Hargittai István
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

A megfigyelés sebessége

Elismeréssel Krausz Ferencnek

A 20. század második felében több kémiai Nobel-díjat is odaítéltek időskálával kapcsolatos kutatásokért. Kétféle időskáláról beszélünk. Az egyik a vizsgált szerkezet élettartama, a másik a kísérlet kölcsönhatásának időtartama, vagyis a megfigyelési idő. A 2023-as fizikai Nobel-díjat az attomásodperces (10^{-18} s) vizsgálati módszer megvalósításáért ítélték oda. Ez a díj ráirányította a figyelmet az időskálákra.

Oláh György (1927–2017) Nobel-díját 1994-ben a karbokation-kémiában folytatott kutatásaiért és felfedezéseiért kapta. Szupersavak segítségével az alig reakcióképes C–C és C–H kötéseket is reakcióképessé tette, és ezzel új irányt teremtett a kémiában. Legjelentősebb eredményének annak megmutatását tartotta, hogy a szén nemcsak négyes koordinációjú lehet, hanem ötös és hatos, sőt esetenként akár hetes és nyolcas koordinációjú is [1, 2]. Mire Oláh új kémiájáért Nobel-díjat kapott, már híres volt, amit egy lényegében kis jelentőségű, de két tekintélyes kémikus között évek óta tartó vita eldöntése alapozott meg. A későbbi (1979) Nobel-díjas Herbert C. Brown (1912–2004) és a nem kevésbé rangos Saul Winstein (1912–1969) arról vitázott, hogy a 2-norbornil-észterek hidrolízise során köztes termékként keletkező 2-norbornilion szerkezete „nemklasszikus” vagy „klasszikus”. Oláh már az 1960-as években, néhány évvel Észak-Amerikába érkezése után, tehát még szinte ismeretlen bevándorlóként arról számolt be, hogy új módszert alkalmazott az egyébként rövid élettartamú karbokationok előállítására. Módszerével a magmágneses rezonancia (NMR) spektrumban észlelhetővé tette a 2-norbornilion szerkezetét és sikerült eldöntenie a vitát. A 2-norbornilion élettartama és az NMR-spektroszkópia kölcsönhatási ideje között eredetileg túl nagy volt az eltérés ahhoz, hogy a köztitermék szerkezetét meg tudják állapítani. Oláh szupersavak segítségével meghosszabbította a köztitermék élettartamát, és ezzel detektálhatóvá tette. Nobel-díját nem ezért kapta, de a híres vita eldöntése segített abban, hogy felfigyeljenek munkásságára. Oláhnak ez a teljesítménye annyiban rendhagyó volt, hogy a vizsgálandó szerkezet élettartamát hosszabbította meg. A kutatások fő vonala az egyre rövidebb kölcsönhatási idők létrehozása azzal a céllal, hogy egyre rövidebb élettartamú szerkezeteket is sikerüljön felderíteni.

Earl Muetterties (Earl Leonard Muetterties, College of Chemistry; berkeley.edu); köszönet Kenneth Raymondnak **[3]**

Nagyjából akkor, amikor Oláh bejelentette, hogy eldönti a 2-norbornilion szerkezetére vonatkozó vitát, 1965-ben jelent meg egy látszólag más témájú, de nagyon is releváns közlemény. Ebben Earl L. Muetterties (1927–1984) példákat sorolt fel sztereokémiailag változékony szerkezetű molekulák élettartamára és a meghatározásukra alkalmazott kísérletek kölcsönhatási idejére [4]. Ennek a dolgozatnak a megjelenése egybeesett kutatói pályám elindulásával, és máig tartó hatással volt kutatói érdeklődésemre. Kezdettől fogva lenyűgözött egy szerkezet vagy jelenség élettartama és a jellemzésére használt megfigyelési idő közötti kapcsolat fontossága. Muetterties példái között olyan molekulák szerepeltek, mint a metán, CH_4, szabályos tetraéderes szerkezete, amelynek élettartama 10^{15} másodperc és a sztereokémiailag változékony jód-heptafluorid, IF_7, amelynek lehetséges szerkezetei 10^{-3} és 10^{-12} másodperc közötti élettartamúak.

Az általunk használt gázfázisú elektrondiffrakció [5], amely 50–100 kV tartományú feszültséggel gyorsított elektronokat alkalmaz, 10^{-20} másodperces kölcsönhatási idejével a leggyorsabb volt a kísérleti módszerek között. Így például az elektrondiffrakció a sztereokémiailag változékony, de nagyobbrészt trigonális bipiramis szerkezetű foszfor-pentafluorid-származékokban egyértelműen különbséget tesz az axiális és az ekvatoriális kötések hossza között, míg a sok nagyságrenddel lassúbb NMR-spektroszkópia az összes kötést egyformának „látja” ezekben a molekulákban. Különböző fizikai módszerek alkalmazásával tehát ugyanaz a molekula jelentősen eltérő szerkezetűnek tűnhet. Ezért fontos az igényes szerkezetkutatásban az olyan közös nevezőre hozott molekulageometria meghatározása, amely azonosan veszi figyelembe a különböző mozgásokat, vagy éppen a mozgásmentes geometriáról (egyensúlyi szerkezet) ad felvilágosítást, amit egyébként a kvantumkémiai számítások eleve szolgáltatnak. A fiatalon elhunyt Muetterties nemzetközi elismertségét a főcsoport fluoridjai, a bór-hidrogének, a katalízis és más területeken elért eredményei jelentették, köztük az esztétikai élményt is jelentő poliéderes boránok kutatása. Számomra az említett rövid közlemény már az indulásnál segített eligazodni fontos szerkezeti kémiai kérdésekben.

A kémiai reakciók sebességének vizsgálata kémiai Nobel-díj indoklásában először Wilhelm Oswald (1853–1932) 1909-es díja esetében szerepelt. Az évek során, valahányszor a kémiai reakciók mechanizmusa része volt a kutatásnak, az időtényező ebben szerepet játszott. Ezzel kapcsolatban Polányi Mihály (1891–1976) kutatásait és a körülötte kialakult egész iskola munkáját kell kiemelni, és alább megemlítem munkájának egyik jellegzetes vonatkozását.

Az 1967-es Nobel-díjat Manfred Eigen (1927–2019), R. G. W. Norrish (1897–1978) és George Porter (1920–2002) kapta „a rendkívül gyors kémiai reakciók tanulmányo-

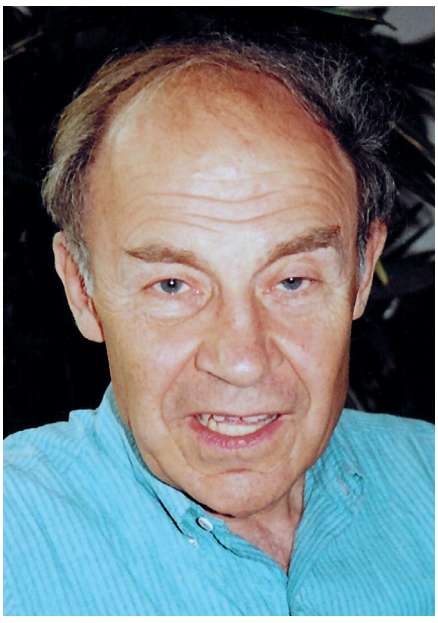
Balra: Manfred Eigen, 1997, dolgozószobájában, University of Göttingen; jobbra George Porter, 1997, dolgozószobájában, Imperial College London (Hargittai István felvételei)

zásáért, amelyeket az egyensúlyi állapot nagyon rövid energiaimpulzusokkal történő megzavarásával idéznek elő". Portert a szabad gyökök érdekelték, amelyek élettartamát ezredmásodpercre vagy annál rövidebbre becsülték. A második világháborúban a brit haditengerészetnél szolgált, és háborús tapasztalatait felhasználva ötvözte a radartechnikát és a fotokémiát [6]. Folyamatos fényforrás helyett nagy teljesítményű villanólámpákat alkalmazott. Először egy lámpával dolgozott, később kettővel: az egyik adta az impulzust, a másik volt a szonda. Az impulzus időtartama a másodperc néhány milliomodrésze, azaz mikromásodperc volt. Generált egy impulzust, majd szondázta, és a fénysebesség ismeretében a megtett távolságból megkapta az eltelt időt.

Porter gondolatai már a mikromásodperces kísérletek során is előreszaladtak a nano- és pikomásodperces időskálák felé, és „több időt töltött azzal, hogy ezeken gondolkodjon, mint bármi máson" ([6], 485. o.). A lézer megjelenéséig azonban nem volt olyan technológia, amivel megvalósíthatta volna elgondolásait. Porter úgy gondolta, hogy a molekuláris kémia és biológia számára „nem lehet hasznosan követni semmilyen eseményt femtomásodpercnél rövidebb időskálán", és hozzátette, hogy a magfizikában viszont a megfigyelési időt tovább lehet rövidíteni ([6], 485. o.). Ma már azonban látjuk, hogy a femtomásodperces skálánál rövidebb időskálájú kísérletek jelentősége nem korlátozódik a magfizikára. A 2023-as fizikai Nobel-díj kitüntetettjei és más kutatók felfedezéseinek következtében elérhető attomásodperces időtartamú megfigyelésekkel a kémia szempontjából is alapvető jelentőségű elektrondinamikai események követhetők nyomon.

Manfred Eigen ismerte Porter és Norrish kutatásait; meglátogatta a két tudóst Cambridge-ben; és mindannyian részt vettek a Faraday Társaság híres ülésén 1954-ben az angliai Birminghamben. Eigen előadásának címe „A 10^{-9} másodperces felezési idejű gyors reakciók tanulmányozása" volt [7]. Előadását megelőzően már született egy közlemény a másodpercek tartományában végzett mérésekről, és ezeket is gyors reakcióknak nevezték. A következő előadás az ezredmásodperces tartományról szólt, és az előadó a „nagyon gyors reakciók" kifejezést használta. Ezután Norrish a „rendkívül gyors reakciók" címmel mutatta be vizsgálatait. Ez arra késztette Eigent, hogy a sajátját angolosan „átkozottul gyors reakcióknak" nevezze, vagy hogy még angolosabbnak hangozzék, „valóban átkozottul gyors reakcióknak". Amikor eljött a Nobel-díj, Eigen az előadásának a „Mérhetetlenül gyors reakciók" címet adta. Ezzel a kifejezéssel Arnold Eucken (1884–1950) emléke előtt tisztelgett, aki-

Balról jobbra: John C. Polanyi, 1995, dolgozószobájában, University of Toronto; Dudley R. Herschbach, 1995, a Logan Nemzetközi Repülőtéren, Boston; Yuan T. Lee, 2005, egy parkban, Lindau, Németország (Hargittai István felvételei)



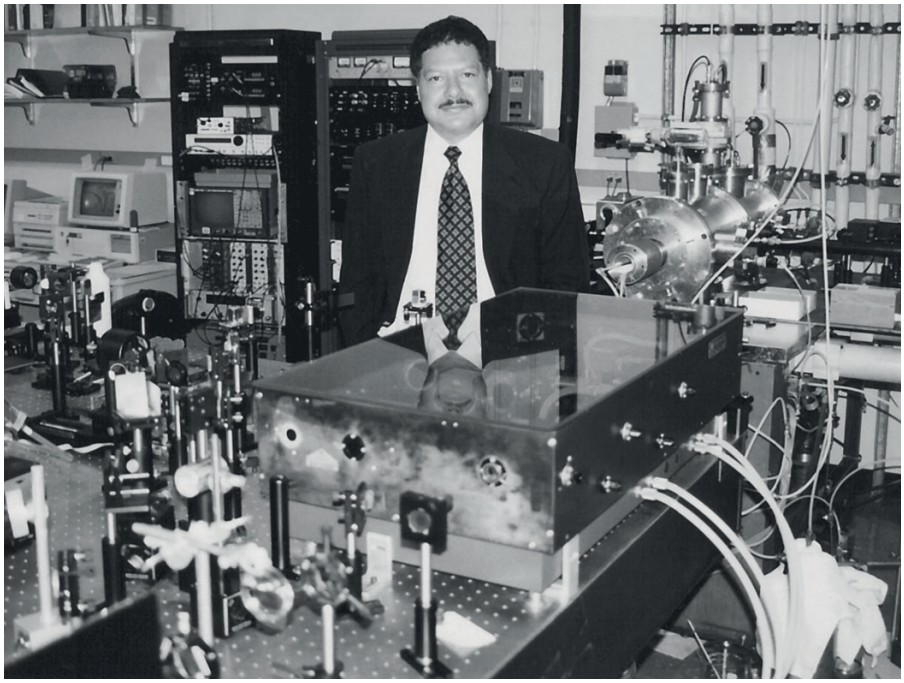
nek a monográfiájából eredetileg Eigen először tanult a gyors kémiai reakciókról. Könyvében Eucken „mérhetetlenül gyors reakciókat” (*unmessbarschnelle Reaktionen*) írt le ([7], 370. o.).

Az 1986-os Nobel-díjasok munkája szintén releváns az időskála szempontjából. John C. Polanyi (sz. 1929), Dudley R. Herschbach (sz. 1932) és Yuan T. Lee (sz. 1936) „a kémiai elemi folyamatok dinamikájával kapcsolatos kutatásaikért” kapták a díjat. John Polanyi már korai munkáiban is foglalkozott az átmeneti állapotok spektroszkópiájával [8]. Szerette volna megfigyelni a rövid élettartamú köztes állapotokat, mert felismerte, hogy ezek jelenthetik a kulcsot a reakciómechanizmus megértéséhez. A spektrumokban a 10^{-12} másodpercig tartó eseményeket a vonalak kiszélesedése jelezte. Ez a kutatás édesapja, Polányi Mihály úttörő munkájához kapcsolódott ([8], 386. o.).

Polányi Mihály sikeresen értelmezte a nátriumatom reakcióit, amelyek a lehető legegyszerűbb reakciók közé tartoznak. A nátrium könnyen ionizálódik, és amikor egy nagy elektronaffinitású molekulához közeledik, már viszonylag nagy távolságból a nátriumatomról egy elektron a molekulára ugrik. A nagy távolság miatt nevezte ezt a jelenséget Polányi Mihály „szigonyozásnak” (*harpooning*). A kifejezés azért is találó, mert a pozitív töltésű nátrium aztán magához vonzza a negatív fogást. A kifejezés hamar népszerűvé vált. Az említett szigonyos reakció leírható egymást követő lépések sorozataként: „1. lépés: a halász közeledik a reménybeli fogás felé; 2. lépés: szigonyával eléri a fogást; 3. lépés: a halász behúzza a fogást” ([8], 386. o.). A szigonyozást tehát leírhatjuk egyetlen eseményként, de felszabhatjuk rövidebb időtartamú események sorozatára is. Az egyre rövidebb időtartamú események leírása segítheti a mélyebb megértést.

Yuan T. Lee viszont arra figyelmeztetett, hogy nincs szükség rövidebb időtartamú mérést választani, mint amilyen valóban választ ad egy adott kérdésre. Például a molekulasugarak vizsgálatában nincs szükség a femtokémia módszereire [9]. A kémiai reakciók tanulmányozásánál sok esetben a molekula forgási periódusa szolgálhat időmérőként. Ezt Lee Herschbach kísérleteiből [10] vett példával illusztrálta A kálium és a metil-jodid reakciójában a reakciótermék egyetlen forgásidő alatt jön létre és az időmérés ebben az esetben pikomásodperces időskálán történik ([9], 445. o.).

Ahmed H. Zewail (1946–2016) az 1999-es Nobel-díjat „a kémiai reakciók átmeneti állapotainak femtomásodperces spektroszkópiával végzett vizsgálataiért” kapta. Laboratóriumát „Femtoland”-nek nevezte, amelyet „játszóterének” tekintett [11]. Femtomásodperces időskálája lehetővé tette a kémiai kötések keletkezésének és felbomlásának – ezeknek a legjellemzőbb kémiai eseményeknek – a megfigyelését. Linus Paulinghoz csatlakozva, akinek alapvető munkássága elősegítette a kémiai kötés természetének megismerését, Zewail Pauling szellemi örökösének tekintette magát.



Ahmed H. Zewail, 1997, „Femtoland” laboratóriumában, California Institute of Technology (Hargittai István felvétele)

Zewail a femtomásodpercesnél rövidebb időskála jelentőségéről így nyilatkozott: „Amikor a femtomásodpercesnél is rövidebb időskálába lépünk, az elektronok mozgása válik érdekessé. Ez a skála lehetőséget adhat például az elektronok benzolgyűrűben történő mozgásának a követésére. Ezen a skálán a fizika körébe tartozó jelenségek fontosabbá válnak a kémiai vonatkozásoknál” ([11], 493. o.). Ahogy Porter esetében, itt Zewail megjegyzésével is vitatkozhatunk, mert a kémia szempont-

Balra: A 2023-as fizikai Nobel-díjjal kitüntetett három tudós egyike, Krausz Ferenc, 2014, dolgozószobájában, München (Thorsten Naeser felvétele, Krausz Ferenc szívességéből, 2018). **Jobbra: Theodor W. Hänsch, 2007, Rijád, Szaúd Arábia** (Hargittai István felvétele)

jából is alapvető fontosságú elektrondinamikai jelenségek tartoznak ide, tehát nincs elvi különbség a fizika és a kémia között az attomásodperces módszer alkalmazási lehetőségeit illetően.

A Svéd Királyi Tudományos Akadémia a 2023. évi fizikai Nobel-díjat Pierre Agostini (sz. 1941), Krausz Ferenc (sz. 1962) és Anne L'Huillier (sz. 1958) részére ítélte oda „az anyagban lévő elektronok dinamikájának tanulmányozására szolgáló attomásodperces fényimpulzusokat létrehozó kísérleti módszerekért". Szívből gratulálunk mindhárom új Nobel-díjasnak és a magyar Krausz Ferencnek külön is, aki a BME-n és az ELTE-n folytatott egyetemi tanulmányai után Bécsben, majd Münchenben folytatta tudományos pályáját.

A Porter és Zewail megállapításaival kapcsolatban említett megjegyzéseinkkel összhangban azt remélhetjük, hogy az attomásodperces módszerek megtalálják a maguk helyét mind a fizikában, mind a kémiában. Krausz Ferenc volt az, akinek először sikerült áttörnie az ezer attomásodperces határt [12, 13]. Hozzátehetjük, hogy a femtomásodperces és az attomásodperces időskálák a tudományos kutatásokban nem határolódnak el élesen egymástól. Például a Krausz Ferenc úttörő munkájában említett 650 attomásodperces fényimpulzus leírható 0,65 femtomásodperces fényimpulzusként is. Krausz erős nemzetközi kutatócsoport élén érte el a különleges eredményt. Egyik szerzőtársa, Theodor W. Hänsch (sz. 1941) nem sokkal az attomásodperces felfedezésben való részvételét követően, 2005-ben fizikai Nobel-díjat kapott korábbi munkáiért, a lézeralapú precíziós spektroszkópia fejlesztésében tett felfedezéseiért. Krauszhoz hasonlóan Hänsch is Münchenben dolgozik hasonló pozíciókban. Elképzelhetjük, milyen alkotói légkör alakul ki ilyen kaliberű résztvevőkkel.

Köszönetnyilvánítás. Köszönöm Hargittai Magdolna, Krausz Ferenc és Silberer Vera segítő megjegyzéseit.

IRODALOM

[1] I. Hargittai: Candid science: conversations with famous chemists. Edited by M Hargittai. Imperial College Press, London. Chapter 21, „George A. Olah", 2000, 270–283.
[2] I. Hargittai: Structures and mechanisms in chemical reactions: George A. Olah's life-long search of chemistry. Struct. Chem. (2017) 28, 259–277.
[3] K. N. Raymond, R. A. Andersen, R. G. Bergman, A. M. Stacy: Earl Leonard Muetterties. Berkeley College of Chemistry honlap, March 20, 2020 (Earl Leonard Muetterties, College of Chemistry (berkeley.edu)), letöltve 2023. október 19.
[4] E. L. Muetterties: Stereochemically Nonrigid Structures. Inorg. Chem. (1965) 4, 769–771.
[5] I. Hargittai, M. Hargittai: Requiem for gas-phase electron diffraction. Struct. Chem. (2023) 34, 1225–1230; és az ott közölt hivatkozások.
[6] I. Hargittai: Candid science: conversations with famous chemists. Edited by M. Hargittai. Imperial College Press, London, 2000, Chapter 38, „George Porter", 476–487.
[7] I. Hargittai: Candid science III: more conversations with famous chemists. Edited by M. Hargittai. Imperial College Press, London, 2003, Chapter 26, „Manfred Eigen", 368–377.
[8] I. Hargittai: Candid science III: more conversations with famous chemists. Edited by M. Hargittai. Imperial College Press, London, 2003, Chapter 27, „John C. Polanyi", 378–391.
[9] I. Hargittai, M. Hargittai: Candid science VI: more conversations with famous scientists. Imperial College Press, London, 2006, Chapter 21, „Yuan Tseh Lee", 438–457.
[10] I. Hargittai: Candid science III: more conversations with famous chemists. Edited by M. Hargittai. Imperial College Press, London, 2003, Chapter 28, „Dudley R. Herschbach", 392–399.
[11] I. Hargittai: Candid science: conversations with famous chemists. Edited by M. Hargittai. Imperial College Press, London, 2000, Chapter 39, „Ahmed H. Zewail", 488–507.
[12] A. Baltuška, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakls, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch, F. Krausz: Attosecond control of electronic processes by intense light fields. Nature (2003) 421, 611–615; Erratum: (2003) 422, 189.
[13] D. Castelvecchi, K. Sanderson: Physicists who built ultrafast 'attosecond' lasers win Nobel Prize: Trio receives the award for ultra-short pulses of light,which have enabled the close study of electrons. Nature (2023) 622, 225–227.