

Az ELTE TTK Lézerlaboratóriuma: Első eredmények és kutatási perspektívák

BAZSÓ Gábor,^{a,b} GÓBI Sándor,^{a,b} MAGYARFALVI Gábor,^{a,b} ZÜGNER Gábor,^{c,b}
DEMETER Attila,^{c,b} TURÁNYI Tamás,^{d,b} DÓBÉ Sándor^{c,b} és TARCZAY György^{a,b,*}

^aMolekulaspektroszkópiai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet, Pázmány P. s. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

^bELTE TTK – MTA TTK Környezeti Kémiai-Fizikai Laboratórium, Pázmány P. s. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

^cAnyag- és Környezatkémiai Intézet, MTA TTK, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

^dReakciókinetikai Laboratórium, ELTE Kémiai Intézet, Pázmány P. s. 1/a, 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Ebben a közleményben az ELTE Természettudományi Karán 2011-ben létesített új lézerlaboratóriumot mutatjuk be. A laboratórium létrehozásának fő célja az volt, hogy egy olyan lézeres műszeregyüttes összeállítását kezdjük el, amelynek segítségével speciális, korszerű, és világszínvonalú fotokémiai, spektroszkópiai és reakciókinetikai kísérletek végezhetőek el. A műszerek kiválasztásánál törekedtünk arra, hogy minél sokrétűbben használható összeállítást hozunk létre, és hogy a laboratórium a későbbiekben – akár kisebb lépésekben – modulárisan bővíthető legyen. A laboratórium kiépítésénél szempontunk volt az is, hogy a kutatáson kívül – legalábbis speciális kurzusok keretében – az oktatásba is bevonjuk a laboratóriumot.

A laboratórium kiépítésére és új műszerek beszerzésére mintegy 125 millió Ft-ot fordított az ELTE TTK. A laboratórium értékét és potenciálját azonban jelentősen növeli az, hogy a laboratórium fenntartására és szakmai együttműködések céljából az ELTE TTK és az MTA TTK Anyag- és Környezatkémiai Intézete megalapította az ELTE TTK – MTA TTK Környezeti Kémiai-Fizikai Laboratóriumát. Az együttműködés keretében az MTA további műszerek ELTE-re telepítésével növelte a lézerlaboratórium értékét. A kölcsönösen megosztott lézerek és műszerek lehetővé teszik, hogy rugalmasabban és hatékonyabban tudjunk kiépíteni speciális kísérleteket. A kutatómunkát is jelentősen segíti a tapasztalatok megosztása, és nagyobb kutatási projektek együttes tervezése.

A továbbiakban először bemutatjuk a laboratóriumba telepített lézereket és fontosabb műszereket. Nem térünk ki a laboratóriumhoz lazán kapcsolódó, a KMOP pályázat keretében beszerzett mintegy 52 millió Ft értékű Raman Optikai Aktivitás (ROA) spektrométerre, amelyről és az azon született első eredményekről a Magyar Kémiai Folyóirat jelen és egy későbbi tematikus számában is közlemény jelenik meg.^{1,2} Bemutatjuk a már kiépített berendezéseket és a laboratórium első tudományos eredményeit. Végezetül röviden kitérünk a közép és hosszú távú kutatási tervekre.

2. Főbb lézerek és műszerek

A laboratórium jelenleg két nagyteljesítményű, impulzus üzemmódú Nd:YAG-lézerre épül, amelyek egy hangolható

optikai parametrikus oszcillátort (OPO), illetve egy festéklézert hajtanak meg, de közvetlenül is használhatók fotolízishez. Fotolízishez szintén rendelkezésünkre áll egy ns-os impulzusidejű excimerlézer. A detektorok közül külön kiemeljük az érzékenyített CCD kamerát (ICCD).

2.1. Nagy teljesítményű, ns-os Nd:YAG-lézerek

Mindkét Nd:YAG-lézerünk 10 Hz-en üzemel, az impulzusuk szélessége néhány ns. A nagyobb teljesítményű (Spectra Physics Quanta Ray PRO 250-10) lézer alapvetően a festéklézer meghajtására szolgál. Ezt a lézert úgy választottuk meg, hogy sugárostó segítségével a festéklézer meghajtása mellett egyidőben fotolízisre is használhassuk, illetve hogy a jelenleg meghajtott festéklézereken felül egy második festéklézert is meg tudjon hajtani a tervezett kétszínű kétfotonos kísérletekhez. A lézer csúcsteljesítménye 1064 nm-en 1710 mJ/impulzus. Nemlineáris optikai kristályokkal a fotonok frekvenciája kétszerezhető, illetve háromszorozható. A lézer csúcsteljesítménye 532 nm-en 890, míg 355 nm-en 540 mJ/impulzus.

A kisebb teljesítményű (Spectra Physics Quanta Ray LAB 150-10) Nd:YAG-lézert fotolízishez és az OPO meghajtására használjuk. Ennél a lézernél a 1064, 532 és 355 nm-es nyalábon felül a frekvencia négyszerezett, azaz 266 nm-es kimenőnyalábot is kiépítettük, elsősorban UV fotolízishez. A lézer csúcsteljesítménye a négy hullámhosszon rendre 650, 300, 270 és 180 mJ/impulzus.

2.2. Excimerlézer

A szintén ns-os, felújított Lambda Physics COMPex 201 excimerlézert az MTA munkatársai telepítették a közös üzemeltetésű laborba. A lézert fotolízishez, elsősorban ArF, KrF és XeF töltettel üzemeltetjük. Az ezeknek a tölteteknek megfelelő lézersugárzás hullámhossza 193 nm, 248 nm, illetve 351 nm. A lézer teljesítménye – ismétlési időtől (1–10 Hz) és töltettől függően – néhány 10, esetleg néhány 100 mJ/impulzus.

2.3. Festéklézer

A festéklézerek olyan hangolható lézerek, amelyek oldott fluoreszcens festékek segítségével alakítják át a pumpáló fény hullámhosszát. A megfelelő frekvencia kiválasztása

* Tel.: +36 1 372 2500/6587; fax: +36 1 372 2592; e-mail: tarczay@chem.elte.hu.

optikai ráccsal és rezonátorüreg segítségével történik. Egy festék tipikusan 10–40 nm szélességű tartományon belül hangolható, nagyobb tartomány átfogásához festékcserre és áthangolás szükséges, amit a felhasználó is viszonylag könnyen el tud végezni

Laboratóriumunkban jelenleg egy csúcstechnikának számító Sirah Precision Scan (PSCAN-LG-18) festéklézer üzemel, amely 532 nm-es és 355 nm lézerfényel is pumpálható. A konverzóhatásfoka ~30%, a vonalszélessége 0,06 cm⁻¹. A kilépő lézernyaláb frekvenciája nemlineáris optikával kétszerezhető. A jelenlegi optikai felépítésben a lézert 215 és 920 nm között hangolhatjuk. A lézer hangolása teljesen automatizált, a lézert vezérlő szoftver spektroszkópiai alkalmazásokba beépíthető. A közeljövőben nagynyomású H₂-gázzal töltött Raman-cella segítségével szeretnénk kiszélesíteni a spektrumtartományt, és így átfogni a teljes közeli infravörös régiót is.

2.4. Optikai parametrikus oszcillátor (OPO)

Az optikai parametrikus oszcillátorok (OPO-k) szintén hangolható lézerek. Ezek a bejövő lézernyaláb fotonjait egy nemlineáris optikai kristály segítségével két másik fotonra bontják. A két foton energiája megegyezik a belépő foton energiájával, energiájuk (frekvenciájuk) aránya pedig bizonyos határok között tetszőlegesen hangolható. A hangolás a kristály dőlésszögének módosításával és rezonátorüreg segítségével történik. Az OPO-k olcsóbban és nagyobb tartományban hangolhatók, mint a festéklézerek egy adott festékkel. Ezzel szemben vagy a félérték-szélességük (azaz felbontásuk), vagy a konverzióhatásfokuk rosszabb, mint a festéklézerek esetében. A nagyfelbontású OPO-k hatásfoka általában gyengébb és kezelésük jóval nehezebb, mint a festéklézereké.

Laboratóriumunkat egy könnyen kezelhető, jó hatásfokú (maximális hatásfok ~20%), de közepes (~5 cm⁻¹) vonalszélességű GWU-Spectra Physics Versa Scan MB-ULD 240 OPO-val szereltük fel, amelyet 355 nm-es lézersugárral pumpálunk. Az OPO-ból kilépő lézersugár frekvenciája – egy szintén nemlineáris optikai kristállyal működő – GWU uvScan egységgel kétszerezhető. A rendszer jelenleg 213 és 350 nm, valamint 412 és 2800 nm között mikrométercsavarral hangolható. Az egyelőre hiányzó 350 és 412 nm közötti tartomány lefedéséhez, valamint a hangolás automatizálásához szükséges fejlesztést a közeljövőben tervezzük megoldani. A kézi hangolás miatt az OPO-rendszer jelenleg csak fotolízisre alkalmas. A fejlesztés után azonban már kiválóan alkalmazható lesz kifelbontású (például szilárd- és oldatfázisú, statikus gázcélás, vagy mátrixizolációs) spektrumok felvételére, vagy akár a drágább üzemeltetésű festéklézerrel felveendő nagyfelbontású spektroszkópiai mérések előkísérletéhez is.

2.5. ICCD kamera

A detektorok közül kiemeljük a Princeton Instruments PI-MAX3 ICCD kameránkat, amely típus vezető szerepet játszik az érzékenyített CCD-k között. A kamera mérési tartománya 200–900 nm, kvantumhatásfoka a tartomány két szélén 5%, a tartomány közepén 40%. Spektroszkópiai alkalmazásokhoz a kamera egy szintén új beszerzésű,

három optikai rácson Princeton Instruments ARC-SP monokromátorral csatlakozhat.

2.6. További eszközök és tartozékok

A laboratórium frissen beszerzett tartozékai között szerepel érzékeny fotoelektron-sokszorozó (Oriel 77348-S PMT), teljesítménymérő (842-PE + 818P), ns-os időzítőegység (Quantum Composers 9514+), digitális oszcilloszkóp (Tektronix TPS2024), elektronikus erősítő, nagyvákumrendszer, jet (fűvóka), optikai szűrők, tükrök, prizmák, lencsék és ezekhez tartozó pozicionáló, és tartó alkatrészek.

Az MTA kutatói által az excimerlézereken felül a közös laboratóriumba telepített eszközök közül a legfontosabbak a nagyfelbontású monokromátorok (Yobin Yvon HR250 és HR640), Xe-lámpák (Oriel 66057), a digitális oszcilloszkóp (Tektronix TDS640A), a fotoelektron-sokszorozók, a helyszínen kiépített „vacuum-line”, valamint a számos optikai tartozék.

A fentiekén túlmenően az ELTE kutatócsoportok (elsősorban a Molekulaspektroszkópiai Laboratórium) által korábban használt eszközöket (például nagyfeszültségű tápegységet, mátrixizolációs berendezéseket, és FT-IR spektrométert) is bevontunk egyes speciális kísérletekbe.

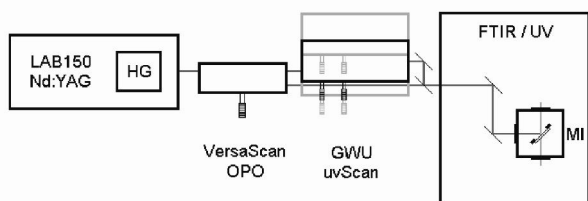
3. Az összeállított kísérleti berendezések és az első eredmények

A jelen közlemény megírásáig (a bevezetőben említett ROA spektrométert leszámítva) három főbb műszeregyüttest építettünk ki. A technikailag legegyszerűbb mátrixizolációs fotokémiai és kinetikai kísérletekről a nemzetközi folyóiratokban már megjelent eredményeink közül a legérdekesebbeket foglaljuk itt össze. A jet-hűtéses lézerspektroszkópiai, valamint a gázfázisú lézeres villanófény-fotolízises kísérletek esetében a kísérleti berendezéseket, a mérési lehetőségeket és az elkezdett kutatási témákat mutatjuk be.

3.1. Mátrixizolációs fotokémiai és kinetikai kísérletek

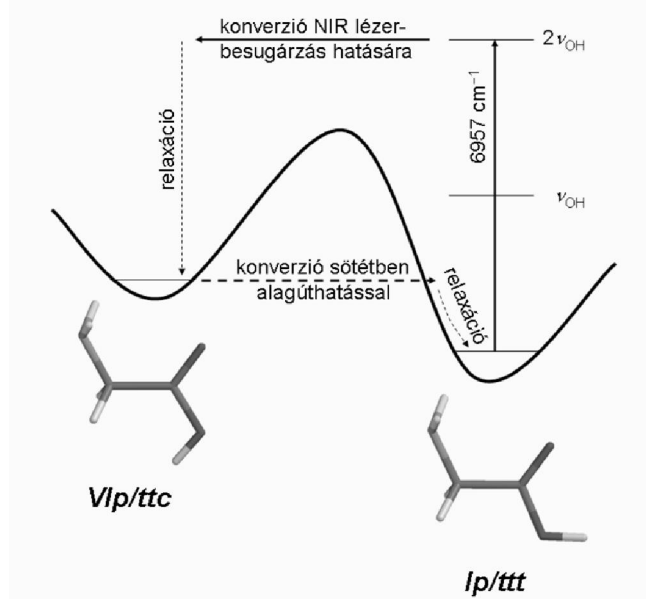
Ahogy azt a 2.4. szakaszban már említettük, a Nd:YAG-lézerrel pumpált OPO-rendszer kényelmesen alkalmazható, kiváló fényforrás fotokémiai kísérletekhez. Egyszerű oldat- és gázfázisú fotolízises kísérleteken túl lehetőségünk van arra is, hogy néhány Kelvin hőmérsékleten inert (például Ar, Kr, Xe, vagy N₂) mátrixba fagyasztott, izolált molekulák fotokémiai átalakulásait vizsgáljuk. (Ezt az ún. mátrixizolációs (MI) technikát egy korábbi közleményben részletesen bemutattuk).³

A korábbi mátrixizolációs kísérleteinkben (ld. a másik cikket e folyóirat ugyanebben számában)⁴ kisülési lámpák – monokromátorral vagy szűrőkkel – szűrt fényét használtuk UV-látható fotolízishez. A nagyobb intenzitású, kisebb sáv szélességű, és nagy spektrális tartományban hangolható lézerfény jelentősen kiterjeszti a vizsgálati lehetőségeket. Jelenleg új Xe-vegyületek fotokémiai előállításával is foglalkozunk.⁵ Az ezekhez a kísérletekhez alkalmazott műszeregyüttes vázlatát az 1. ábra mutatja be.



1. Ábra. Az OPO-rendszer elrendezésének sémája mátrixizolációs fotokémiai kísérletekhez. (Az uvScan egység három különböző pozícióban állhat.)

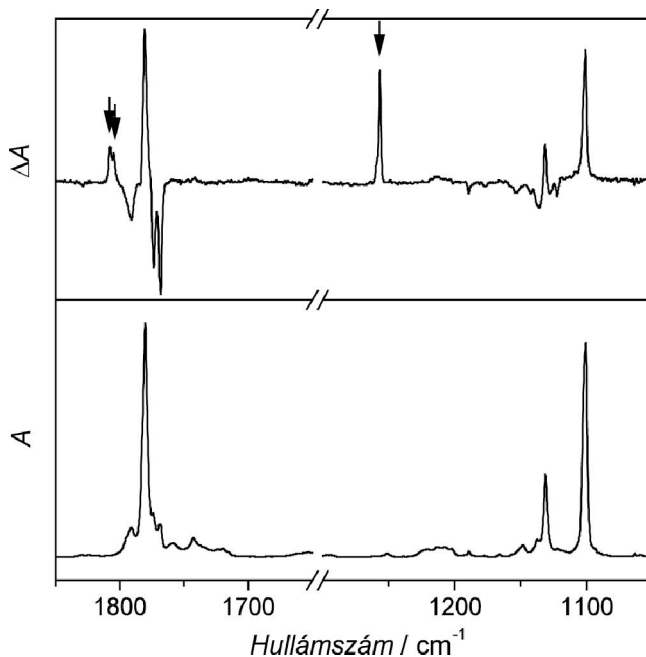
A hangolható közeli-infravörös (NIR) lézersugárzás is új irányt nyitott kutatásainkban. Egy molekula mátrixba fagyott konformerei ugyanis szelektíven átalakíthatók valamelyik másik konformerbe, ha a kiválasztott konformert kis sávszélességű lézersugárzással a konformációs gát közelébe, vagy felette levő rezgési energiaszintre gerjesztjük.⁶⁻¹⁵ Ezzel a módszerrel nemcsak olyan konformerek hozhatók létre, amelyek a mátrixban eredetileg nem voltak jelen, hanem a mátrixizolációs (MI-IR) spektrumok sávjainak intenzitásváltozása közötti korrelációt vizsgálva az azonos konformerhez tartozó jelek összegyűjthetők. Ez segíti a spektrumok megértését, és lehetővé teszi a konformerek biztos beazonosítását. Ezzel a módszerrel a 2-klórpropionsav¹⁶ és a glicin^{17,18} konformereit vizsgáltuk. A glicin kísérleti konformációanalízise azért különösen érdekes, mert korábban sem MI-IR, sem mikrohullámú spektroszkópiai módszerekkel nem sikerült kimutatni minden olyan konformert, amelyet magas szintű elméleti módszerekkel előre jelezték. (Megjegyezzük, hogy a gyors kifagyasztásnak köszönhetően a mátrixban minden olyan konformer megmarad, és megőrzi a mintaelpárologtatási hőmérsékletéhez tartozó egyensúlyi arányát, amelyet $\sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$, vagy nagyobb konformációs gátak választanak el a kisebb energiájú konformerektől, és amelyeknél az alagúteffektussal történő visszaalakulástól le lehet tekinteni).¹⁹



2. Ábra. A glicin *Ip/ttt* konformerének átalakítása *Vln/ttc* konformerré szelektív NIR lézerbesugárzással, és visszaalakulás alagúteffektussal.

A glicin legkisebb energiájú – az irodalomban *Ip*-vel²⁰ vagy *ttt*-vel²¹ jelölt – konformerének (az OH-rezgés első

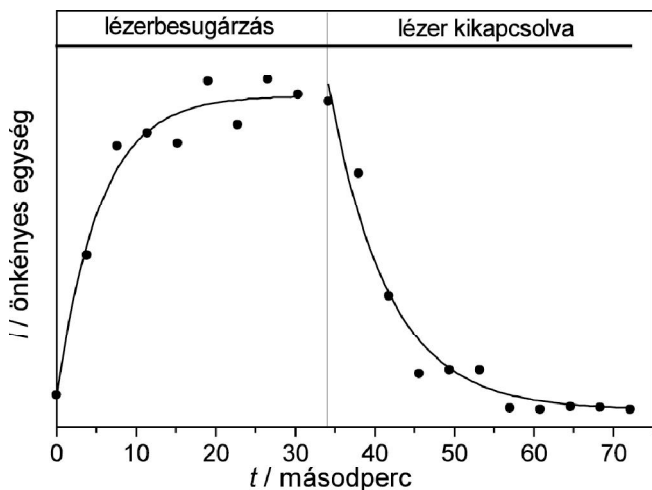
felharmonikusának megfelelő) NIR lézerbesugárzásával (lásd 2. ábra) egy korábban nem megfigyelt *Vln*-vel vagy *ttc*-vel jelölt – konformert sikerült előállítanunk mátrixban, és azt a MI-IR spektruma (lásd 3. ábra) alapján egyértelműen azonosítottuk.^{17,18}



3. Ábra. Az Ar mátrixba leválasztott glicin IR spektruma (alul); valamint az a különbségi spektrum (felül), ami a *Ip/ttt* konformer OH rezgésének első felharmonikusára ($2\nu_{\text{OH}} = 6957 \text{ cm}^{-1}$ -re) hangolt lézer besugárzása közben mért spektrum és a lézer kikapcsolása után mért spektrum kivonásával készült. A nyilakkal a rövid élettartamú *Vln/ttc* konformer sávjait jelöltük, amelyek a lézer kikapcsolása után pár perccel teljesen eltűnnek. (A jelöletlen pozitív irányba mutató jelek a glicin más konformereihez tartoznak, míg a felele mutató jelek az *Ip/ttt* konformerhez. A teljes spektrumot és részleteket lásd a [17] közleményben.)

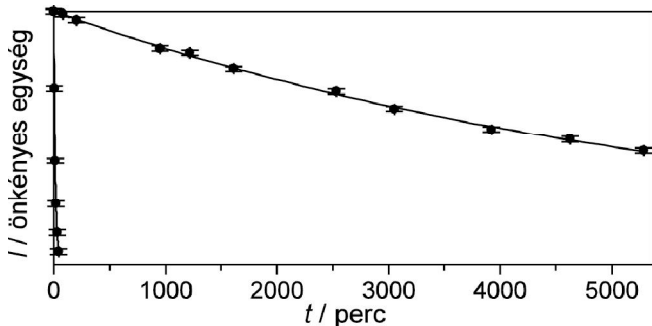
Abban az esetben, ha a konformerek közötti gátak viszonylag alacsonyak ($< 10 \text{ kJ mol}^{-1}$), akkor a mátrix felmelegítésével a konformerek visszaalakíthatók, sőt a visszaalakulás sebességéből a gátmagasságot is meg lehet kísérletileg becsülni.¹⁹ Érdekesebb azonban az az eset, amikor a magas reakciógát ellenére a konformerek alagúthatással spontán visszaalakulnak. A mátrixizolációs technika ideálisan alkalmazható ilyen típusú vizsgálatokra, ugyanis a felmelegítetlen, néhány Kelvin hőmérsékletű mátrixban a klasszikus, reakciógát feletti visszaalakulás általában teljesen gátolt. A mátrixizolációs kísérletek irodalmában számos ilyen vizsgálat található. Ezek közül kiemelhető Räsänennek és munkatársainak a mi kísérleteinkhez technikailag legközelebb álló munkái^{19-11,22,23} a hangyasav, az ecetsav, és a propionsav *cisz* (*E*) és *transz* (*Z*) konformerei közötti átalakulásról, valamint Schreiner, Allen, Császár és munkatársaik közleményei a hidroxikarbének alagúthatással történő izomerizációjáról.²³⁻²⁷

A 2-klórpropionsav *cisz*, és a glicin *Vln/ttc* konformere esetében is vizsgáltuk az alagúteffektussal történő visszaalakulás sebességét, és megmértünk a felezési időket.¹⁶⁻¹⁸ (Lásd 4. és 5. ábrákat). A glicin esetében a hangyasav esetén észleltékhez hasonlóan²² azt találtuk, hogy a 10 K-en mért felezési idő két nagyságrenddel nagyobb N_2 mátrixban, mint Ar-ban.^{17,18} Ez annak köszönhető,



4. Ábra. A glicin *Vln/ttc* konformer legintenzívebb IR sávjának időbeli változása a 6957 cm^{-1} -re hangolt lézer bekapcsolása, majd kikapcsolása után a sötét, 10 K hőmérsékletű Ar mátrixban.

hogy a nitrogénmolekula kvadrupólusmomentuma miatt erősebb kölcsönhatásban áll a relatíve nagy dipólusmomentumú *Vln/ttc* konformerrel, mint a kisebb energiájú, de kisebb dipólusmomentumú konformerekkel. A 2-klórpropionsav esetében a legfontosabb megfigyelésünk – szintén összhangban egy korábbi megfigyeléssel²⁸ – az volt, hogy a mátrix eltérő geometriájú üregeiben izolált molekulák átalakulásának felezési ideje jelentősen eltérhet. Elsők között^{16,29} sikerült kimutatnunk azt is, hogy egyes esetekben a visszaalakulás nem írható le egyszerű exponenciális lecsengéssel, hanem – nagy valószínűséggel az eltérő mikrokörnyezetek, a többféle lehetséges reakcióút, az „alagutazást” követő relaxáció, valamint a kétféle izotopomer jelenléte miatt – diszperziós kinetikát^{30–32} követ. Érdekes megemlítenünk azt is, hogy az alagúteffektussal történő átalakulások között a glicin *Vln/ttc* konformerének (Ar-ban, 10 K-en) mért 5 s-os felezési ideje a legkisebb, míg a 2-klórpropionsav *cisz* konformerének (egyik fajta mátrixüregében, 10 K-en) mért közel két napos felezési ideje a legnagyobb mátrixizolációs technikával meghatározott irodalmi érték.

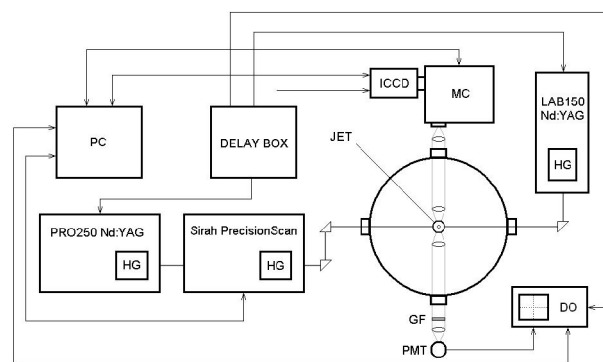


5. Ábra. A 2-klórpropionsav *cisz* konformerének az alacsonyabb energiájú *transz* konformerré való átalakulásának időfüggése 10 K-es, sötét Ar-mátrixban, kétféle mátrixüregben. A kétféle üregben több nagyságrenddel eltér az alagúthatással történő átalakulás felezési ideje.

3.1. Jet-hűtéses lézerindukált fluoreszcencia és diszperz fluoreszcencia spektroszkópia

A légkörkémiában és az asztrokémiában fontos szerepet betöltő gyökök és rövid élettartamú specieszek,

valamint biomolekulák vizsgálatához építettük a jet-hűtéses (fűvókás) lézer-indukált fluoreszcencia (LIF) és diszperzfluoreszcencia (LIDF) mérésre alkalmas berendezésünket, amelynek vázlata a 6. ábrán látható. A jettechnika lényege, hogy a vivőgázzal (általában héliummal) kevert vizsgálandó vegyületet, vagy annak prekursorát néhány atmoszféra nyomásról egy szűk, néhány tízedmilliméteres résen keresztül nagyvákuumba engedjük.³³ Az adiabatikus kiterjesztésnek köszönhetően a vizsgálandó vegyületek néhány Kelvinre hűlnek le. A hűtés nemcsak a translációs, hanem a forgási és a rezgési szabadsági fokokat is érinti, így a statikus vagy áramlásos mintatartót alkalmazó berendezésekkel (ilyen a következő szakaszban bemutatott kísérleti összeállítás is) nyerhető spektrumokhoz képest egyszerűbb, jobb felbontású, így nagyobb információtartamú, ugyanakkor könnyebben értelmezhető spektrumok vehetők fel. Közvetlen a kiterjesztés után, a spektroszkópiai detektálás előtt a molekulásugarat lézerrel bevilágítva fotolízissel, vagy a jet végére épített elektródák segítségével nagyfeszültségű elektromos kisüléssel is létrehozhatunk reaktív specieszeket.

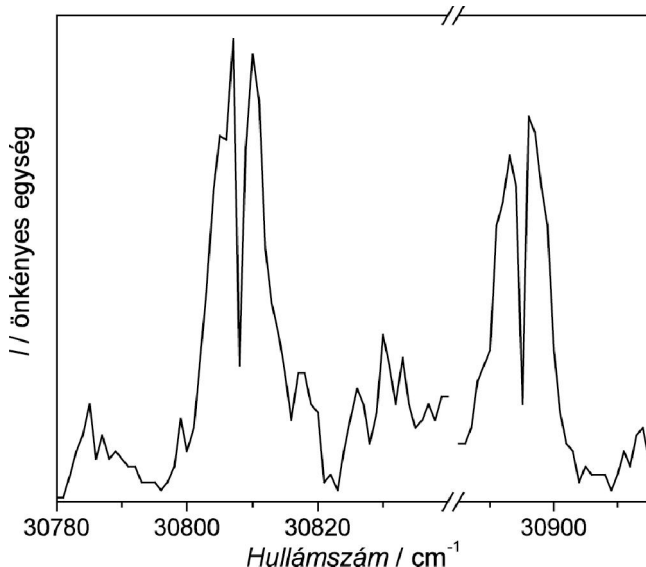


6. Ábra. A jet-hűtéses lézerindukált fluoreszcencia (LIF) és diszperz fluoreszcencia (LIDF) mérőberendezés a festéklézer-rendszer vázlatos rajza. PC: számítógép, MC: monokromátor, PMT: fotoelektron-sokszorozó, GF: optikai szűrő, DO: digitális oszcilloszkóp.

A detektálás történhet úgy, hogy a Nd:YAG-lézerrel pumpált hangolható festéklézerrel (vagy a Nd:YAG-lézerrel pumpált OPO-lézerrel) gerjesztünk, és a lézerfény hullámhosszának függvényében az összes fluoreszcens foton detektáljuk egy fotoelektron-sokszorozó (PMT) segítségével (LIF). Ez a módszer a vizsgált molekulák vagy gyökök gerjesztett elektronállapotának rezgési és forgási szintjeiről ad információt, a műszerünk esetében $>0,06\text{ cm}^{-1}$ felbontással. Ha lézerfény hullámhosszát a vizsgált speciesz egy átmenetére hangoljuk, és a fluoreszcens fény intenzitását monokromátor (MC) és ICCD kamera segítségével hullámhossz szerint mérjük (LIDF), akkor az elektron-alapállapot rezgési szintjeit térképezhetjük fel, esetünkben néhány cm^{-1} -es felbontással.

A tervezés során arra törekedtünk, hogy a világon fellelhető hasonló műszerekhez képest érzékenyebb, jobb jel/zaj viszonyú berendezést állítsunk össze. A műszeregyüttes teszteléséhez és a mérési paraméterek optimalizálásához a ciklopentanont választottuk. A választás mellett az szült, hogy a ciklopentanonról jó minőségű LIF spektrum ismert az irodalomból.³⁴ A laboratóriumunkban felvett első – még a műszerünk felbontásánál nagyobb lépésközben felvett, de már rotációs kontúrt mutató – LIF spektrum egy részlete

a 7. ábrán látható. Jelenleg a ciklopentanon (különböző gerjesztésekhez tartozó) LIDF spektrumainak felvételén dolgozunk, amelyek már új információt fognak szolgáltatni a molekula magasan gerjesztett rezgési állapotairól. A magasan gerjesztett rezgési állapotok kísérleti vizsgálata, az elméleti modellek fejlesztésén túl, a légkörben előforduló molekulák kis intenzitású elnyeléseinek megismerése, például a légköri sugárzási mérleg pontosítása miatt is fontos.



7. Ábra. A ciklopentanon jet-hűtéses LIF spektrumának részlete. (A spektrum még nem teljesen optimált körülmények között, és nem maximális felbontással készült.)

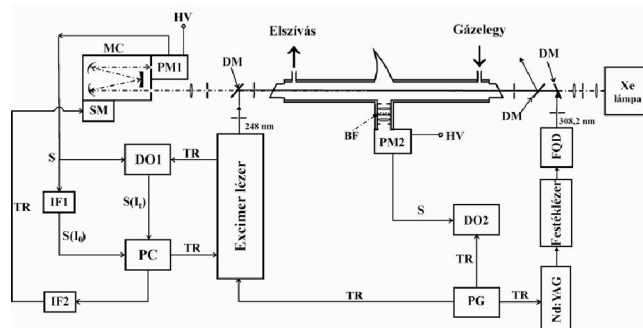
3.3. Gázfázisú fotokémiai és kinetikai vizsgálatok lézeres villanófény-fotolízissel

A bevezetőben említett Környezeti Kémiai-Fizikai Laboratórium MTA alkalmazásában álló kutatóinak vezetésével kiépítettünk egy komplex, lézervillanófény-fotolízises mérőrendszert is, amely alkalmas elemi kémiai reakciók, fotokémiai és fotofizikai folyamatok kinetikai vizsgálatára. A berendezés vázlatos rajzát az 8. ábrán mutatjuk be.

Közös kutatásainkban többek között sebességi együtthatókat, fotobomlási kvantumhatásfokot és a gerjesztett molekulák élettartamát határozzuk meg, valamint vizsgáljuk a végbemenő változások molekuláris mechanizmusát. Olyan folyamatokat és jelenségeket vizsgálunk elsősorban, amelyek fontos szerepet játszanak az éghajlatváltozás és a környezet kémiájának komplex kölcsönhatásában és az égések mechanizmusában. A meghatározásra kerülő kinetikai és fotokémiai paraméterek bemenő adatokként szolgálnak légkörkémiái és égési modellekben. Ilyen modelleket használnak levegővédelmi intézkedések tudományos megalapozása céljából, valamint például annak vizsgálatára, hogyan csökkenthető a nitrogén-oxidok keletkezése a lángokban.

Az 8. ábrán látható berendezésben megkezdjük a metilgyök és hidroxilgyök elemi reakciójának kinetikai vizsgálatát, a detektálási módszerek kidolgozásával. A $\text{CH}_3 + \text{OH}$ reakció az egyik legfontosabb elemi reakció az összes szerves anyag égésében, de ennek ellenére a kinetikai sajátságai nem

ismertek kellő pontossággal.³⁵ A reagáló két szabadgyököt gázfázisban, acetone, illetve salétromsav fotolízisével, egy excimerlézert villanó fényével állítjuk elő. A sebességi együtthatót kinetikai spektroszkópiával határozzuk meg, ms-os időskálán követve a reakció végbemenetelét. A CH_3 -gyök koncentrációját fényelnyelése alapján határozzuk meg, amelyhez forrásként Xe-lámpát használunk, detektálásra pedig – monokromátor után – egy fotoelektron-sokszorozót használunk. Az OH-gyök megfigyelését LIF módszerrel végezzük, amelyhez a Nd:YAG-lézertel pumpált festéklézert (vagy az OPO-rendszert) használjuk fényforrásként.



8. Ábra. A lézertudományban kiépített lézeres villanófény-fotolízises mérőrendszer. DM: dikroikus tükör, onokromátor, PM1, PM2: fotoelektron-sokszorozók, PC: számítógép, TR: szaggatott jel (trigger), DO1, DO2: digitális oszcilloszkóp, S: jel, BF: optikai szűrő.

A 8. ábrán látható berendezésben, az átáramlásos gázreaktor folyadékkuvertúra cserélve, vizsgálhatjuk például elektrongerjesztett szerves molekulák relaxációs kinetikáját, a hidrogénkötés hatását a fotofizikai jellemzőkre és fotofizikai folyamatokra, amelyeknek gyakorlati vonatkozásai a környezeti vízkémiahoz kapcsolódnak.

4. Közép és hosszú távú kutatási tervek

A közelmúltban kiépített, és a 3. fejezetben bemutatott, berendezéseken a közeljövőben megkezdjük a légkörkémiához kapcsolódó intenzív spektroszkópiái és kinetikai vizsgálatokat, amelyeket hosszabb távon asztrokémiai szempontból érdekes reakciók (pl. glicin képződése alacsony hőmérsékleten gyökökből) kinetikájának tanulmányozásával is szeretnénk kiegészíteni.

Belekezdünk biomolekulák – első lépésben az aminosavak – konformereloszlásának és ezek nagyobb energiájú konformereinek élettartamának szisztematikus meghatározásába. Ezeket olyan vizsgálatok követhetik, melyben egy enzimet mimelő modellvegyületben vizsgáljuk az alagúthatás hidrogénatom-transzferben betöltött szerepét. Érdekes lehet a konformerátalakítások enantiomerfüggésének vizsgálata úgy, hogy a besugárzásra cirkulárisan polarizált NIR lézertárást, detektálásra pedig rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektroszkópiát^{1,2,36,37} alkalmazunk.

A műszerfejlesztés területén a 3. fejezetben már vázolt kisebb fejlesztéseken túl szeretnénk további berendezéseket összeállítani. Ezek között a legfontosabb cél egy ún. „rezonátorüregbeli lecsengési” (cavity ringdown, CRD)³⁸ mérőberendezés összeállítása. Ez a rendkívül érzékeny, modern spektroszkópiái technika lehetővé teszi állófázisú, egyszerű áramlásos vagy jet-beeresztésű mintatárban

is nagyon kis mennyiségben jelen levő részecskék kis abszorbanációjú sávjainak észlelését. Ezt a berendezést elsősorban légkörkémiailag szennyezők és tranziensek mérésére szeretnénk felhasználni. Hosszú távú terveink között szerepel egy egyedi, VCD és CRD spektroszkópiát ötvöző berendezés is, amely egyedülálló módon királis molekulák gázfázisú vizsgálatára, vagy rendkívül kis koncentrációjú oldatainak vizsgálatára lenne alkalmas.

Reményeink szerint a jövőben a műszerparkunk bővítésére is nyílik még lehetőség. Egy második festéklézer beszerzése utat nyitna a kétfotonos technikák alkalmazásához, így többek között kényszerített emissziós pumpálás (stimulated emission pumping, SEP),^{39,40} az IR-UV kettősrezonancia,⁴¹ kétszínű rezonáns többfotonos ionizáció (resonance-enhanced multiphoton ionization, REMPI), és nulla kinetikus energiájú fotoelektron-spektroszkópia (zero-kinetic energy photoelectron spectroscopy, ZEKE-PES)^{41,42} kísérletek kiépítésére. Intézetünk régi terve az ultragyors, femtoszekundumos kinetikai mérések műszeres háttérének megteremtése is.

A felvázolt terveken felül szeretnénk a lézerlaboratórium lehetőségeit változatosan, minél hatékonyabban és minél szélesebb körben, Intézetben belüli kutatási témákban és Intézetben kívüli együttműködésekben is kihasználni.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönettel tartoznak mindazoknak, akik az ELTE Lézerlaboratóriumának létrehozását támogatták. Különösen köszönik az ELTE TTK volt dékánjának, Michaletzky Györgynek, az MTA TTK főigazgatójának Szépvölgyi Jánosnak, az ELTE TTK Kémiai Intézet volt igazgatójának, a jelenlegi dékánnak, Surján Péternek, valamint az ELTE tudományos rektorhelyettesének, Keszei Ernőnek a segítségét. A szerzők kutatómunkáját az OTKA K75877, K84054 és a TAMOP 4.2.1/B-09/KMR-2010-0003 projektek finanszírozták.

Hivatkozások

- Hollósi, M.; Knapp, K.; Majer, Zs.; Szilvágyi, G.; Vass, E. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2012**, 118, 145.
- Tarczay, G.; Vass, E.; Göbi, S.; Magyarfalvi, G. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2013**, 119, megjelenés előtt.
- Bazsó, G.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *Magyar Kémiai Folyóirat* **2006**, 112, 137–148.
- Krebsz, M.; Bazsó, G.; Pacsai, B.; Május, G.; Tarczay, G.; Pasinszki, T. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2012**, 118, 72.
- T. Vörös, BSc szakdolgozat, ELTE, **2012**.
- Aspiala, A.; Lotta, T.; Murto, J.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 4183–4192.
- Reva, I. D.; Jarmelo, S.; Lapinski, L.; Fausto, R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6982–6989.
- Marushkevich, K.; Siltanen, M.; Räsänen, M.; Halonen, L.; Khriachtchev, L. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 695–699.
- Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11715–11716.
- Maçõas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 743–749.
- Maçõas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Pettersson, M.; Fausto, R.; Räsänen, M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3617–3625.
- Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Reva, I.; Rostkowska, H.; Fausto, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9615–9618.
- Reva, I.; Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Fausto, R. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 064511–1–8.
- Sharma, A.; Reva, I.; Fausto, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8752–8753.
- Pettersson, M.; Maçõas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Fausto, R.; Räsänen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4058–4059.
- Bazsó, G.; Göbi, S.; Tarczay, G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 4823–4032.
- Bazsó, G.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *J. Mol. Struct.* **2012**, 1025, 33–42.
- Bazsó, G.; Magyarfalvi, G.; Tarczay, G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 10539–10547.
- Barnes, A. J. *J. Mol. Struct.* **1984**, 113, 161–174.
- Császár, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9568–9575.
- Balabin, R. M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479, 195–200.
- Lopes, S.; Domanskaya, A. V.; Fausto, R.; Räsänen, M.; Khriachtchev, L. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 144507–1–7.
- Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Pickard, F. C.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Nature*, **2008**, 453, 906–909.
- Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Ley, D.; Gerbig, D.; Wu, C. H.; Allen, W. D. *Science* **2011**, 332, 1300–1303.
- Gerbig, D.; Reisenauer, H. P.; Wu, C. H.; Ley, D.; Allen, W. D.; Schreiner, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7273–7275.
- Sarka, J.; Császár, A. G.; Schreiner, P. R. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **2011**, 76, 654–667.
- Gerbig, D.; Ley, D.; Schreiner, P. R. *Org. Lett.* **2011**, 13, 3526–3529.
- Pettersson, M.; Maçõas, E. M. S.; Khriachtchev, L.; Lundell, J.; Fausto, R.; Räsänen, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9095–9098.
- Reva, I.; Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Fausto, R. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 064511–1–8.
- Siebrand, W.; Wildman, T. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 238–243.
- Skrdla, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11809–11813.
- Plonka, A. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2001**, 97, 91–147.
- Levy, D. H. *Science* **1981**, 214, 263–269.
- Zhang, J.; Chiang, W.-Y.; Laane, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6129–6137.
- Turányi, T.; Zalotai, L.; Dóbé, S.; Bérces, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2568–2578.
- Nafie, L. A. *Vibrational Optical Activity: Principles and Applications*, Wiley-Blackwell, **2011**.
- Magyarfalvi, G.; Tarczay, G.; Vass, E. *Wiley Interdisciplinary Rev.: Comp. Mol. Sci.*, **2011**, 1, 403–425.
- Berden, G.; Engeln R. (szerk) *Cavity Ring-down Spectroscopy: Techniques and Applications*, Wiley-Blackwell, **2009**.
- Hamilton, C. E.; Kinsey, J. L.; Field, R. W. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 493–524.
- Northrup, F. J.; Sears, T. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, 43, 127–152.
- Dessent C. E. H.; Müller-Dethlefs, K. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3999–4022.
- Szepes, L.; Tarczay, G. *Photoelectron Spectrometers*, fejezet az Lindon, J. C.; Tranter, G. E.; Koppelaar, D. (szerkesztők) *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* c. könyvben, Academic Press, London, **1999**.

The Laser Facility at the Science Faculty of Eötvös Loránd University: First Results and Perspectives

In this communication we present the capabilities of the recently founded laser laboratory at the Science Faculty of ELTE. The aims were to start a modern, flexible and extensible facility for photochemistry, spectroscopy and chemical kinetics research and

education. The Faculty has spent about 125 million Hungarian forints (~420 thousand euros) on new instruments and on their placement. The value and potential of the laboratory is greatly enhanced by the cooperation with the Institute of Materials and Environmental Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences (HAS). A joint laboratory (Environmental Chemical Physics Laboratory) was formed and the partners have placed instruments at the laboratory thus sharing lasers, instruments and expertise.

The centerpieces of the laboratory are two high-energy pulsed ns Nd:YAG lasers. The frequency doubled or tripled output of these lasers pump a tunable optical parametric oscillator (OPO) and a high-resolution dye laser or can directly be used for photolysis. A nanosecond excimer laser is also available. From the detectors an intensified CCD camera is worth mentioning. Many other necessary pieces of instrumentation were purchased (monochromator, photon multiplier, digital oscilloscope, electronic amplifier, high vacuum system, molecular jet, optical elements) and contributed by the partners (further monochromators, Xe lamps, high voltage power sources, infrared spectrometer, matrix isolation setup).

The instruments can be grouped into three loose groups. Some results obtained using the matrix isolation photochemistry and kinetics system have already been published.^{16,17} Here we used the narrow bandwidth UV or NIR irradiation afforded by the Nd:YAG laser pumped OPO system in the study of matrix isolated species. The schematics of the instrumentation used in these studies are shown on Figure 1.

The availability of tunable near infrared radiation has opened a new avenue for our studies, because the isolated, frozen conformers of a molecule could be selectively transformed into other conformers if we can excite a selected conformer with a narrow bandwidth laser. This method is not only useful to generate previously unidentified conformers, but can be very valuable in identifying and assigning conformer bands based on their changes upon irradiation.

We have studied the conformers of 2-chloropropionic acid and glycine this way.^{16,17} In the case of glycine we could unambiguously identify a conformer that was not observed in previous experimental work but was predicted by high-level theoretical calculations. Both in the case of glycine and 2-chloropropionic acid we have observed the tunneling decay of the high-energy conformer. From among the published tunneling rates determined by matrix-isolation spectroscopy, our results include the shortest (5 s, glycine *VIn/ttc* conformer in Ar at 10 K) and the longest (almost two days, a cis conformer of 2-chloropropionic acid at 10 K) half-life.

We have built a setup for jet-cooled laser induced fluorescence (LIF) and disperse fluorescence (LIDF) to observe radicals and

short-lived species important for atmospheric chemistry and astrochemistry. The schematics of the system are shown on Fig. 6.

When designing the system we have put emphasis on sensitivity and the signal-to-noise ratio. The instrument assembly is undergoing testing and optimization at the moment using cyclopentanone. We already could reproduce the LIF spectra, and we plan to collect LIDF spectra shortly. These and similar measurements would yield novel information about highly excited vibrational states that are important for mapping accurate low intensity atmospheric absorptions and for benchmarking novel theoretical results.

Led by the researchers from the Institute of HAS a complex flash laser photolysis system was also built in the lab. This is suitable for the kinetic study of elementary chemical reactions and photochemical processes. We hope to determine rate constants, quantum yields and excited state lifetimes.

The work with the flash laser photolysis system has been started on the study of the elementary reaction between methyl radical and hydroxyl radical, one of the most important elementary reactions during combustion of organic matter. However important, accurate kinetic parameters for this reaction were not measured so far. The reactants can be formed via laser flash photolysis with an excimer laser beam from acetone and nitric acid. The rate constant can be determined in kinetic spectroscopy measurements on ms time scale.

Our plans for the near future include the intensive spectroscopic study of other reactions important in atmospheric chemistry and in the long run in astrochemistry (such as the formation of glycine at low temperatures). We started a systematic experimental study on the conformer distributions of amino acids and on the lifetimes of their higher energy conformers. We plan to follow up this work with studies on the importance of tunneling in hydrogen transfer reactions – in enzyme-mimicking compounds for example.

Planned instrumental developments focus on the use of circularly polarized lasers in the study of chiral transformations. Another intention is to assemble a cavity ringdown (CRD) spectroscopy setup to observe species and transients in low concentrations. A unique opportunity could arise with the combination of CRD with chiral spectroscopy methods. Many two-photon spectroscopic techniques would become available with another dye laser, but that would need considerable further investment.

The authors are gladly obliged to acknowledge the contributions from the funding agencies (OTKA K75877, K84054 and TAMOP 4.2.1./B-09/KMR-2010-0003) and the many individuals involved in the formation of the new laboratory.