

# واکنشهای شیمیایی کوانتومی در سرمای ژرف

وایتالی ای. گلدانسکی

اثرهای کوانتومی، انجام برخی از واکنشهای ممنوع کلاسیک را در نزدیکی صفر مطلق مجاز می‌سازد و این نظر را پیش می‌آورد که ممکن است ابرهای تیره و سرد غبار کهکشانی بذر زندگی در بر داشته باشند.

نتیجه گیری به شدت مورد بحث و مشاجره قرار گرفته، ولی در میان پژوهشگرانی که به بررسی ابرهای کهکشانی به عنوان مکان رویداد تکامل ماقبل زیستی ترکیبات لازم برای زندگی، علاقه دارند، هیجان ایجاد کرده است.

من قصد آن را ندارم که ادعاهای هویل و وایکرساین را تأیید یا رد نمایم. لکن میل دارم خاطر نشان سازم که احتمال تکامل فرمالدهید بین ستاره‌ای به یک مولکول پیچیده، فقط از طریق تونل-زدن امکانپذیر است. در صحبت از نقشی که واکنشهای سرد احتمالاً در تکامل ترکیبات زیستی بازی می‌کنند، بی‌مناسبت نیست که سخنان شاعر روسی ولادیمیر مایاکوفسکی<sup>۱</sup> خطاب به الکساندر پوشکین<sup>۲</sup> رمان نویس و شاعر روسی را بازگو کنیم، «جاودانگی از آن ماست، چرا چند ساعتی را نباید بسر بریم؟»

سرعت هرواکنش شیمیایی، سرد یا گرم، به خصوصیت مهمی به نام انرژی فعالسازی بستگی دارد که می‌توان آن را به صورت زیر در نظر گرفت. می‌توان چنین پنداشت که هر مولکولی در ته آنچه که چاه پتانسیل نامیده می‌شود قرار دارد، عمق و پهناى چاه به آرایش فضایی اتمهای سازنده مولکول بستگی دارد و ضمن واکنش تغییر می‌کند. بنابراین یک واکنش شیمیایی معادل است با گذار یک مولکول از ته یک چاه به ته چاهی دیگر. از دیدگاه کلاسیک، چنین انتقالی تنها با عبور از روی سد فعالسازی، یا پتانسیل بین چاهها، که ارتفاع آن را انرژی فعالسازی واکنش می‌نامند، امکانپذیر است. هر قدر انرژی فعالسازی بیشتر باشد، واکنش کندتر خواهد بود.

انرژی فعالسازی، نوعاً بیش از ده برابر از انرژی حرارتی مولکولهای دنیای معمولی ما، که دمای آن تقریباً برابر  $300^\circ K$  می‌باشد، بزرگتر است. انرژی فعالسازی در دمای هلیوم مایع ( $4.2^\circ K$ ) بیش از هزار مرتبه از انرژی حرارتی مولکولها بیشتر است. بنابراین طبق شیمی کلاسیک هم در دمای اتاق و هم در دمای هلیوم مایع امکان انجام بسیاری از واکنشها وجود ندارد مگر آنکه

با توجه به تجربیات روزمره چنین استنباط می‌شود که واکنشهای شیمیایی در دماهای پایین کند می‌شوند. مثلاً از طریق انجماد می‌توان گوشت را انبار کرد، واقعیتی که به نظر می‌رسد حتی پیشینیان نیز بدان واقف بوده‌اند. حدود یک قرن پیش شیمی-فیزیکدان سوئدی، ساوانتی آرنیوس قانونی در شیمی کلاسیک وضع نمود که سرعت واکنش شیمیایی را به دما مربوط می‌ساخت. مطابق معادله آرنیوس، سرعت کلیه واکنشهای شیمیایی در صفر مطلق (صفر کلونین و یا منهای  $273$  درجه سلسیوس) باید صفر شود، به عبارت دیگر، تمام واکنشهای شیمیایی باید متوقف شوند.

گرچه معادله آرنیوس سرعت واکنشهای شیمیایی را به طور صحیح در دماهای نسبتاً بالا پیش‌بینی می‌کند، ولی شواهد تجربی نشان می‌دهد که این معادله در دماهای پایین صدق نمی‌کند. در این ناحیه نقش یک اثر کوانتومی به نام تونل زنی پدیدار می‌شود که انجام واکنشهای ممنوع شیمیایی را مجاز می‌سازد. به طور نمونه، همه اتمها گرچه از نظر کلاسیک دارای انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای دافعه حاصل از اتمهای دیگر نیستند اما می‌توانند از سدهای پتانسیل ناشی از این نیروهای دافعه تونل زده، مولکول پیچیده‌ای را تولید کنند. با وجود اینکه سرعت تشکیل مولکولهای پیچیده فوق‌العاده کند است ولی فرایند تونل زنی می‌تواند نقش مهمی را ایفا کند.

در این ارتباط من امکان یک سابقه سرد برای حیات را پیشنهاد کرده‌ام و آن تشکیل مولکولهای آلی نسبتاً پیچیده در سرمای ژرف ماورای فضا است که معمولاً دمای آن فقط به چند درجه کلونین می‌رسد. پرتوهای کیهانی (پروتونها و دیگر ذرات پر انرژی) می‌توانند سنتز چنین مولکولهایی را در ابرهای تیره غبار بین ستاره‌ای آغاز کنند. سپس واکنش به‌کندی، ولی قطعاً از طریق تونل زدن، پیشرفت می‌کند. یک سال پس از این پیشنهاد (۱۹۷۳) دو اختر شناس انگلیسی فرد هویل<sup>۱</sup> و ان. سی. وایکراماساین<sup>۲</sup> دلایلی ارائه دادند که فرمالدهید بین ستاره‌ای به پلی‌ساکاریدهای پایدار نظیر سلولوز و نشاسته تکامل پیدا کرده است. هرچند که این

1. Vladimir Mayakovski 2. Aleksander Pushkin

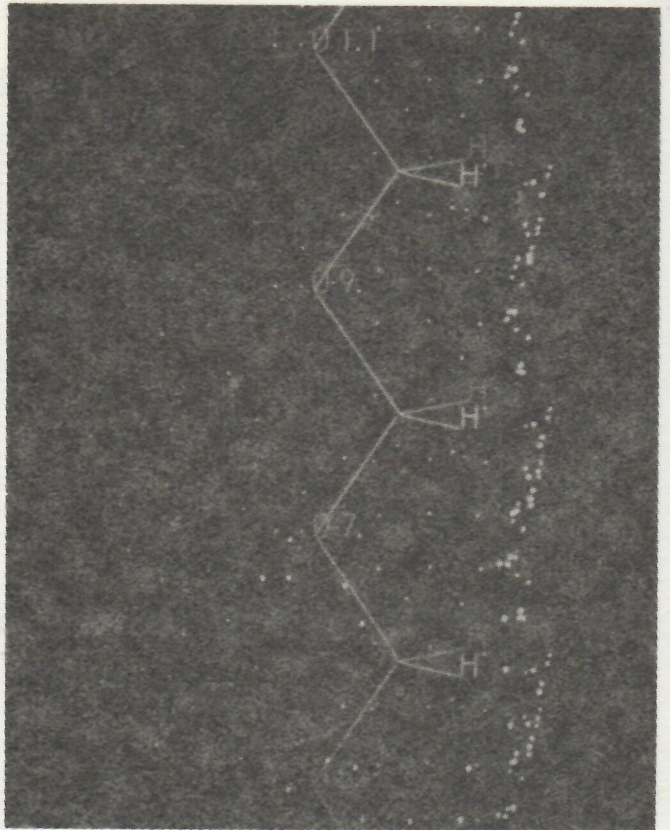
1. Fred Hoyle 2. N.C. Wickramasinghe

کوانتومی از میان سد فعالسازی از احتمال زیادی برخوردار خواهد بود. این پدیده با آنچه که در برخورد يك موج نوری با سطح يك ماده کدر رخ می دهد شباهت دارد. در ماده کدر قسمتی از موج منعکس و قسمتی توسط محیط جذب می شود. هر گاه محیط کدر به قدر کافی نازک باشد قسمت نفوذی موج در طرف دیگر ظاهر خواهد شد.

یکی از اولین پیروزیهای تونل زدن هنگامی به دست آمد که جرج گامو<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۸ این نظریه را برای توضیح کمی سرعت واپاشی برخی از عناصر رادیواکتیو به کار برد. يك سال بعد دیوید ج. بورچین<sup>۲</sup> در دانشگاه ایلینوی فرضیه نفوذ از سد فعالسازی واکنش شیمیایی را از طریق يك مکانیسم تونلی ارائه داد. رونالد بل<sup>۳</sup> به هنگام اشتغال در دانشگاه آکسفورد کمکهای شایانی به درک مفهوم تونل زنی در واکنشهای شیمیایی کرد. به ویژه آنکه او معادلاتی برای احتمال نفوذ ذرهها از درون سدهای فعالسازی با شکلهای متفاوت به دست آورد. پیشگوییهای او بعداً در مورد واکنشهایی که در دماهای نسبتاً بالا صورت می گیرد، در دماهایی که مشخصه فازی مواد است، مورد تأیید قرار گرفت.

اخیراً پژوهشگران به جستجوی تونل زنی در واکنشهای شیمیایی در دماهای پایین پرداخته اند. در چنین شرایطی تعداد گذارها از طریق تونل زنیهای کوانتومی بر تعداد گذارهای کلاسیک آرنیوسی از روی سد فعالسازی غلبه می کند. من مفهوم دمای تونلی را در مقاله ای که در سال ۱۹۵۹ نوشته شده معرفی کرده ام: دمای که در زیر آن گذارهای زیرسدی یا تونلی خیلی بیشتر از گذارهای روی سدی یا آرنیوسی است و مکانیک کلاسیک جای خود را به مکمل کوانتومی خود می دهد.

مثلاً فرض کنید ارتفاع يك سد فعالسازی ۴ره الکترون ولت (يك انرژی فعالسازی نمونه برای بسیاری از واکنشهای شیمیایی) و پهنای آن دو واحد آنگسترم یا تقریباً قطر يك اتم باشد (يك آنگسترم يك ده میلیونیم متر است). در این صورت دمای تونلی محاسبه شده برای اتم هیدروژن نزدیک به  $160^\circ K$  و برای دوتریم، ایزوتوپ سنگین هیدروژن، در حدود  $120^\circ K$  است. در مورد اتمهای سنگینتر و یا مولکولها دمای تونلی بازم پایینتر است زیرا به نسبت ریشه دوم جرم ذره کاهش می یابد. این امر توضیحی است برای این پرسش که چرا برای مشاهدات معتبر و مهم تونل زنی در واکنشهای شیمیایی باید در ناحیه سرمازایی کار کرد. پدیده دیگری نیز در دماهای پایین رخ می دهد. در نزدیکی صفر مطلق کلیه مولکولها به تراز انرژی نقطه صفر می روند، یعنی آنها به پایه سد فعالسازی، جایی که فاصله بین چاههای پتانسیل حداکثر است، سقوط می کنند، چون با افت دما این فاصله ثابت می ماند احتمال تونل زنی به يك حد معین می رسد که مستقل از دماست. هنگام وقوع چنین حالتی سرعت واکنش به حد پایینی دمای کوانتومی خود می رسد. من همچنین در مقاله ۱۹۵۹ وجود چنین حدی را نتیجه گرفته و مورد تجزیه و تحلیل قرار دادم. تونل زنی از درون سد انرژی فعالسازی لزوماً به خودی خود به ظهور حد پایین دما برای سرعت واکنش منجر نمی شود. لکن وجود چنین



شکل ۱

بسیار فرمالدهید، زنجیری بلند از تکههای فرمالدهید را می توان در دمای هلیوم مایع ( $4.2^\circ$  درجه کلوین یا منهای  $269^\circ$  درجه سلسیوس) سنتز کرد. طبق قوانین کلاسیک بیشتر واکنشهای شیمیایی باید در چنین دمای پایینی متوقف شوند؛ سنتز بسیار فرمالدهید از يك اثر کوانتومی موسوم به تونل زنی ناشی می شود. در سرمای ژرف فضا، فرمالدهید ممکن است حتی به مولکولهای پیچیده آلی نظیر نشاسته و سلولوز تکامل یابد. در این تصویر کامپیوتری که توسط پال واینر (Paul Weiner) و همکارانش در دانشگاه روتجرز (Rutgers) تهیه شده نقطه های قرمز پیرامون اتمهای اکسیژن (O) نقاط پتانسیل منفی و نقطه های آبی پیرامون اتمهای هیدروژن (H) و اتمهای کربن (رئوس بدون برجسب) نقاط پتانسیل مثبت را نشان می دهند.

(به شکل پشت جلد مجله مراجعه کنید.)

انرژی اضافی به آنها داده شود. به عبارتی وضعیت شبیه يك بخت آزمایی است: پیش از آنکه بتوانید چیزی ببرید باید برای خرید بلیت بخت آزمایی پول کافی فراهم کنید.

مع هذا، هر گاه مولکولهای واکنش دهنده بتوانند بدون آنکه مجبور به عبور از روی سد بین دو چاه (انرژی فعالسازی) باشند، از ته يك چاه پتانسیل به ته چاهی عمیقتر تونل بزنند، می توان گفت که بدون زحمت خرید بلیت برنده شده ایم.

تونل زدن نتیجه مستقیم يك اصل اساسی نظری کوانتومی یعنی دوگانگی ماده و تابش است. این دوگانگی، در دنیای بزرگی که با آن آشنا هستیم، گرچه منسوخ نیست، ولی درحاشیه قرار می گیرد و معمولاً قابل ملاحظه نیست. این در دنیای کوچک، در حوزه واکنشهای شیمیایی است که آثار مکانیک کوانتومی به صحنه می آیند. رفتار «ذراتی» نظیر اتمها و مولکولها اغلب زیر نفوذ خصوصیات شبه موجی آنها قرار می گیرد.

هر گاه پهنای سد از طول موج مشخصه ذره کمتر باشد تونل زدن

1. George Gamow 2. David G. Bourgin 3. Ronald P. Bell

حدی دلالت بر آن دارد که در دماهای پایین آثار مکانیک کوانتومی از آثار کلاسیک قویتر است و تونل زنی نقش تعیین کننده‌ای را به عهده دارد.

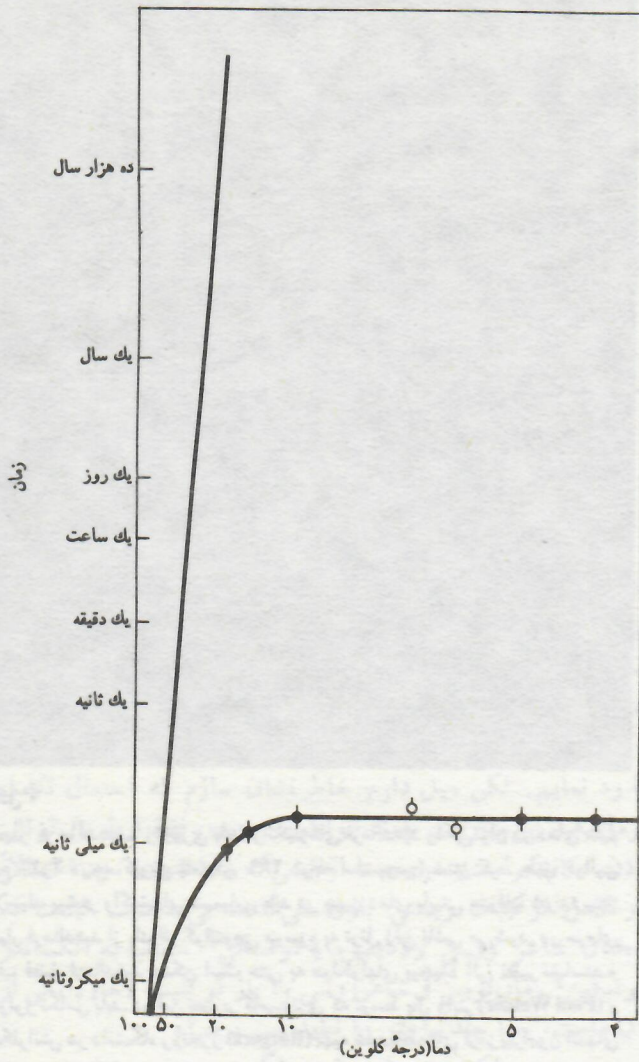
تونل زنی چه اثری بردسته مهمی از فرایندهای شیمیایی به نام واکنشهای اکساکاهشی دارد؟ چنین واکنشهایی که قدیمیترین شاخه شیمی را تشکیل می‌دهند به طور نموداری می‌توانند با انتقال یک الکترون از یک جزء شیمیایی به جزء دیگر توصیف شوند. اتم یا مولکولی که الکترون از دست می‌دهد را کاهنده و یا دهنده الکترون نامند و اتم یا مولکولی که الکترون دریافت می‌دارد اکسنده و یا گیرنده الکترون گویند (به معنای وسیع کلمه، اسید یک اکسنده و باز یک کاهنده است).

چون دمای تونلی متناسب با ریشه دوم جرم ذره‌ای که عمل تونل زنی را انجام می‌دهد کاهش می‌یابد و جرم الکترون در حدود ۲۰۰۰ مرتبه کمتر از پروتون است، می‌توان انتظار داشت که دمای تونل زنی الکترون نزدیک به  $7000^\circ K$  باشد. بنابراین ممکن است چنین نتیجه گیری کرده تمام واکنشهای اکساکاهشی صرفاً از طریق تونل زنی انجام می‌گیرند؛ اینکه چرا چنین نیست تبیین ساده‌ای دارد. برخلاف حرکت آزاد الکترون در فلزات، ابررسانا و رسانانهای دیگر، حرکت الکترون در واکنشهای اکساکاهشی به طور سستی به حرکت هسته‌های اتمی (بسیار سنگینتر) وابسته است.

جای به جایی ذره‌ها در این فرایند را می‌توان به حرکت قطاری دارای لکوموتیوی سبک که توسط یک رابط کشسان و کش پذیر به واگن سنگین وصل شده است، تشبیه کرد. الکترون لکوموتیو و هسته واگن است. گرچه الکترون می‌تواند قبل از شروع حرکت هسته فاصله‌ای را بپیماید ولی دو ذره به هم متصل اند. بنابراین دمای تونل زنی الکترون هم به جرم هسته و هم به جرم الکترون وابسته است و بدین ترتیب دمای تونل زنی الکترون معمولاً زیر  $200^\circ K$  قرار دارد.

اولین نمایش بی‌تردید از نقش مهم تونل زنی در واکنشهای اکساکاهشی در دماهای پایین توسط برایتون چانس<sup>۱</sup> و دان دی‌وال<sup>۲</sup> از دانشگاه پنسیلوانیا در سال ۱۹۶۶ ارائه گردید. آنها سیتوکروم c را از طریق کاهش (گرفتن الکترون) کلروقیل اکسید کردند. سیتوکروم c آنزیمی است که الکترون را متناوباً از طریق اکساکاهشی به اکسیژن مولکولی می‌رساند. پژوهشگران دریافته‌اند که سرعت واکنش در  $120^\circ K$  یک‌نواخت شده و تا پایینترین دمای مورد آزمایش، یعنی  $42^\circ K$ ، دمای هلیم مایع ثابت می‌ماند. آنها انرژی فعالسازی را ۱۴ ره الکترون ولت و فاصله تونل زنی الکترون را تقریباً ۳۵ آنگسترم محاسبه کرده‌اند. چنین فاصله‌ای با بعد خطی یک گلبول پروتئین برابر است.

در انستیتوی فیزیک شیمی مسکو، من و همکارانم، کیریل-زاماریوف<sup>۳</sup>، آلفامیخائیلوف<sup>۴</sup> و راویل خایروتدینوف<sup>۵</sup> پژوهش بر روی گستره وسیعی از واکنشهای اکساکاهشی را که مستلزم تونل-زنی الکترونها بین یونهای به فاصله چند ده آنگسترم می‌باشند آغاز کردیم. ما ترکیب مجدد الکترونها و آنیونهای  $O^-$  را که به



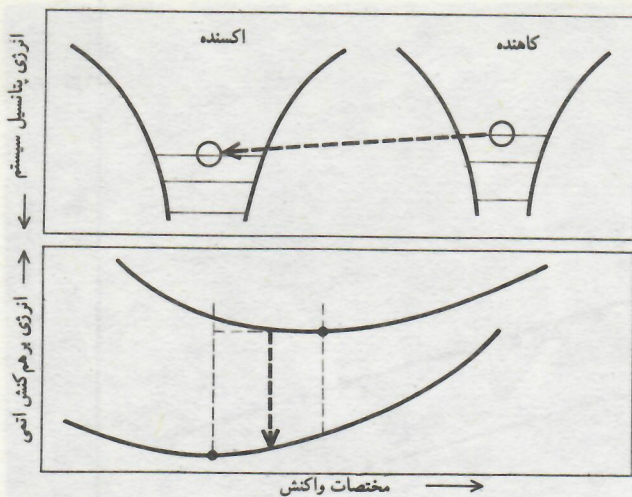
شکل ۲

سنترسپار، طبق یک قانون کلاسیک شیمی موسوم به معادله آرنیوس در دمای پایین باید به زمان طولانی نیاز داشته باشد. در صفر مطلق (صفر درجه  $K$ ) زمان باید به بینهایت نزدیک شده و واکنش متوقف شود (خط الف). با وجود این زمان معین بوده و واکنش گرچه آهسته اما رخ می‌دهد (منحنی ب). همان طور که در اینجا نشان داده شده زمان اضافه کردن یک مولکول به زنجیر در حال رشد در دمای زیرده در حدود ۱۰ میکروثانیه باقی می‌ماند. اندازه گیرها در آزمایشگاه نویسنده انجام شده‌اند.

تشکیل  $O_2^-$  منجر می‌شوند مورد مطالعه قرار دادیم. محلول منجمدی از سدیم هیدروکسید (NaOH) یونیده، الکترونهای مورد نظر را در اختیار می‌گذاشت. ما این واکنش را با تحت تابش قرار دادن محلول راه انداختیم و به کمک رزونانس پارامغناطیسی الکترون تشکیل  $O_2^-$  را زیر نظر گرفتیم.

در این فن، که مشابه رزونانس مغناطیسی هسته است، عکس العمل الکترونها به فرکانسهای تابشی مجزا در یک میدان مغناطیسی زیر نظر گرفته می‌شود. مشاهده کردیم که سرعت تشکیل یونهای  $O_2^-$  در گستره حرارتی ۱۲۰ تا  $42^\circ K$  ثابت می‌ماند. ثابت بودن سرعت به منظور نمایش پیشرفت واکنش از طریق تونل زنی مورد استفاده قرار گرفت. تخمین زدیم که فاصله

1. Britton Chance 2. Don C. De Valt 3. Kiril I. Zamarayev  
4. Alpha I. Mikhailov 5. Ravil F. Khairutdinov



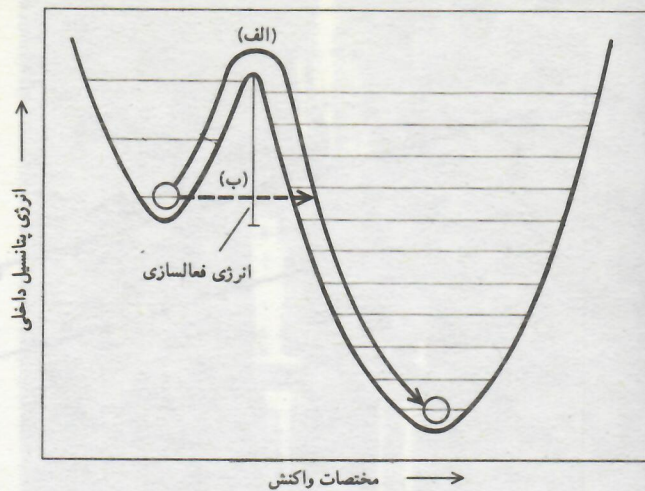
شکل ۴

واکنش اکساکاهشی شامل انتقال یک الکترون از کاهنده (اتم و یا مولکولی که الکترون از دست می‌دهد) به یک اکسنده (اتم یا مولکولی که الکترون می‌پذیرد) است. تصویر بالا تونل زنی یک الکترون ظرفیتی و یا الکترون خارجی از یک کاهنده به یک اکسنده را نشان می‌دهد. چاه پتانسیل از جذب الکترون باردار منفی به هسته باردار مثبت در گونه شیمیایی ناشی می‌شود. تصویر زیر به طور نموداری برهم‌کنش اتمی در کاهنده قبل از دست دادن الکترون (منحنی بالایی) و بعد از دست دادن (منحنی زیرین) را مجسم می‌کند. انتقال الکترون با خط بریده نشان داده شده است. واکنش گرما ده بوده و گرما آزاد می‌کند.

را بررسی کردیم. با اندازه‌گیری مقدار گرمای حاصل از واکنش توسط گرماسنج توانستیم سرعت واکنش را اندازه بگیریم. ما دریافتیم که می‌توانیم زنجیره‌های خیلی طولانی از تکپارهای فرمالدهید در ۱۴۰ درجه تولید کنیم. در ۱۴۰ درجه طول زنجیر شامل حدود ده میلیون واحد تکپار، در ۷۷ درجه حدود ۱۰۰۰۰۰ واحد و نزدیک ۴۲ درجه بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ واحد بود. تقریباً در دمای بالای ۱۴۰ درجه، زمان متوسط برای اضافه کردن یک اتصال جدید به زنجیر در حال رشد طبق معادله کلاسیک آرنیوس با کاهش دما افزایش یافت. لکن در دماهای زیر ۱۴۰ درجه افزایش زمان متوسط به طور پیوسته کاهش یافت تا در ۱۲ درجه در حد پایین کوانتومی به یکصدم ثانیه رسید. در ۴۲ درجه سرعت واکنش ۱۱۰ مرتبه بزرگتر از مقداری بود که از معادله آرنیوس انتظار می‌رفت.

نتایج ما به خوبی با این تصور که واکنش از طریق تونل زنی تک مولکولهای فرمالدهید انجام می‌شود سازگار است. یک مولکول از چاه پتانسیل نسبتاً کم عمق حاصل از برهم‌کنش با مولکولهای مجاور به چاه پتانسیل عمیقتری مربوط به موضع مجاور تونل می‌زند. مولکول تونل زنده، اتصال نهایی به زنجیر فرمالدهید را تشکیل می‌دهد و در این وضع در موقعیتی که از نظر انرژی پایدارتر است قرار می‌گیرد. این امر با آزاد شدن و سپس از دست رفتن ۴ الکترون ولت انرژی همراه است.

رشد زنجیر فرمالدهید به وسیله تونل زنی را می‌توان به شکاف هسته‌ها تشبیه کرد. همان طور که تجزیه و تحلیل تونل زنی روشن می‌سازد احتمال نفوذ از سد با حاصلضرب پهنای سد، ریشه دوم



شکل ۳

تونل زنی بین چاههای پتانسیل انجام واکنشهای شیمیایی ممنوع را مجاز می‌سازند. چاههای پتانسیل به آرایشهای مختلف فضایی در یک مولکول مربوط می‌شود. انرژی داخلی هر آرایش (محور عمودی) با مختصات واکنش یا فاصله بین اتمها در مولکولها (محور افقی) تغییر می‌کند. می‌توان تصور کرد که مولکول در ته چاه قرار گرفته و چون انرژی داخلی مولکول در یک واکنش شیمیایی تغییر می‌کند واکنش را می‌توان به صورت گذار مولکول از ته یک چاه پتانسیل به چاه دیگر توصیف کرد. چنین گذاری توسط سدی به نام انرژی فعالسازي منع شده است. به طور کلاسیک مولکول می‌تواند با عبور از روی سد انرژی فعالسازي از چاهی به چاهی دیگر برود (منحنی الف). لیکن از دیدگاه کوانتومی مولکول می‌تواند حتی در دمای بسیار پایین، از درون سد، تونل بزند (خط بریده ب). خطوط نقطه چین ترازهای انرژی کوانتومی را نشان می‌دهد.

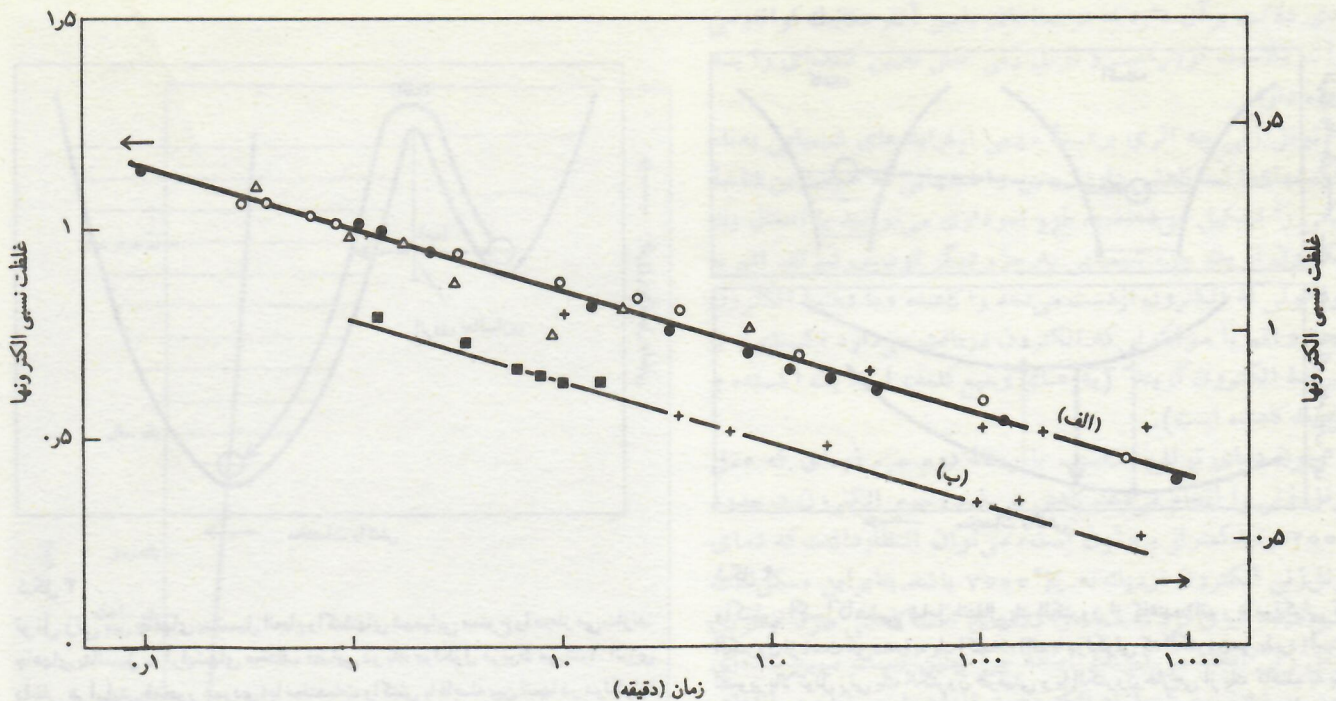
تونلی بین ۳۰ تا ۴۰ آنگستریم است. همچنین، نمونه‌های منحصر به فرد دیگری از واکنشهای اکساکاهشی را مورد مطالعه قرار دادیم.

من تاکنون فقط انتقال تونلی الکترونها را مورد بررسی قرار داده‌ام. لکن، یک واکنش شیمیایی به معنای واقعی کلمه فرایندی است که در آن هم اتمها آرایش مجدد می‌یابند و هم ماهیت، طول و زاویه پیوندهای والانسی، تغییر می‌کند.

وجود یک حد دمای کوانتومی پایین برای سرعت واکنشهای شیمیایی در چنین گستره وسیعی توسط من و همکارانم، ایگور-بارکولف، آناتولی کاپلان، دیمیتری کیریوکین، در انستیتوی فیزیک شیمی مسکو کشف گردید. ما تشکیل زنجیره‌های طولانی از تک مولکولهای فرمالدهید ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) را مورد مطالعه قرار دادیم و رشد این زنجیرها را هم به کمک باریکه‌هایی از الکترونها پر انرژی که از یک شتاب دهنده به دست می‌آمد و هم با اشعه گاما (تابش با انرژی بالا) حاصل از اتمهای رادیواکتیو کبالت ۶۰ راه انداختیم. به مجرد شروع، واکنش به طور خود به خود پیشرفت کرده، به گرمای بیشتر نیازی نخواهد داشت زیرا واکنش گرماده می‌باشد.

ما گستره وسیعی از دماهای سرمازا از ۱۴۰ تا ۴۲ درجه K

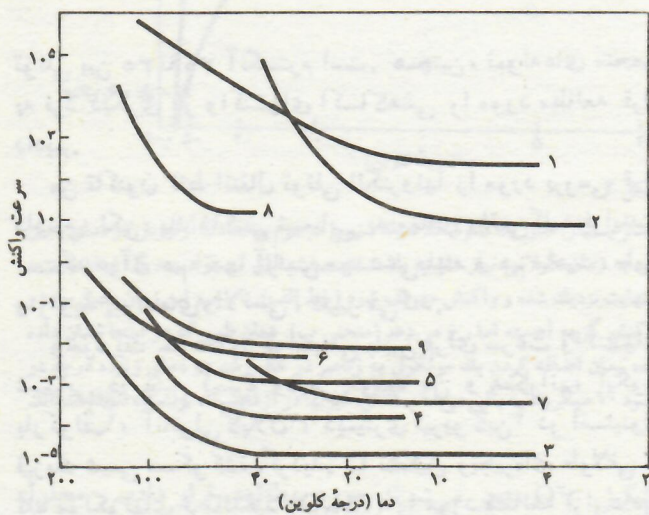
1. Igor M. Barkalov
2. Anatolii M. Kaplan
3. Dimitrii P. Kiryukhin



شکل ۵

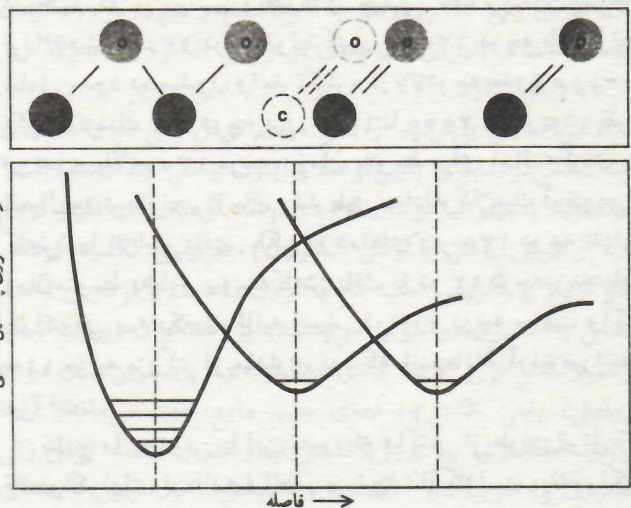
سرعت واکنش اکساکاهشی در مورد ترکیب مجدد الکترون با آنیون اکسیژن  $O^{-}$  برای تشکیل  $O^{2-}$  (گونه‌ای با دو بار منفی) اندازه گرفته شد. یک محلول منجمد از سدیم هیدروکسید (NaOH) الکترونها را تأمین می‌کرد. نتیجه گرفته شد که آنیونهای  $O^{2-}$  به خاطر اینکه کاهش غلظت الکترونها (خط الف) با سرعت کاهش در غلظت  $O^{-}$  (خط ب) برابر می‌شود تشکیل می‌شوند (غلظت مواد اولیه نسبت به مقادیر

اولیه نرمالی شده‌اند و مقیاس قائم برای جلوگیری از تداخل منحنیها اندکی جابه‌جا شده‌است). نمادهای مختلف به اندازه‌گیری در ماههای مختلف در گستره ۱۲۰ تا ۴۲ درجه K مربوط می‌شوند. اینکه سرعت ترکیب مجدد در گستره حرارتی ثابت می‌ماند دلالت بر این دارد که واکنش از طریق تونل زنی انجام شده است. در یک واکنش کلاسیک انتظار می‌رود سرعت واکنش با کاهش دما کاهش یابد.



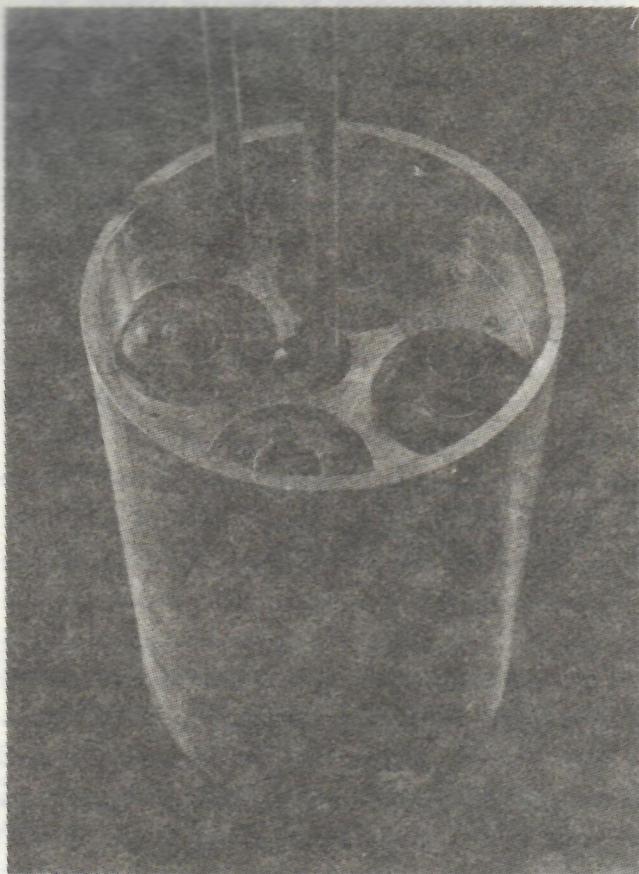
شکل ۷

محدوده دمای پایین سرعت واکنش نشان می‌دهد که تونل زنی اتفاق افتاده است، چنین حدودی برای بسیاری از واکنشهای شیمیایی مشاهده شده است: (۱) رشد زنجیر بسیار فرمالدهید (۱۹۷۳)؛ (۲) پیوند مجدد کربن مونوکسید به هموگلوبین (۱۹۷۵)؛ (۳) همپارش (ایزومری شدن) و یا نوآرایی ساختاری جفت رادیکالها در دی متیل گلی اکسیم پس از تابش پرتوگاما (۱۹۷۷)؛ (۴) جداسازی اتمهای هیدروژن توسط رادیکالهای متیل در متانول (۴) و اتانول (۵) منجمد (۱۹۷۷)؛ (۶) گذار اتمهای هیدروژن طی همپارش برخی رادیکالهای ویژه (۱۹۷۸)؛ (۷) پیوند کربن - کربن در بعضی رادیکالهای ویژه (۱۹۷۹)؛ هیدروبرم‌دار شدن (اضافه کردن هیدروژن برمید) اتیلن (۱۹۷۸) و (۹) کلردار شدن بوتیل کلرید توسط مولکولهای کلر (۱۹۸۰)، مشاهدات از اتحاد جماهیر شوروی، ایالات متحده، ژاپن و کانادا است.



شکل ۶

تونل زنی مولکولی یک تکبار فرمالدهید (بالا سمت راست) می‌تواند به تشکیل زنجیر بسیار منجر شود (بالا سمت چپ). فرمالدهید شامل یک اتم اکسیژن (O) و دو اتم (H) است و هر سه اتم به اتم کربن (C) متصل شده‌اند (دو اتم هیدروژن در اینجا نشان داده نشده‌اند) در سری بالا کمپلکس میانی به طور نموداری مرحله میانی در فرایند را مجسم می‌کند. شکسته شدن پیوند دوگانه بین اتمهای اکسیژن و اتمهای کربن اجازه تشکیل پیوندیگانه C-O-C-O در بسیار را می‌دهد. قسمت زیرین، چاههای انرژی پتانسیل را در هر مرحله از واکنش به تصویر می‌کشد. تکرار فرایند، طول بسپارها را افزایش می‌دهد.

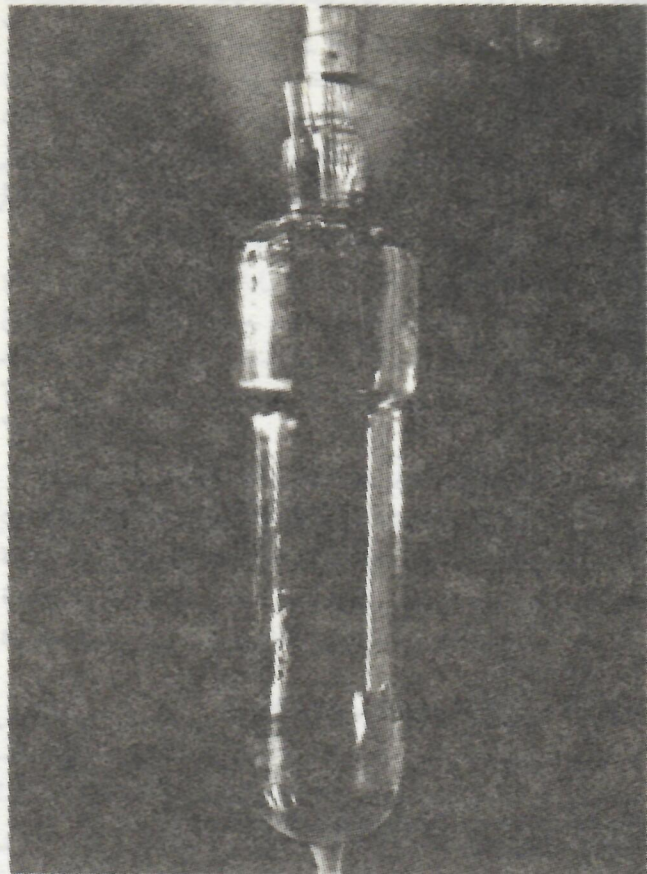


در حین بسپارش تمامی دستگاه در محفظه بزرگتری که با نیتروژن مایع سرد شده است قرار داده می شود. گرماسنج سمت راست در دماهای پایین تا  $2^{\circ}\text{K}$  مورد استفاده قرار گرفته است. بخش بیرونی دستگاه با نیتروژن مایع و بخش داخلی با هلیوم مایع پر شده است. ایگوبارکولف، آناتولی کابلان و دیمیتری کیروکین از انستیتو فیزیک شیمی مسکو، هر دو دستگاه را طراحی کرده و ساخته اند. مؤلف پروشهای تجربی نظارت داشته است.

یک اتصال جدید فوق العاده کم است. در این حال ارتفاع و پهنای سد انرژی فعالسازی بسیار بزرگ و فرکانس گذار، هم از روی سد و هم از طریق تونل، بسیار کمتر است.

اثر چنین نوسانهای بین مولکولی نسبتاً آهسته به وضوح در آزمایشهایی که من و همکارانم در انستیتو فیزیک شیمی انجام دادیم دیده می شود. ما واکنش هیدروژن برمید و اتیلن را که با تابش آغاز می شود مطالعه کردیم. ما دریافتیم که جایگزینی هیدروژن با دوتریم باعث می شود که سرعت واکنش در نزدیکی دمای تونلی چهار مرتبه کاهش یابد. لکن اگر این واکنش بین مولکولهای بی حرکت انجام شده بود کاهش سرعت باید مضربی از ۱۰۰۰۰۰ می بود.

تونل زنی ملایم شده توسط حرکت بین مولکولی می تواند در عمل پروتئینها و نوکلئیک اسید DNA نیز نقش مهمی را بازی کند. نه تنها نتایج آن می تواند در دماهای سرمازایی بلکه در دماهایی بالاتر از  $200^{\circ}\text{K}$  و حتی در دماهای فیزیولوژیکی احساس شود. خصوصاً تونل زنی در گذارهای بین زیر حالتیهای صورتبندی در درشت مولکولهای زیستی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۸

گرماسنجهای وسیلههایی که مقدار گرمای جذب شده یا آزاد شده در واکنشهای شیمیایی را اندازه می گیرند، در آزمایشگاه مؤلف برای تعیین سرعت بسپارش فرمالدهید در دمای سرمازایی به کار گرفته شده اند. دستگاه نشان داده شده در سمت چپ در گستره دمای  $350^{\circ}$  درجه تا  $80^{\circ}$  درجه K کارایی مؤثری داشت. تکپارهای فرمالدهید که در یک ظرف شیشه ای قرار دارند از سمت چپ وارد گرماسنج می شوند.

ارتفاع سد و ریشه دوم جرم مولکول تونل زنده متناسب است. جرم یک جزء شیمیایی واکنش دهنده با جرم پاره های شکافت قابل مقایسه است، ارتفاع سد برای یک واکنش نوعاً شیمیایی ده میلیون مرتبه کمتر از ارتفاع سد شکافت هسته ای است و پهنای سد برای یک واکنش شیمیایی تقریباً  $30000$  مرتبه بزرگتر از پهنای سد شکافت هسته ای است. بنابراین ارتفاع و پهنای اثرهای یکدیگر را جبران کرده (ریشه دوم ده میلیون تقریباً  $30000$  است) و احتمال تونل زدن فرمالدهید با احتمال شکافت هسته ای به طور غیرمنتظره ای قابل قیاس است.

تصویر پدیده حاضر در واقع از آنچه که من توصیف کردم پیچیده تر است. تکپار فرمالدهید در انتهای باز زنجیر در حال رشد ثابت نیست و مولکول می تواند بین نزدیکترین همسایگان خود نوسان کند. اضافه شدن یک مولکول جدید به زنجیر به احتمال زیاد در لحظه ای اتفاق خواهد افتاد که مولکول ماقبل آخر در زنجیر تا حد ممکن به انتها نزدیکتر باشد. در آن لحظه ارتفاع و پهنای سد انرژی فعالسازی کمترین مقدار خود را دارند. وقتی که مولکول ماقبل آخر موقعیتی دور از انتهای زنجیر را اشغال می کند، احتمال اضافه کردن

دو تذکره‌هایی دربارهٔ دیگر آثار تونل‌زنی در اینجا ضرورت دارد. گرچه تونل زدن نقش مهمی در تشکیل پیوندهای شیمیایی دارد، در تخریب پیوند و بنابراین در تخریب مواد مرکب نیز می‌تواند دخالت داشته باشد. به علت نفوذ تونل‌زنی در سد فعالسازی است که تمایلی برای مقابله با توسعه فرایندهای تخریبی به وجود می‌آید.

این واقعیت که تونل‌زنی واکنشهای شیمیایی در دماهای بسیار پایین را ممکن می‌سازد دلیل دیگری است بر اینکه در مورد احتمال زنده شدن مجدد ارگانیسم پیچیده‌ای که برای مدت طولانی منجمد شده است تردید کنیم. دست کم، ارگانیسم باید از رخدادهایی که آغازکننده واکنشهای شیمیایی، نظیر نفوذ تابش است، محافظت گردد.

نتایج تجربی و ملاحظات نظری مربوط به تظاهرات تونل‌زنی در واکنشهای شیمیایی به همراه کاربردهای فراوان شیمی کوانتومی در شرایط سرمای ژرف، گواه این حقیقت است که شیمی به بردگی فیزیک و زیست‌شناسی در نیامده است. شیمی، مانند همیشه، یک شریک مشکل‌گشا در تبادل افکار جدید و بنیادی است.

ترجمه فرامرز طیاری، فریدون میلانی‌نژاد

• Quantum Chemical Reactions in the Deep Cold  
Vitalii I. Goldanskii  
Scientific American, February 1986

زیر حالت‌های صورت‌بندی که به پیکربندیهای اندک متفاوت با مولکول مربوط می‌شود، انرژیهای تقریباً معادلی دارند. به عنوان مثال یک اتم و یا گروهی از اتمها می‌توانند حول یک پیوند ساده بچرخند. انتقال بین زیرحالتها موجب تحرك درشت مولکولهای زیستی شده و همچنین می‌تواند در عمل زیستی آنها مؤثر باشد. هانز فران فلدردر دانشگاه ایلمنویز و دانشگاه ایالتی چابین و واین و دیوید فیلیپس و همکاران در آکسفورد خواص زیر حالت‌های صورت‌بندی را کشف کرده و مورد پژوهش قرار داده‌اند. هردو گروه از فنونی نظیر پراش پرتو ایکس کمک گرفته‌اند. با همکاری رودلف موسباور و فریتز پارک از دانشگاه فنی مونیخ، من و همکارانم نیز زیرحالتها را مطالعه کرده‌ایم.

مطالعه گذارهای بین زیر حالت‌های صورت‌بندی به الگوهای دینامیکی جدیدی برای پروتئینها و زیست بسپارها کشیده شد. ۴۰ سال قبل فیزیکدان برجسته، اروین شرودینگر در کتاب خود به نام حیات چیست؟ این فرض را مسلم دانست که پروتئین پلوری نامتناسب یا نامنظم است. تقریباً ده سال قبل پژوهشگران، این نظریه را به این صورت توسعه دادند که پروتئین مرکب از یک هستهٔ شبه جامد است که بایک پوستهٔ شبه مایع احاطه شده است. به موجب این نظر بیشتر حجم گلبول پروتئین مربوط به پوسته است. سومین وجدیدترین نظر حاکی از آن است که پروتئینها و DNA را می‌توان شیشه‌های ناهمگن دانست، و همچنین حاکی از آن است که گذار بین زیرحالت‌های آنها در دماهای سرمازایی و شاید بالای  $۲۰۰^{\circ}\text{K}$  واقعاً مواردی از تونل‌زنی است.

## سومین کنگرهٔ شیمی و مهندسی شیمی ایران



پس از نخستین و دومین کنگرهٔ شیمی و مهندسی شیمی ایران که، به ترتیب، در دانشگاه اصفهان و در دانشگاه مشهد برگزار شد، روزهای ۲۱ تا ۲۴ شهریور ماه امسال شاهد برگزاری سومین کنگره در دانشگاه سیستان و بلوچستان در زاهدان خواهیم بود. انتظار می‌رود که در این کنگره نیز، مانند کنگره‌های پیشین، علاوه بر استادان و پژوهشگران دانشگاهها، دانشجویان و دبیران شیمی، و همچنین، شیمیدانهایی که در صنایع شیمیایی به کار مشغولند شرکت کنند. اهمیت این گردهماییها علاوه بر ارائه گزارشهای علمی و پژوهشی، آشناسدن شیمیدانها با یکدیگر است که می‌تواند زمینه‌ساز پیدایش همکاری میان آنها در آینده باشد. امید است دانشگاههای مختلف کشور، تسهیلات بیشتری، نسبت به سالهای گذشته، برای شرکت اعضای هیأت علمی، پژوهشگران و دانشجویان خود در سومین کنگرهٔ شیمی و مهندسی شیمی فراهم سازند.