

Tunnelblick auf Reaktionen

Die langsamste Rate für eine chemische Tunnelreaktion wurde gemessen.

Stephan Schlemmer

Chemische Reaktionen finden naturgemäß in der Quantenwelt der Atome und Moleküle statt. Dennoch lassen sich solche Reaktionen vielfach mit der klassischen Vorstellung der Bewegung massebehafteter Teilchen in der zugrundeliegenden Potentiallandschaft beschreiben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten (Ratenkoeffizienten) werden über den Anteil zur Reaktion führender Bahnen (Trajektorien) der Reaktionspartner auf dem Weg zur Bildung der Reaktionsprodukte ermittelt. Für zahlreiche Reaktionen weist die Potentiallandschaft für niederenergetische Stöße oder solche bei tiefen Temperaturen allerdings Barrieren auf, die nach den Prinzipien der klassischen Physik unüberwindlich sind. Daher kann nur der rein quantenmechanische Tunnelprozess zur Reaktion führen. Die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind entsprechend klein, schwer theoretisch vorherzusagen und entzogen sich bislang in den meisten Fällen einer experi-

mentellen Bestimmung. Nun ist es der Gruppe um Roland Wester gelungen, den Ratenkoeffizienten für die wahrscheinlich langsamste derartige Ionen-Molekül-Reaktion, $D^- + H_2 \rightarrow H^- + HD$, in einem Ionenspeicherexperiment zu bestimmen [1].

Der Tunneleffekt kommt vor allem für leichte Reaktionspartner zum Tragen. Das gilt insbesondere, wenn Wasserstoff im Spiel ist, denn die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt exponentiell mit wachsender Masse des tunnelnden Teilchens. In der hier betrachteten Reaktion handelt es sich um ein Proton, das vom molekularen Wasserstoff an das D^- -Ion übertragen wird. Dieser Protonentransfer ist ein elementarer Prozess in vielen Reaktionen und spielt in der Chemie des interstellaren Mediums eine wesentliche Rolle. An der hier betrachteten Reaktion sind lediglich zwei Protonen, ein Deuteron und vier Elektronen beteiligt. Für solche Systeme lässt sich die Potentialfläche ohne Näherungen

sehr exakt und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit mit hoher Genauigkeit berechnen [2]. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist mit $3,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ extrem klein. Dieser Wert bedeutet, dass rund 100 Milliarden $D^- + H_2$ -Stoßversuche notwendig sind, bevor das Tunneln gelingt.

Solch unwahrscheinliche Prozesse zu beobachten, ist eine besondere Herausforderung, denn die Reaktionspartner müssen lange Zeit für die Reaktion zur Verfügung stehen. Dafür eignet sich ein Tieftemperatur-22-Pol-Ionenspeicher [3] ideal. Darin lassen sich die D^- -Ionen über fast 1000 Sekunden speichern und können immer wieder mit dem als Hintergrundgas vorhandenen H_2 stoßen (Abb. 1a). Je mehr H_2 zur Verfügung steht, desto höher ist die Stoßrate und umso wahrscheinlicher findet eine Reaktion statt. Um das Ergebnis der Reaktion beobachten zu können, wird der Speicher am Ende geöffnet und alle gespeicherten Ionen werden in ein Flugzeitmassenspektrometer geschickt, in dem sowohl die verbleibenden Reaktanten (D^- -Ionen) als auch die Reaktionsprodukte (H^- -Ionen) gleichzeitig analysiert werden (Abb. 1b). Nach mehreren solcher Messungen ist erkennbar, dass der Anteil der gebildeten H^- -Produkte mit der Wechselwirkungszeit im Speicher wächst (Abb. 2a). Allerdings geschieht dies nicht rein linear, wie bei der sehr geringen Reaktionsrate¹⁾ der betrachteten Reaktion erwartet, sondern die Kurve knickt leicht ab. Das weist auf einen Verlustprozess, dessen Mechanismus erst in aufwändigen Experimenten und Simulationen zu verstehen war, bevor sich die Experimente sicher auswerten ließen.

Im 22-Pol-Ionenspeicher beeinflusst das elektrische Feld die Bewegung der Ionen nur in der Nähe der

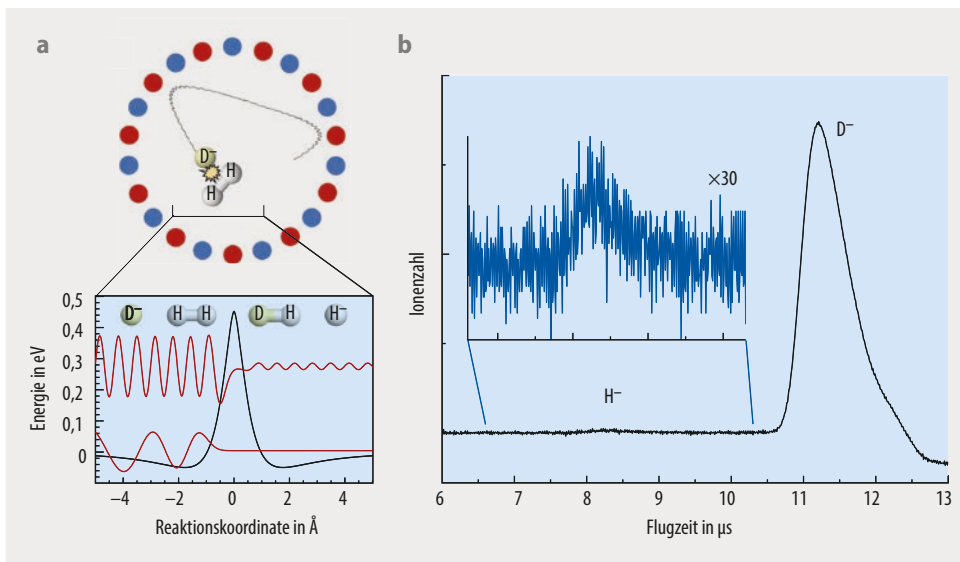


Abb. 1 Bei der 22-Pol-Ionenfalle (a, Querschnitt entlang der Fallenachse) wird an ihren Stäbe (rote und blaue Kreise) abwechselnd eine positive/negative HF-Spannung angelegt, sodass die D^- -Ionen (Reaktanten) über lange Zeiten gespeichert sind. Bei Stößen mit H_2 kann der Protonenaustausch nur mittels Tunneln durch die Reaktionsbarriere erfolgen, wie hier durch die schematischen Wellenfunktionen gezeigt ist. Das am MCP-Detektor gemessene Ionensignal trennt Reaktanten (D^- -Ionen) und Produkte (H^- -Ionen) nach ihrer Flugzeit (b). Eine ausreichende Zahl von Produkten zeigt sich bereits bei der niedrigsten H_2 -Dichte von $2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nach einer Speicherzeit von 950 s.

¹⁾ Dieses Verhalten ist typisch für langsame Reaktionen, die der Kinetik einer Reaktion „pseudo-erster Ordnung“ folgen, vergleiche z. B. [bit.ly/3ZDK90x](https://doi.org/10.1002/anie.201911919) (S. 19).

Elektroden (**Abb. 1a**). Durch Stöße mit einem gekühlten Puffergas werden die Ionen weitestgehend thermalisiert, was besonders effektiv für ein schweres Ion und ein leichtes Puffergas zutrifft. Da es für die hier gespeicherten D^- - und H^- -Ionen kein leichteres Puffergas gibt, ist der Kühleffekt begrenzt. Dadurch weicht die Geschwindigkeitsverteilung beider Ionensorten von der Boltzmann-Verteilung ab, insbesondere durch einen höherenergetischen Anteil. Die Gruppe von Roland Wester hat die tatsächlichen Geschwindigkeitsverteilungen der Ionen in Stößen mit dem H_2 -Gas simuliert und findet eine Verteilung, die sich sehr gut durch eine sogenannte Tsallis-Funktion beschreiben lässt (**Abb. 2b**). Die genauere Untersuchung dieses Heizeffekts zeigt zudem eine Dichteabhängigkeit, bei welcher der höherenergetische Anteil der Verteilung zunimmt und dabei immer höhere Energien annimmt. Dieses Verhalten war zunächst unerwartet, da das kalte Gas die Ionen abbremst. Finden allerdings Stöße der Ionen mit dem Gas in der Nähe der Elektroden statt, kann ein durch das elektrische Feld beschleunigtes Ion Energie aufnehmen. Bei niedrigen Dichten folgen diesem Prozess erneute thermalisierende Stöße. Für das hier vorgestellte Experiment sind aber nun wegen der langsamen Reaktion vergleichsweise hohe H_2 -Dichten erforderlich. Daher können hier mehrere heizende Stöße aufeinanderfolgen und zu den Abweichungen von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung führen, wie die Simulationen eindrucksvoll zeigen. Die so geheizten D^- - und H^- -Ionen verlassen den Speicher mit einer kleinen, aber messbaren Rate, was das abknickende Verhalten der Kinetik (**Abb. 2a**) richtig beschreibt. Dieser Effekt fällt aufgrund der geringen Masse für das H^- -Ion noch stärker aus als für das D^- -Ion, was in separaten Studien im gleichen Experiment detailliert untersucht wurde [1].

Bringt man nun dieses Wissen um die reale Geschwindigkeitsverteilung der Ionen im 22-Pol-Ionenspeicher und die experimentell bestimmten Verlustraten mit in die Modellierung der Kinetik ein, leitet sich schließlich die Rate ab, mit der das H^- -Produkt

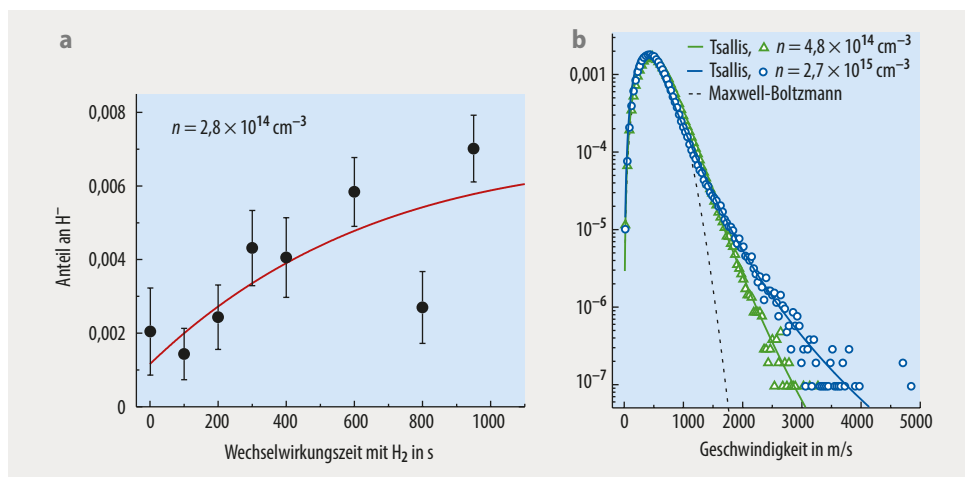


Abb. 2 Der Bruchteil der aus der Ionen-Molekül-Reaktion entstandenen H^- -Ionen lässt sich als Funktion der Zeit für eine H_2 -Dichte von $2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bestimmen (a). Die rote Kurve beschreibt einen Fit der Reaktionskinetik unter Berücksichtigung eines gleichzeitigen Verlusts von Ionen aus dem hochenergetischen Teil der Geschwindigkeitsverteilung. Die Verteilung der Relativgeschwindigkeiten zwischen den Ionen und dem Maxwell-Boltzmann-Wasserstoffgas bei 10 K ist hier für zwei unterschiedliche Puffergasdichten gezeigt (b, simulierte Werte: Punkte, Linien: gefittete Tsallis-Funktionen). Zum Vergleich ist eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung vollständig thermalisierter Ionen eingezeichnet (gestrichelte Linie).

entsteht. Für die niedrigsten H_2 -Dichten zeigt sich – wie erwartet – ein linearer Zusammenhang, aus dem der Ratenkoeffizient für die Protonentransferreaktion folgt. Der experimentelle Wert von $(5,2 \pm 1,6) \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ stimmt sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein.

Dieses Ergebnis und der kritische Vergleich stellen einen Meilenstein im Verständnis elementarer chemischer Reaktionen dar. Diese Erkenntnisse waren nur durch das detaillierte Verständnis der tatsächlichen Stoßprozesse in einem Ionenspeicher zu gewinnen. Derart wegweisende Experimente sind nun auch für andere

Ionen-Molekül-Reaktionen möglich. In Zukunft gilt es, die tatsächlichen Geschwindigkeitsverteilungen gespeicherter Ionen, die hier simuliert wurden, auch experimentell zu bestimmen.

[1] R. Wild et al., *Nature* **615**, 425 (2023)
 [2] Chi Hong Yuen et. al., *Phys. Rev. A* **97**, 022705 (2018); Erratum: *Phys. Rev. A* **102**, 069901 (2020)
 [3] D. Gerlich, *Phys. Scr. T* **59**, 256 (1995)

Der Autor

Prof. Dr. Stephan Schlemmer,
 I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln,
 Zùlpicher Straße 77, 50937 Köln

Kurzgefasst

Wirbel „hören“ Ziffern

Einem Team belgischer und deutscher Forschenden ist es gelungen, ein Material zu entwickeln, das gesprochene Ziffern erkennt. Dazu nutzten sie Skyrmionen: Die kleinen magnetischen Wirbel befinden sich in einem dünnen magnetischen Film. Wird die Sprache in Spannungssignale umgewandelt, verformen diese die Skyrmionen, sodass abhängig von der Ziffer unterschiedliche Muster entstehen. Ein Computer ordnete die Muster in mehr als 97 Prozent aller Fälle korrekt zu – die beste Leistung eines solchen Systems bisher.

R. Msiska et al., *Adv. Intell. Syst.* 2200388, DOI: 10.1002/aisy.202200388

Unterdrückte Ypsilons

Mit dem STAR-Detektor am Relativistic Heavy Ion Collider des Brookhaven National Lab in den USA ist es gelungen, den Zerfall von Y-Mesonen nach Kollisionen von Goldkernen mit einer Schwerpunktsenergie von 200 GeV zu untersuchen. Die gebundenen Quark-Antiquark-Zustände treten dabei seltener auf als in Kollisionen relativistischer Protonen. Diese Unterdrückung fällt für den Grundzustand deutlich kleiner aus als für angeregte Zustände – und soll in Zukunft dabei helfen, die Temperatur des erzeugten Quark-Gluon-Plasmas zu bestimmen.

STAR Collaboration, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 112301 (2023)