

UniPress

Augsburg

1/87

Reaktionskinetik bei tiefen Temperaturen

Unsere tägliche Erfahrung zeigt immer wieder, daß Reaktionen langsamer ablaufen, je kälter die Umgebung ist. Schon unsere Ahnen haben bemerkt, daß Fleisch länger haltbar ist, wenn es eingefroren wird. Prozesse, wie chemische Reaktionen, bei denen gewisse Teilchen eine Energieschwelle überwinden müs-

sen, spielen in einer Vielfalt von Systemen eine wichtige Rolle. Neben chemischen Reaktionen finden wir solche Vorgänge bei Diffusionsprozessen in Festkörpern, biologischem Transport und Speicherung, oder bei Kernreaktionen. Ja, selbst die Entstehung unseres Universums kann aufgrund aktueller Theorien als eine

Reaktion vom Materiezustand "Nichts" (Vakuum) zum Materiezustand "Masse" erklärt werden.

Klassische Reaktionstheorie

Es sind nun ca. hundert Jahre vergangen, seit dem der schwedische Physiko-Chemiker Svante Arrhenius die Gesetzmäßigkeit entdeckt hat, nach der die meisten Reaktionsvorgänge ablaufen. Aufgrund dieses Gesetzes ist die Reaktionsrate proportional zum Arrheniusfaktor, $\exp(-E_b/kT)$, wobei E_b die Aktivierungsenergie und T die Temperatur bedeutet. (k ist die Boltzmannkonstante; d. h. kT ist die thermische Energie des Reaktionspartikels.) Laut dieser Gesetzmäßigkeit kommen am absoluten Nullpunkt (d. h. bei minus 273 Grad Celsius) alle Reaktionen völlig zum Stillstand. Daß dem in der Natur nicht so ist, dafür sorgt die Quantenmechanik, die Theorie für das Mikrouniversum der Atome und Moleküle.

Tunneleffekt

Experimente bei tiefen Temperaturen (siehe dazu Fig. 1) offenbaren ein Versagen des Arrhenius-Gesetzes. Typisch ist, daß die Reaktionsrate nicht exponentiell nach null verschwindet, sondern auf einen nur schwach temperaturabhängigen Wert einpendelt. Die Existenz einer endlichen Tieftemperatur-Reaktionsrate ist ein wichtiges Resultat; ohne sie hätten nämlich im Kosmos bei tiefsten Temperaturen, nahe dem absoluten Nullpunkt, nicht schon die elementaren Bausteine für späteres Leben entstehen können. Klassisch ist es so, daß jedes Teilchen vor der eigentlichen Reaktion die Aktivierungsenergie aufbringen muß. In unserer alltäglichen Welt beträgt die thermische Energie von Molekülen oder Atomen bei Zimmertemperatur etwa ein Zehntel der notwendigen Aktivierungsenergie. Damit eine Reaktion möglich wird, muß das Teilchen somit mindestens ein Zehnfaches seiner mittleren thermischen Energie aufbringen. Man könnte es also fast mit dem Lotto vergleichen, bei dem ohne Einsatz das große Preisgeld ja auch nicht zu gewinnen ist. Bei tiefen Temperaturen, wie zum Beispiel der Temperatur des flüssigen Heliums von minus 268 Grad Celsius, sind die typischen Aktivierungsenergien 700 bis 1000 mal größer als die dazugehörige kleine thermische Energie. Somit erhält man bei tiefen Temperaturen Reaktionszeiten in der Größenordnung von e^{700} Sekunden, was immens viel länger ist als das geschätzte Alter unseres Universums von ca. e^{34} Sekunden. - Also würden überhaupt keine Prozesse ablaufen. - Nun jedoch könnte man ja Preisgeld gewinnen, ohne überhaupt einen Einsatz zu zahlen, wenn man es einfach nur abholen würde.

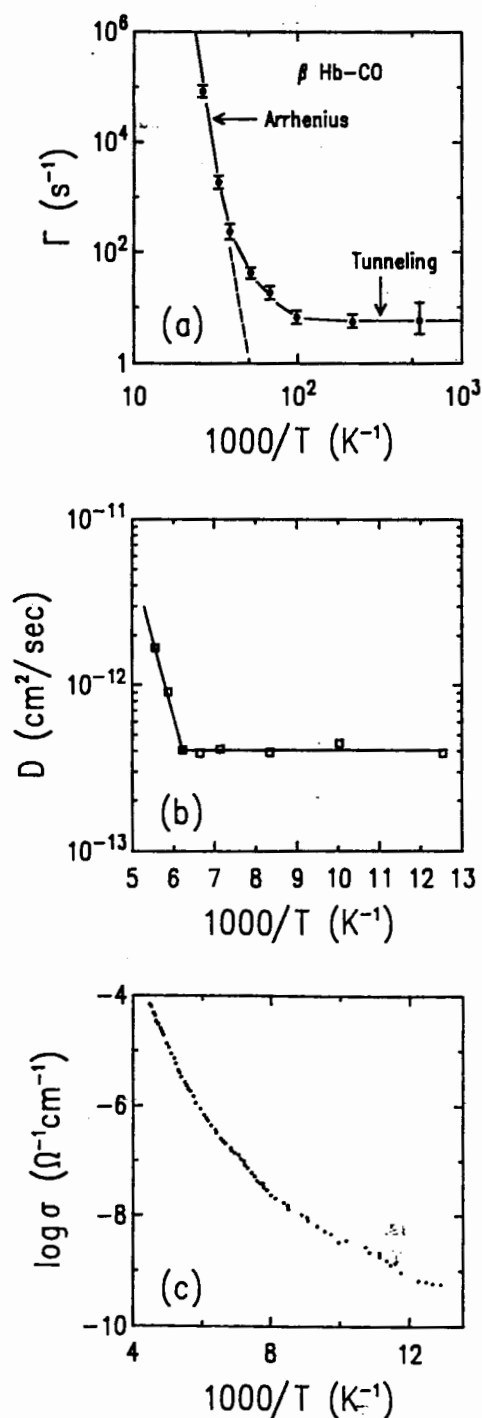


Fig. 1: Tieftemperatur - Reaktionsraten von drei verschiedenen Prozessen, bei denen der Tunnel-effekt die Rate entscheidend mitbestimmt. (a) Reaktionsrate Γ für die Bindung von Kohlenmonoxid an Eisen im Hämoglobin. (b) Wasserstoffdiffusion D auf der Oberfläche von Wolfram. (c) Elektrische Leitfähigkeit einer Titan-Vanadium-Legierung.

In diesem Zusammenhang (siehe Fig. 2) könnte die Reaktion stattfinden, wenn das Teilchen in der stabilen Mulde unter dem Potentialberg einfach durchmarschieren ("tunneln") könnte. Dieses Phänomen erlaubt nun tatsächlich die Quantenmechanik. Der Tunneleffekt ist eine direkte Konsequenz der Teilchen-Welle Dualität der Materie. In der makroskopischen Welt ist diese Dualität praktisch nicht nachweisbar. So zum Beispiel beträgt die Wellenlänge des Autors bei einem Spaziergang mit 2m/sec. durchschnittlicher Geschwindigkeit bei seinem Eigengewicht von 73 kg nur winzige $4.5 \cdot 10^{-36}$ m, also unmeßbar klein. Im Gegensatz dazu haben Protonen bei Zimmertemperatur (25°C) eine Wellenlänge von $1.8 \cdot 10^{-10}$ m, was typisch dem Durchmesser eines Wasserstoffatoms entspricht. (Elektronen, die im Fernsehapparat auf den Bildschirm prasseln, haben typisch eine Wellenlänge von 10^{-11} m.) Da Barrierenbreiten von derselben Größenordnung sind wie Atomdurchmesser, spielt also der quantenmechanische Tunneleffekt eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Der Tunneleffekt dominiert bei tiefen Temperaturen über thermische Hüpfprozesse.

Einfluß von Dissipation

Bisher haben wir nur die Aktivierungsbarriere als reaktionshemmendes Maß aufgeführt. Damit die Aktivierungsenergie im Laufe der Zeit für ein reaktives Teilchen überhaupt aufgebracht werden kann, sind Fluktuationskräfte notwendig. Diese Fluktuationskräfte sind das Resultat der Wechselwirkung des reaktiven Teilchens mit seiner Umgebung. Umgekehrt bedingen diese zufälligen Kräfte ihrerseits Reibungskräfte mittels des Fluktuation-Dissipation Theorems, die die Bewegungen des reaktiven Teilchens auf dem Weg zur Aktivierungsschwelle dämpfen. Das Studium dieser dissipativen Kräfte auf die Reaktionskinetik stellt das eigentliche Hauptproblem innerhalb der Reaktionstheorie dar. Im klassischen (Hoch)-Temperaturbereich wirkt sich die Dissipation grundsätzlich nur auf den Vorfaktor der Rate aus; d. h. auf den Koeffizienten κ , der die Proportionalität zwischen Reaktionsrate und Arrheniusfaktor beschreibt. Eines unserer Forschungsprojekte hier an der Theoreti-

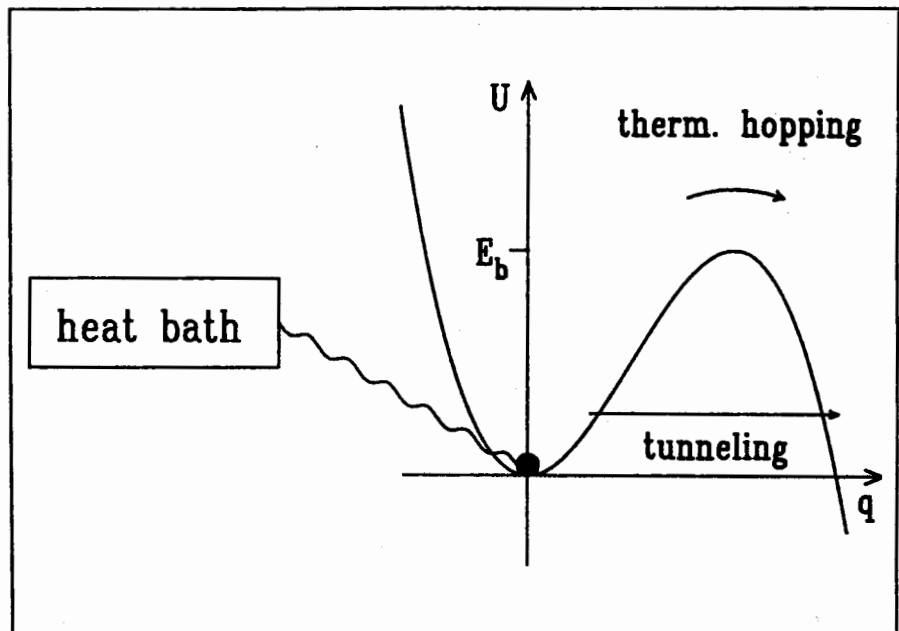


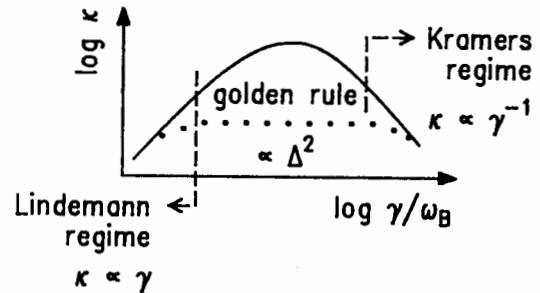
Fig. 2: Der Metastabile Zustand. Das Teilchen kann aufgrund thermischer Aktivierung über den Potentialberg hüpfen oder aber mittels Tunneleffekts durchqueren.

schen Physik in Augsburg ist gerade das Studium des Vorfaktors der Reaktionsrate (siehe Fig. 3). Insbesondere verschwindet dieser Vorfaktor und somit die Rate selbst für große Dämpfung. Interessanterweise verschwindet die Reaktivität nicht nur bei sehr großer Reibung, sondern auch bei sehr geringer Dämpfung. Dieses, anfänglich etwas erstaunliche Resultat, ist die Konsequenz eines dynamischen Nicht-Gleichgewichts, das den Mechanismus des Wiederauffüllens der höheren Energiezustände um die Aktivierungsenergie herum zum Erliegen bringt.

Tunneltemperatur

Beim Übergang zu tieferen Temperaturen setzen sich die Quanteneffekte mehr und mehr durch. Bei einer typischen Temperatur T_0 (Tunneltemperatur) halten sich die Aktivierungsübergänge und die Tunnelprozesse gerade die Waage: Oberhalb T_0 überwiegen somit hauptsächlich die thermischen Hüpfprozesse der klassischen Theorie. Um die Temperatur T_0 herum ergibt sich für die Reaktionsrate in Funktion der Temperatur ein charakteristisches Umbiegen zu einem annähernd konstanten Tieftemperaturwert. Die Tunneltemperatur selbst hängt nun von Stärke und Typ der Dissipation ab. Üblicherweise sinkt die Tunneltemperatur mit zunehmender Stärke der Reibungskräfte. Unterhalb dieser Tunneltemperatur verliert das Arrheniusgesetz seine Gültigkeit. Der Arrheniusfaktor, $\exp - E_b/kT$ wird durch eine neue Größe ersetzt, die in der Fachliteratur "Bounce-Wirkung" genannt wird. Im Gegensatz zum Arrheniusfaktor hängt diese Bounce-Wirkung auch in komplizierter

Fig. 3: Qualitative Abhängigkeit der diffusiven Transmission κ (d. h. Wert des Raten-Vorfaktors) bei thermischer Aktivierung als Funktion der Dämpfung γ . Die entsprechenden stochastischen Teilchentrajektorien an der Barrierschwelle eines symmetrischen Doppeltopfes sind in Figur (i) - (iii) aufgezeichnet. (i) Relaxationsverlauf bei kleiner Dämpfung (Energie Diffusion); (ii) überdämpfte Relaxation bei großer Dämpfung; (iii) Teilchenbewegung bei frequenzabhängiger Dämpfung.



Weise von der Dissipation ab und besitzt im Bereich sehr tiefer Temperaturen ein universelles Temperatugesetz (T^2 - Gesetz). Das Problem der Quantendissipation wird hier an der Augsburger Theoretischen Physik besonders eingehend studiert. Ihr Einfluß auf die Reaktionsrate wurde im gesamten Temperaturbereich, ausgehend vom absoluten Nullpunkt bis zur Zimmertemperatur, untersucht.

Anwendungen finden diese Studien in der Halbleiterphysik, wo grundsätzliche Fragen, wie makroskopisches Quantentunneln und makroskopische Quantenkohärenz, oder auch etwa die Frage der Zeitdauer für dissipatives Tunneln experimentell und theoretisch untersucht werden. Auch praktische Probleme, wie resonantes Tunneln, oder die dissipative Transmission (oder Reflexion) von Teilchen, z. B. wichtige Prozesse in der Tunnelmikroskopie und Oberflächenphysik, werden in unserer Forschungsgruppe analysiert. In Zusammenarbeit mit ausländischen Wissenschaftlern forschen wir auch auf chemisch-physikalischen Systemen, bei denen das Zusammenspiel zwischen Elektronen (Fermionen) und viel schwereren Atomkernen zu besonders interessanten physikalischen Phänomenen Anlaß gibt.

Peter Hänggi

