagramm zur Klassifizierung turbulenter vorgemischter Flammen.

Auf der anderen Seite können die kleinsten Wirbel in der Skala der Energiekaskade der turbulenten Strömung mit der Kolmogorov-Länge  $\eta$ , deren Abmessungen kleiner als die laminare Flammenfrontdicke  $\delta_l$  sind, in die Flammenfront eindringen und zu einer Störung der laminaren Verbrennung führen. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen wird durch die Karlovitz-Zahl  $Ka = (\delta_l / \eta)^2$  beschrieben; das Gebiet mit  $Ka < 1$  wird Flamelet-

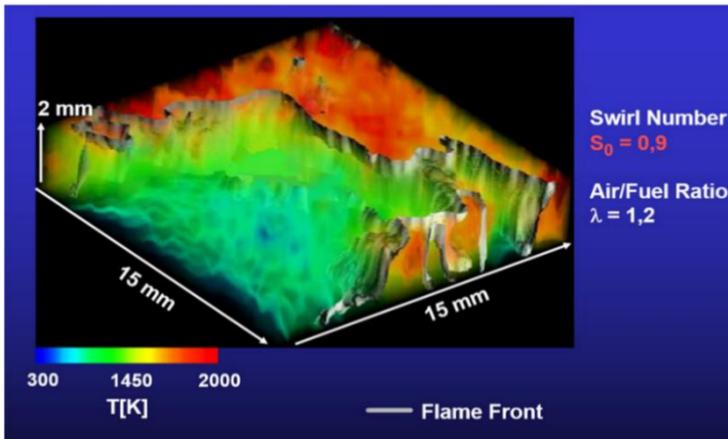
Bereich genannt, in dem die turbulente Flammenfront durch ein Ensemble gewinkelter und gestreckter Flämmchen (engl. "flamelets") repräsentiert wird.

Auf diese Weise können technisch wichtige turbulente Flammen, wie sie z.B. in der motorischen Verbrennung auftreten mit einer eindimensionalen Behandlung der Flammenfront berechnet werden.



**Abb. 15.** 3D-Laserdiagnostik von hochturbulenten Flammen (TEFLAM Drallbrenner).

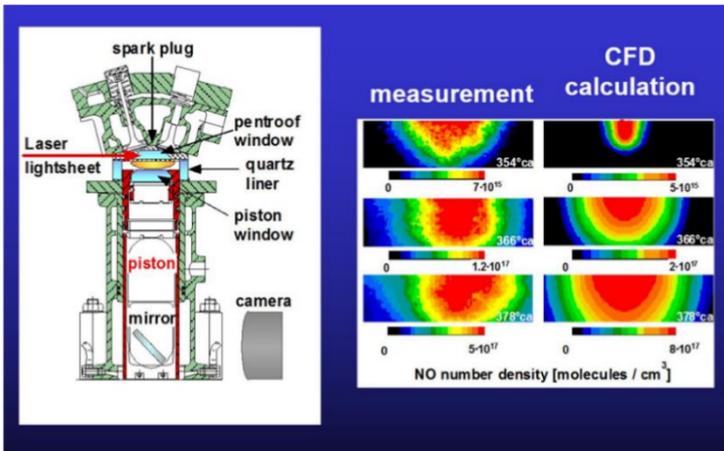
Durch mehrfache Anwendung der Laserlichtschnitttechnik kann die dreidimensionale Struktur turbulenter Flammen erfasst und so der Gültigkeitsbereich des Flameletkonzepts ermittelt werden (s. Abb. 15).



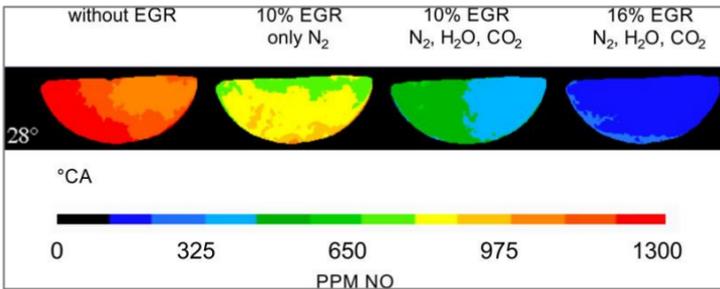
**Abb. 16.** 3D-Temperaturfeld und Flammenfrontstruktur im TECFLAM Drallbrenner.

Laserexperimente an turbulenten Flammen (s. Abb. 16) zeigen, dass der Gültigkeitsbereich des Flameletkonzeptes über die in Abb. 14 gezeigte Grenze bei der Karlovitz-Zahl 1 ausgedehnt werden kann. In Abhängigkeit von der skalaren Dissipationsgeschwindigkeit können nun Bibliotheken laminarer Flammenstrukturen erstellt werden, deren Ergebnisse dann unmittelbar in der Strömungsberechnung verwendet werden. In Arbeiten von Jürgen Warnatz und Mitarbeitern zur Modellierung der Stickoxidbildung bei der motorischen Verbrennung umfasst der detaillierte Reaktionsmechanismus für die Verbrennung von n-Oktan als Kraftstoff 64 Spezies und 732 Elementarreaktionen. Die Flamelet-Bibliothek besteht aus 128 Flammenstrukturen.

Abb. 17 zeigt, dass experimentelle Ergebnisse der absoluten NO-Konzentrationen, die im Rahmen einer europäischen Zusammenarbeit mit der Firma Volvo (Schweden) an einem Ottomotor erhalten wurden, gut mit den Resultaten der Modellrechnungen übereinstimmen.



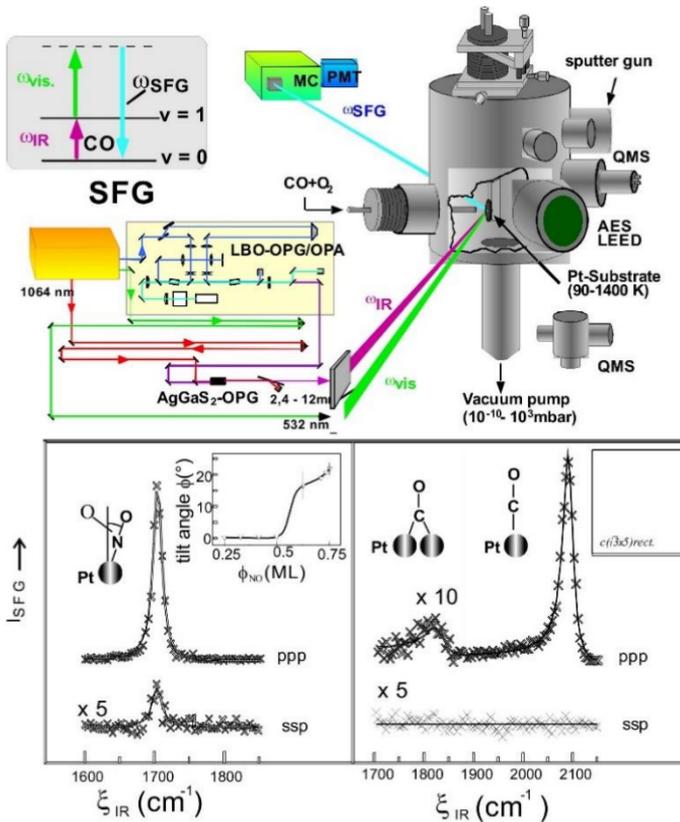
**Abb. 17.** Mathematische Modellierung und experimentelle Bestimmung der lokalen NO-Verteilung in einem seriennahen Ottomotor (Volvo, Göteborg; PCI, Heidelberg).



**Abb. 18.** Quantitative NO-Verteilungen in einem direkt einspritzenden Ottomotor mit unterschiedlicher Abgasrückführung (BMW, München; PCI, Heidelberg).

Aus der Analyse dieser Ergebnisse ergibt sich, dass bei der Verbrennung im Ottomotor der NO-Bildungsmechanismus nach Zeldovich eine dominante Rolle spielt, der eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Durch teilweise Rückführung des

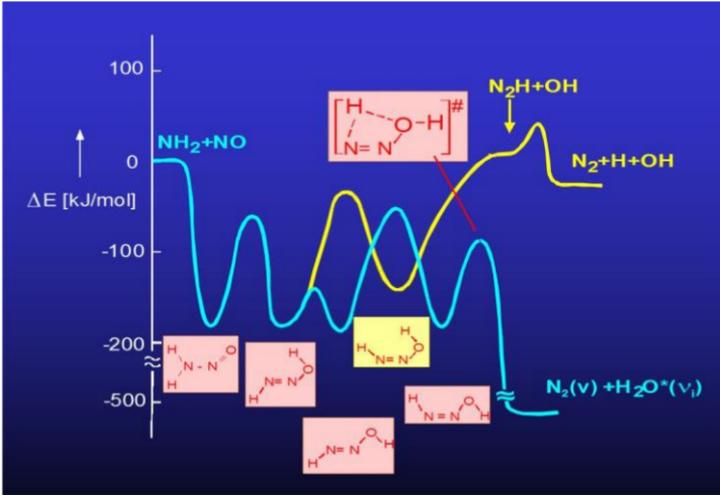
kühleren Abgases in den Motorbrennraum können die Spitzentemperaturen gesenkt und die primäre NO-Bildung um fast eine Größenordnung reduziert werden. (s. Abb. 18).



**Abb. 19.** Nachweis von NO und CO auf einer Pt (111) Oberfläche mit polarisationsabhängiger SFG-Spektroskopie.

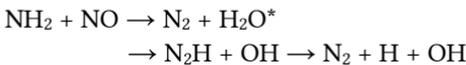
Wenn Ottomotoren mit Hilfe einer  $\lambda$ -Sonde ( $\lambda$  = Brennstoff/Luftverhältnis) unter nahezu stöchiometrischen Bedingungen ( $0,990 < \lambda < 1,003$ ) betrieben werden, dann können die Schadstoffe

NO, CO und unverbrauchte Kohlenwasserstoffe (HC) nahezu vollständig mit dem Dreivegekatalsator (TWC) auf Basis von Pt-, Pd- und Rh-Nanopartikeln auf einem Trägermaterial beseitigt werden. Eine direkte Beobachtung der Adsorption von CO und NO auf der Katalysatoroberfläche ist auch bei realistischen Drücken mit der SFG-Spektroskopie möglich (s. Abb. 19).



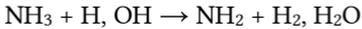
**Abb. 20.** Potential-Energiediagramm für die Reaktion  $\text{NH}_2 + \text{NO}$ .

Eine überraschend effektive chemische Elementarreaktion, die erstmals von unserer Arbeitsgruppe beschrieben wurde, ist die Umsetzung von NO mit  $\text{NH}_2$ -Radikalen, die bereits bei Zimmertemperatur in nur wenigen gaskinetischen Stößen NO zu  $\text{N}_2$  reduzieren kann (s. Abb. 20).



Die  $\text{H}_2\text{O}^*$ -Moleküle nehmen die freiwerdende Reaktionswärme in Form von Schwingungsanregung auf ( $T_{\text{vib}} \sim 10^4 \text{ K}$ ).

Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil des freie H und OH-Radikale bildenden Reaktionsweges zu, so dass in einer Kettenreaktionen mit  $\text{NH}_3$



wieder  $\text{NH}_2$ -Radikale nachgebildet werden. Modellierung und Experimente zeigen, dass über diese Kettenreaktion in einem "Temperaturfenster" eine nichtkatalytische Reduktion von NO möglich ist. Bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen kann der Reduktionsbereich noch etwas zu tieferen Temperaturen verschoben werden.



**Abb. 21.** Müllverbrennungsanlage der Stadt Wien.

Für eine in-situ  $\text{NH}_3$ -Konzentrationsmessung im Rauchgaskanal einer Müllverbrennungsanlage wurde in meiner Arbeitsgruppe auf der Basis eine  $^{13}\text{CO}_2$ -Wellenleiterlasers ein Laser-Messsystem entwickelt. Durch Auswahl eines spektralen Fensters (geringe

Absorption von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $^{12}\text{CO}_2$  im Rauchgas), Ausnutzung der Koinzidenz zwischen der  $^{13}\text{CO}_2$ -Laserlinie und der  $\text{NH}_3$ -Absorptionslinie sowie Einsatz der differentiellen Absorption können  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von 1 ppm ( $10^{-6}$ ) berührungsfrei kontinuierlich nachgewiesen werden. Die gegenüber einer chemischen Analyse wesentlich verkürzte Messzeit ermöglicht den Einsatz des Gerätes zur Regelung der Reduktionsmittelzugabe bei den stark schwankenden Verbrennungsbedingungen, wie sie in Müllheizkraftwerken vorkommen. Auf diese Weise konnten NO-Reduktionsgrade von über 90% auf nichtkatalytischem Wege in zahlreichen Müllverbrennungsanlagen weltweit erreicht werden (s. Abb. 21).

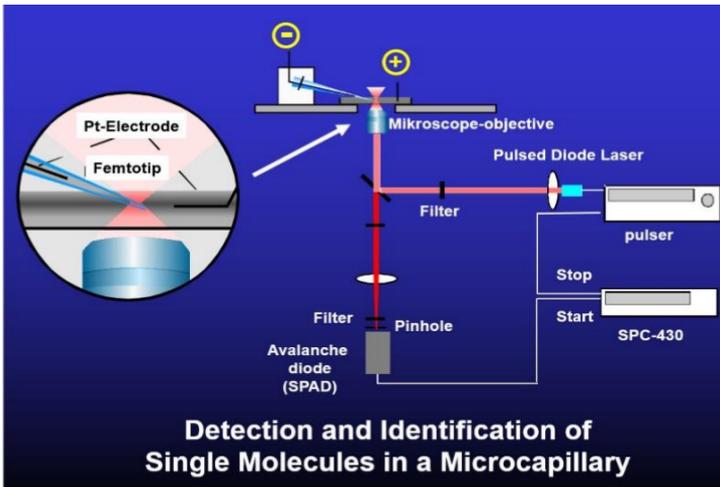
Für einige Jahre gehörte ich zu einer Gutachtergruppe der Stadt Wien, wo es nach einem Brand in der Kontrollzentrale der städtischen Müllverbrennung zu einer heftigen politischen Diskussion über die Schließung der Müllverbrennung gekommen war. Wir haben in diesem Zusammenhang als Delegation verschiedene Müllverbrennungsanlagen in zahlreichen Ländern besichtigt. Im Großraum Tokio mit mehr als 30 Millionen Einwohnern, bemühte sich jeder Stadtbezirk um die Errichtung einer solchen Anlage, da sie durch ihre Abwärme Infrastrukturobjekte wie Schwimmbäder, Kindergärten und Altenheime mit Wärme versorgten. Aus dieser Erfahrung hatte auf dem Flug von Tokio Senatsrat Löffler die Idee "Wir lassen das den Hundertwasser anstreichen" und so sehen sie in Abb. 21 das Ergebnis. Es ist eine Touristenattraktion und die politische Diskussion über Müllverbrennung war damit plötzlich beendet.

Für die Arbeiten zur quantitativen Bestimmung und Reduktion von Stickoxiden in Verbrennungsprozessen wurde mir 1987 der Philip Morris Forschungspreis, 1999 zusammen mit Herrn Dr. Christof Schulz der BMW-Scientific Award und 2010 die Bernard Lewis Goldmedal als höchste internationale Auszeichnung auf dem Gebiet der Verbrennungsforschung verliehen.

Nach meinen Vortragsreisen in die USA fürchteten meine Mitarbeiter sich immer vor der großen Zahl neuer Ideen. Sie haben

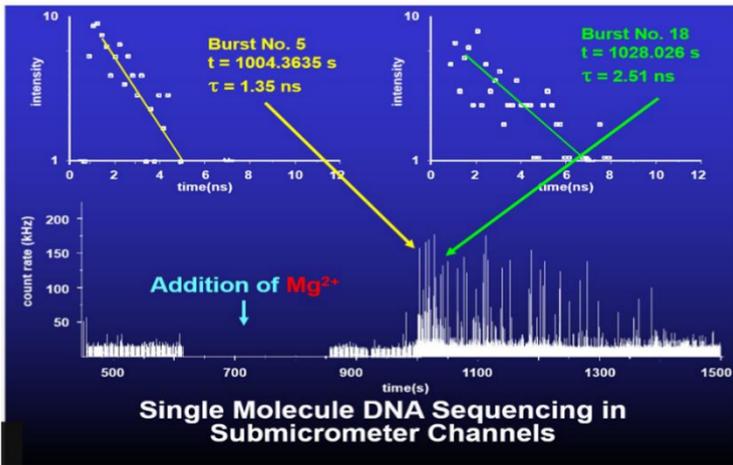
mir später gestanden, dass sie meist einige Wochen abwarteten bis auch bei mir eine Klärung über neue Projekte erfolgt war. Eines dieser Projekte war 1990 die Begegnung mit der Gruppe von R. A. Keller in Los Alamos, die gezeigt hatte, dass einzelne Moleküle nicht nur bei extrem tiefen Temperaturen sondern auch bei Zimmertemperatur in Lösungen detektiert werden könne. Allerdings war der experimentelle Aufwand in Los Alamos unter Einsatz mehrerer Argonionenlaser und Reinraumbedingungen sehr hoch. Wir hatten nur sehr viel bescheidenere Finanzmittel. Schließlich gelang es uns durch den Einsatz kostengünstiger Diodenlaser im roten Spektralbereich in Kombination mit einem konfokalen Mikroskop einzelne Moleküle in normalem ungereinigtem Leitungswasser zu detektieren. Dabei kamen neue Farbstoffe, die in der Arbeitsgruppe von K. Drexhage an der Universität Siegen entwickelt worden waren, in Kombination mit der Technik des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (TCSPC) und hochrepetierenden gepulsten Diodenlaser im Pikosekundenbereich zum Einsatz. Zur Detektion unterschiedlicher Farbstoffe benutzten wir ein Mustererkennungsverfahren für die experimentell beobachteten Fluoreszenzabklingkurven. So konnte z. B. mit zwei unterschiedlichen Farbstoffen mit Fluoreszenzlebensdauern von einer und vier Nanosekunden bereits bei 30 detektierten Fluoreszenzphotonen ein Zuordnungsfehler unter 1 Promille erreicht werden, so dass wir in einem gemeinsamen Projekt mit M. Eigen (Göttingen) und R. Rigler (Stockholm) wir bereits 2001 über die erfolgreiche Sequenzierung eines einzelnen DNS-Moleküls berichten konnten. Hierzu mussten mehrere Hürden überwunden werden. Von der zu sequenzierenden DNS muss mit Hilfe von farbstoffmarkierten DNS-Bausteinen und einer Polymerase ein farbstoffmarkierter komplementärer Gegenstrang synthetisiert werden. Dabei reichen 2 Markierungen, wenn man Strang und Gegenstrang einzeln sequenziert. Der einzelne farbstoffmarkierte DNS-Strang muss selektiert und in eine Detektionsapparatur überführt werden. Durch Zugabe einer Exonuklease muss der DNS-Strang von einem Ende her unter Wahrung der Reihenfolge

der DNS-Bausteine abgebaut und zum Detektionsvolumen transportiert und über das Farbstoffsignal identifiziert werden. Abb. 22 zeigt den experimentellen Aufbau.



**Abb. 22.** Experimentellen Aufbau zur DNS-Sequenzierung.

Das biotungebundene DNS-Molekül wird an einer optischen Faser selektiert und immobilisiert und in eine Submikrometerkapillare (Femtotip) eingebracht. Nach Aktivierung des Schneideenzym durch Magnesiumionen in der Mikrokapillare werden die einzelnen abgespaltenen DNS-Bausteine aufgrund ihrer negativen Ladung durch ein angelegtes elektrisches Feld aus der Kapillare heraus zur Anode gezogen und über ein konfokales Beobachtungsvolumen detektiert und aufgrund der charakteristischen Fluoreszenzabklingdauer der angebrachten Farbstoffe identifiziert (siehe Abb. 23).



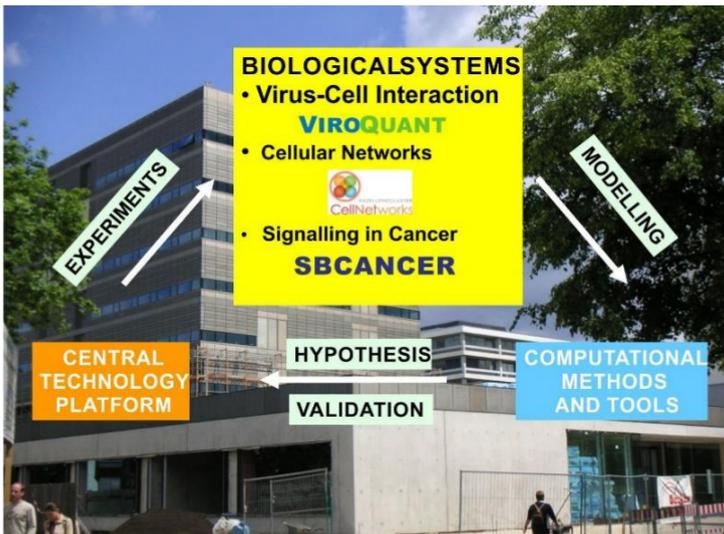
**Abb. 23.** Einzelmolekül DNA-Sequenzierung über die charakteristischen Fluoreszenzabklingdauer der angebrachten Farbstoffe.

Die Erfolge unserer Arbeiten zur Einzelmoleküldetektion führten dann zur Gründung der Fa. ATTO TEC in Siegen, die inzwischen den Weltmarktführer der Hochgeschwindigkeitssequenzierung (Fa. ILLUMINA) mit Farbstoffen beliefert. Während Ende des letzten Jahrhunderts die Sequenzierung des menschlichen Genoms im Human Genom Projekt mehrere Milliarden Dollar kostete, kann nunmehr mit den Geräten der Firma ILLUMINA ein Genom für 500–1000 € mehrfach überdeckt sequenziert werden.

Unsere Entwicklung neuer Messverfahren mithilfe der Lasertechnologie in Chemie und Biologie wurde 1998 mit dem Karl Heinz Beckurts-Preis und 2003 mit den Bunsen Denkmünze der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie ausgezeichnet.

Meine Hinwendung zu molekularbiologischen Themen führte dazu, dass nach meinem Ausscheiden aus dem aktiven Dienst mir durch Herrn Rektor Hommelhoff eine Seniorprofessur angetragen wurde, mit der Aufgabe, als Gründungsdirektor für das BioQuant

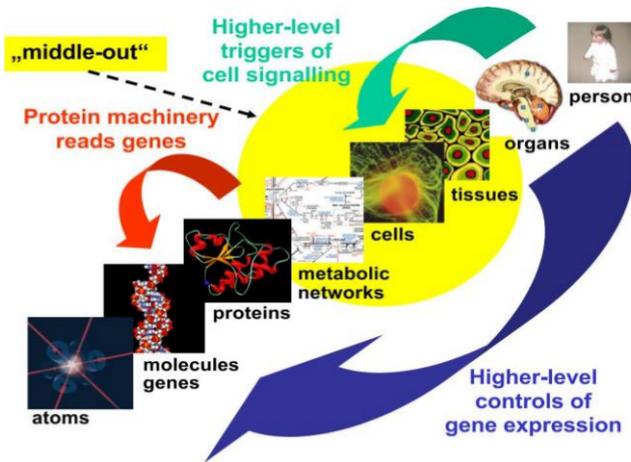
(Quantitative Analyse molekularer und zellulärer Biosysteme) tätig zu sein. Dieses Netzwerk zur quantitativen Analyse molekularer und zellulärer Biosysteme sollte dazu dienen, die Verbindung zwischen Mathematik den Lebenswissenschaften sowie der Medizin herzustellen. Ähnlich wie bei der Gründung des IWR, ging es auch hier wiederum um eine weit gespannte interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Mathematikern, Informatikern, Physikern, Chemikern, Biochemikern, Biologen und Medizinern, um eine gemeinsame Sprache zu finden, die geeignet ist, komplexe Lebensvorgänge adäquat mit quantitativen Modellen zu beschreiben.



**Abb. 24.** Konzept BioQuant.

Das von Berliner Architekten Volker Staab entworfene BioQuant-Forschungsgebäude bietet sehr gute räumliche Voraussetzungen für das enge Verzahnen biologisch medizinischer Grundlagenforschung mit mathematischer Modellierung. Wie auch in der Verbrennungsforschung setzte ich stark auf optische, insbesondere

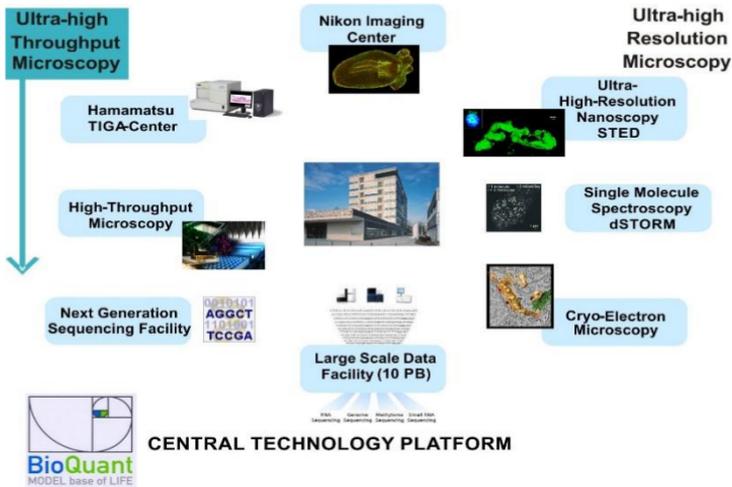
mikroskopische Techniken, die in verschiedenen biologischen Systemen quantitative Daten für die mathematische Modellierung liefern sollen (s. Abb. 24).



**Abb. 25.** Kontrollmechanismen der Genregulation.

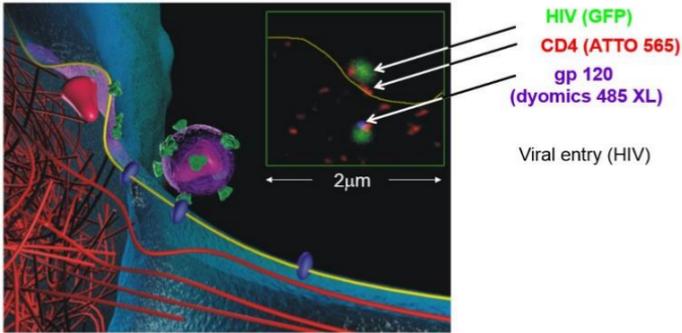
Verglichen mit der Verbrennungsforschung ergibt sich bei der Analyse lebender Systeme aufgrund der komplexen Rückkopplungsmechanismen der genetischen Information zwischen den Ebenen der Moleküle, Zellen, Gewebe und Organe ein sehr viel komplexeres Bild (siehe Abb. 25).

Als Basis wurde das weltweit nach Tokio und Havard dritte Nikon-Center im BioQuant installiert. Parallel dazu gibt es Arbeitsgruppen zur Hochdurchsatzmikroskopie und der ultrahochauflösenden Nanoskopie für die Speicherung der hohen anfallenden Datenmengen konnte eine large scale data facility (LSDF) mit einer PB-Speicherkapazität im BioQuant installiert werden (siehe Abb. 26).



**Abb. 26.** Die zentrale Technologie-Plattform von BioQuant.

Zur Entwicklung der ultrahochauflösenden Mikroskopie ("Nanoskopie") hat Anfang der 90er Jahre einer meiner Diplomanden (Jan Wichmann) einen wichtigen Beitrag geleistet. Er kam eines Tages zu mir und berichtete von einem Freund (Stefan W. Hell), der eine neue Idee für die Überwindung der klassischen Auflösungsgrenze des Mikroskops hätte, dem aber kaum jemand glaubte. Ich ermunterte ihn, die Ideen doch einmal auszuprobieren. Das erfolgte dann in einem dreimonatigen Aufenthalt an der Universität in Turku (Finnland). Jan Wichmann kehrte zurück mit einer Publikation und einem Patent, welches ich durch das damals noch bestehende Professorenprivileg für Erfinder freigeben konnte. Die erste Publikation über die STED-Mikroskopie war dann das vom Nobelpreiskomitee zitierte paper bei der Verleihung des Chemienobelpreises an Stefan Hell. In der Arbeitsgruppe von Stefan Hell am BioQuant konnte die STED-Mikroskopie in zahlreichen Anwendungen eingesetzt werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 27 bei der Untersuchung des Zelleintritts des HI-Virus.



## STED-Nanoscopy

Science 2012  
J. Chojnacki, T. Staudt, B. Glass, P. Bingen, J. Engelhardt,  
M. Anders, J. Schneider, S. Hell, H.G. Krausslich

**Abb. 27.** Untersuchung des Zelleintritts des HI-Virus mittels STED-Mikroskopie.

Der gegebene Rückblick erfüllt mich mit großer Freude und Dankbarkeit. Dankbar bin ich den zahlreichen Diplomanden und Doktoranden und Postdoktoranden, die große Ausdauer und Begeisterung bei der Lösung manch schwieriger Probleme zeigten. Eine ganze Reihe von ihnen ist inzwischen auf Lehrstühlen im In- und Ausland tätig. Darunter auch zwei "wissenschaftliche Enkel" auf den Lehrstühlen für physikalische Chemie in Frankfurt und München. Dankbar bin ich auch den zahlreichen Förderorganisationen im In- und Ausland für die großzügige Unterstützung unserer Forschungsideen. Dankbar bin ich der Universität Heidelberg und zahlreichen Kollegen für eine freundschaftliche und produktive Zusammenarbeit und Ihnen für Ihr Kommen zu dem heutigen Vortrag.

Vortrag gehalten an der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Heidelberg am 30. November 2017.