



Warszawa, 7 kwietnia 2016

Egzotyczne efekty kwantowe mogą rządzić chemią wokół nas

Obiekty świata kwantów mają skrytą i zimnokrwistą naturę: zwykle zachowują się kwantowo tylko wtedy, gdy są znacznie schłodzone i odizolowane od otoczenia. Doświadczenia przeprowadzone przez chemików i fizyków z Warszawy burzą ten prosty obraz. Okazuje się, że jeden z najciekawszych efektów kwantowych nie tylko zachodzi w temperaturach pokojowych i wyższych, ale wręcz gra dominującą rolę w... przebiegu reakcji chemicznych we wrzątku!

Naszą wiedzę doświadczalną o zjawiskach kwantowych czerpiemy na ogół z eksperymentów przeprowadzanych za pomocą wyrafinowanej aparatury i w egzotycznych warunkach: w ekstremalnie niskiej temperaturze i w próżni, izolującej obiekty kwantowe od zaburzającego wpływu otoczenia. Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN (ICChF PAN) w Warszawie, kierowani przez prof. dr. hab. Jacka Waluka wraz z grupą prof. dr. hab. Czesława Radzewicza z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (FUW) właśnie wykazali, że jedno z najbardziej spektakularnych zjawisk kwantowych – tunelowanie – zachodzi nawet w temperaturach przekraczających temperaturę wrzenia wody. Szczególnie zaskakujący jest jednak fakt, że zaobserwowany efekt dotyczy jąder wodoru, które tunelują w cząsteczkach pływających w roztworze. Wyniki pomiarów nie pozostawiają wątpliwości: w badanym układzie, w typowych dla naszego środowiska warunkach, tunelowanie okazuje się głównym czynnikiem odpowiedzialnym za przebieg reakcji chemicznej!

„Chemicy od pewnego czasu oswajają się z myślą, że elektrony w cząsteczkach mogą tunelować. Ale zmiana położenia jednego czy drugiego elektronu to nie reakcja chemiczna. My wykazaliśmy, że w cząsteczce mogą tunelować także protony, czyli jądra atomów wodoru. Po raz pierwszy mamy więc dowód, że reakcja chemiczna może zachodzić wskutek tunelowania, na dodatek w roztworze i w temperaturze pokojowej lub nawet wyższej”, wyjaśnia prof. Waluk.

W swoich doświadczeniach warszawscy naukowcy badali pojedyncze cząsteczki porfircenu ($C_{20}H_{14}N_4$), izomeru porfiryryny. Związki należące do tej grupy występują naturalnie w przyrodzie, m.in. w ludzkiej krwi, gdzie uczestniczą w transporcie tlenu. Ich cząsteczki mają postać płaskich pierścieni węglowych z atomami wodoru na zewnątrz i czterema atomami azotu w centrum, rozmieszczonymi w narożach czworoboku. W przestrzeni otoczonej atomami azotu znajdują się dwa protony, czyli jądra atomów wodoru. Protony te mogą się przemieszczać między atomami azotu. Kwestią otwartą było, czy robią to przesuwając się klasycznie, czy poprzez tunelowanie.

Tunelowanie to konsekwencja probabilistycznej natury obiektów kwantowych. W świecie znanym nam z codzienności, klasycznym, przedmiot zawsze z całkowitym prawdopodobieństwem znajduje się w jednym miejscu, a więc z zerowym we wszystkich innych. Inaczej jest w świecie kwantów. Gdy nic nie zaburza stanu cząstki elementarnej, atomu lub ich niewielkiej grupy, prawdopodobieństwo znalezienia obiektu kwantowego rozmywa się w przestrzeni. Zjawisko to prowadzi do spektakularnych efektów. Gdy człowiek chce pokonać mur, musi się po nim wspinać, a więc mozolnie zwiększać swoją energię grawitacyjną tak długo, aż stanie się większa od bariery wyznaczonej przez ścianę potencjału. Tymczasem nieoznaczoność obiektu kwantowego powoduje, że może się on znaleźć po drugiej stronie bariery bez zwiększania swej energii – po prostu „przenika”. Efekt zachodzi znacznie szybciej niż zwykłe przesuwanie się w przestrzeni i z tym większym prawdopodobieństwem, im mniejsza jest odległość, na którą tuneluje obiekt. Badając czasy przeskoków protonów można ustalić, czy przemieszczały się one klasycznie, czy też tunelowały.

„Rzeczywistość jest mniej jednoznaczna. Im wyżej nasz proton wspina się po drabince energetycznej porflicenu, tym mniejsza szerokość bariery do pokonania. Tunelowanie staje się wtedy coraz bardziej prawdopodobne. Wszystko więc wskazuje, że zanim proton zdąży się wspiać do poziomu energetycznego pozwalającego klasycznie pokonać barierę potencjału, zwykle i tak przetuneluje”, tłumaczy prof. Waluk.

Wspinanie się po barierze potencjału nie jest proste. Gdy protonom w porflicenie dostarczamy energię, wzbudzamy też samą cząsteczkę do coraz to innych drgań. Okazuje się, że spośród 108 możliwych rodzajów drgań w cząsteczce porflicenu jedne zwiększają prawdopodobieństwo tunelowania, inne zaś zmniejszają. Warszawscy badacze, finansowani z grantów Narodowego Centrum Nauki, wyznaczyli stałe szybkości reakcji chemicznych z udziałem porflicenu w zakresie temperatur od 20 do 400 kelwinów, dla przeskoków protonów zachodzących w podstawowym stanie energetycznym cząsteczki oraz w jednym ze wzbudzonych stanów oscylacyjnych, promującym tunelowanie. Na podstawie stałych szybkości wyznaczono czasy przeskakiwania protonów między atomami azotu. Doświadczenia wykonane na zbiorach zimnych, izolowanych cząsteczek sugerowały czasy rzędu kilku pikosekund (milionowych części jednej milionowej części sekundy) – i właśnie takie czasy zaobserwowano w eksperymentach w Warszawie, prowadzonych przez dr. hab. Piotra Fitę i doktoranta Piotra Ciąckę z FUW. Z pomiarów wynika, że tunelowanie nie tylko zachodzi w porflicenie, ale odpowiada – nawet w temperaturze pokojowej! – za co najmniej 80% przeskoków protonów w centrach cząsteczek.

Dominująca rola tunelowania w przebiegu reakcji chemicznej i jego zależność od rodzaju drgań cząsteczki to droga do niespotykanego precyzyjnego kontrolowania przebiegu reakcji chemicznych. Taką chemię, nazywaną chemią selektywną modowo, zademonstrowano już wcześniej, lecz w bardzo niskiej temperaturze. Odkrycie naukowców z IChF PAN i FUW budzi nadzieję, że w przyszłości będzie można dokładnie sterować reakcjami zachodzącymi także w warunkach typowych dla naszego otoczenia. Pływające w roztworze cząsteczki chemiczne, wcześniej wzbudzone w sposób zwiększający ich reaktywność, można byłoby wprowadzać w stan oscylacyjny, który tę reaktywność znacząco obniża (lub odwrotnie). Konkretną reakcję, być może jedną z wielu zachodzących w roztworze, można byłoby wtedy włączać i wyłączać na życzenie, za pomocą niewielkich zmian w ilości energii dostarczanej cząsteczkom wybranego związku.

„Tunelowanie protonów w cząsteczkach porflicenu w roztworze to spektakularny dowód, że nawet w temperaturze pokojowej i w gęstym środowisku efekt czysto kwantowy może rządzić przebiegiem reakcji chemicznej. Ale to nie koniec niespodzianek. Mamy uzasadnione podejrzenia, że w ruchy obu protonów w porflicenie, zawsze przeskakujących razem, jest zaangażowane jeszcze jedno egzotyczne zjawisko kwantowe. Świat chemii wokół nas stałby się wtedy jeszcze ciekawszy. Czy się stanie – dowiemy się z kolejnych doświadczeń”, stwierdza prof. Waluk.

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (<http://www.ichf.edu.pl/>) został powołany w 1955 roku jako jeden z pierwszych instytutów chemicznych PAN. Profil naukowy Instytutu jest silnie powiązany z najnowszymi światowymi kierunkami rozwoju chemii fizycznej i fizyki chemicznej. Badania naukowe są prowadzone w dziewięciu zakładach naukowych. Działający w ramach Instytutu Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

prof. dr hab. **Jacek Waluk**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel. +48 22 3433332
email: jwaluk@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

„Evidence for Dominant Role of Tunneling in Condensed Phases and at High Temperatures: Double Hydrogen Transfer in Porphycenes”; P. Ciąćka, P. Fita, A. Listkowski, Cz. Radzewicz, J. Waluk; Journal of Physical Chemistry Letters 2016, 7, 283-288; DOI: 10.1021/acs.jpcllett.5b02482

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

ICHF160407b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2016/04/ICHF160407b_fot01.jpg

Protony mogą tunelować w cząsteczkach nawet w roztworach o temperaturze wrzątku, stwierdzono w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. Na zdjęciu fragment aparatury pomiarowej. (Źródło: IChF PAN, Grzegorz Krzyżewski)