

KOVÁCS BENJÁMIN

A glicin UV-fotolízisének vizsgálata

Témavezetők:

Tarczay György, egyetemi docens
Szervetlen Kémiai Tanszék

Varga Tamás, PhD-hallgató
Fizikai Kémiai Tanszék



—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——
—— Természettudományi Kar ——
—— Budapest, 2014 ——

Köszönetnyilvánítás

Szeretném kifejezni a köszönetemet mindazoknak, akik hozzájárultak a dolgozatom elkészítéséhez.

Elsősorban hálával tartozom Tarczay Györgynek, aki megismertette velem a mátrixizolációs technikát, és rávilágított a terület asztrokémiai vonatkozásaira. A témakör újnak és érdekesnek bizonyult számomra. Köszönöm neki, hogy a felmerült kérdéseim esetén mindig a rendelkezésemre állt. Lekötelezve érzem magam amiatt, hogy a dolgozatom többszöri áttekintésével és javításával jelentős segítséget nyújtott annak kialakításában.

Köszönöm Varga Tamásnak, aki az OPTIMA nevű szoftver működését és annak elméleti hátterét ismertette számomra, és segítséget nyújtott a kísérletek kiértékelésében.

Köszönettel tartozom Bazsó Gábornak, aki a kvantumhatásfok kiszámításának módszerét mutatta be nekem.

Köszönöm családomnak és barátaimnak a munkához való ösztönzést. Végül szeretném megköszönni Háló Adriennek a szeretetét és támogatását.

Tartalomjegyzék

A glicin UV-fotolízisének vizsgálata	1
1. Bevezetés és célkitűzések.....	6
2. Irodalmi előzmények összefoglalása.....	8
2.1. UV-fénnyel való besugárzás.....	8
2.2. Besugárzás Röntgen-fénnyel	20
2.3. Töltött részecskékkel való besugárzás.....	23
3. A mátrixizolációs technika.....	27
3.1. Bevezetés, történeti előzmények	27
3.2. A mátrix tulajdonságai.....	27
4. Infravörös spektroszkópia	30
4.1. Bevezető	30
4.2. Elméleti háttér.....	30
5. Az OPTIMA működésének elméleti háttere	34
6. Az alkalmazott kísérleti eszközök leírása	38
6.1. A sugárforrás	38
6.2. Az infravörös spektrométer	39
6.3. A mátrixizolációs berendezés	39
7. Az általam elvégzett kísérletek	41
7.1. A mérések általános menete	41
7.2. A mérések kiértékelése	43
8. A glicin stabilitásának vizsgálata	44
8.1. Az I-es konformer élettartamának becslése.....	44
8.2. A fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfok meghatározása	47
9. A fotolízis során keletkezett termékek azonosítása.....	51
9.1. A termékek azonosítása deuterálatlan származék esetén.....	51
9.2. A termékek azonosítása deuterált származék esetén	53
10. A fotokémiai bomlás kinetikájának vizsgálata.....	56
10.1. A fotokémiai bomlás kinetikájának kiértékelési módja.....	58
10.2. A konformerek relatív koncentrációjának meghatározása	60
10.3. Az I-es és a II-es konformer fotokémiai bomlását jellemző sebességi állandók becslése.....	62
10.4. Az OPTIMA program felhasználásával kapott fotokémiai bomlási mechanizmus	65

11. Összefoglalás.....	71
12. Summary	73
13. Mellékletek.....	75
Hivatkozások.....	77

1. Bevezetés és célkitűzések

A csillagközi térben és a Naprendszer objektumainak közelében megfigyelt szerves vegyületeknek kitüntetett szerepe van az élet eredetének kutatása területén. Az aminosavak különös jelentőséggel bírnak, ugyanis a fehérjék építőkövei, amelyek nélkülözhetetlen alkotói a különféle élő organizmusoknak. A különböző csillagközi objektumok molekuláris összetételét közel 80 éve vizsgálják. Az első „csillagközi” molekulát, a CH-gyököt 1937-ben detektálták.^[1] Az aminosavakat elsőként meteoritokban mutatták ki. A Murchison-meteoritban, amely 1969-ben csapódott a Földre, több mint 15 féle aminosavat detektáltak.^[2] A Hale-Bopp üstökösben már 2004-ben sejtették a legegyszerűbb aminosav, a glicin jelenlétét. Az első perdöntő bizonyítékot aminosavak üstökösökben való jelenlétére a Stardust űrszonda által, a 81P/Wild üstökösből gyűjtött minta szolgáltatta.^[3] A kutatók szabad glicint, illetve kötött glicin-prekurzort, metil-amint találtak. A felfedezések felvetették annak lehetőségét, hogy az aminosavakat meteoritok és üstökösök is a Földre szállíthatták, ezzel az élet kialakulásának egy új utat mutatva. Forgási átmenetük alapján csillagközi felhőkben is próbáltak azonosítani különféle prebiotikus molekulákat, köztük aminosavakat, de jelenlétükre még nincs meggyőző bizonyíték.^[4] Ezért a méréseim során a glicin fotokémiai stabilitását csillagközi felhőkben uralkodó paraméterekhez hasonló körülmények között vizsgáltam.

Az esetlegesen a világűrben kialakuló prebiotikus molekulákat gázfázisban, vagy különféle mátrixokban különféle sugárzások érhetik. Dolgozatom első részében az ezzel kapcsolatos irodalmat dolgozom fel. Ezt követően az alkalmazott kísérleti technikák (mátrixizolációs technika, IR-spektroszkópia) elméleti hátterét részletezem, majd a kísérleti eszközök felépítését mutatom be. Ezután rátérek az OPTIMA mechanizmusoptimaláló szoftver működési elvére. A dolgozat utolsó fejezeteiben az elvégzett kísérletek körülményeit, és azok kiértékelését ismertetem. A méréseim során Ar-mátrixban vizsgáltam a glicin UV-fénnyel történő fotokémiai bomlását. A mátrixizolációs technikával elvégzett vizsgálatokkal – bizonyos, később tárgyalt különbségétől eltekintve – a gázfázisban, alacsony hőmérsékleten (azaz, pl. molekulafelhőkben) végbemenő bomlásokat lehet viszonylag egyszerű körülmények között tanulmányozni.

Az irodalmi előzmények részletezése során látni fogjuk, hogy a glicin Ar-mátrixban végzett UV-fotolízisét az általam alkalmazott hullámhosszakon még nem tanulmányozták. Az elvégzett méréseimmel kapcsolatos célkitűzésem a következő kérdések megválaszolása volt:

1. Mennyire stabil a glicin különböző hullámhosszú UV-besugárzások esetén? Ebben a fejezetben mindegyik alkalmazott hullámhosszon becslést teszek a fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfokra.

2. Milyen termékek keletkeznek a glicin fotolízise során? A bomlástermékeket az IR-spektrumuk alapján azonosítottam. Az irodalomban UV-besugárzás esetén (Ar-mátrix alkalmazásával) a glicin bomlására kétféle bomlási utat találtam, ezeket a bomlástermékek azonosításával próbáltam ellenőrizni. Azt is vizsgáltam, hogy bizonyos bomlási termékek megjelenése függ-e az alkalmazott sugárzás hullámhosszától. Az egyértelműbb azonosítás céljából egy deuterált származék (N,N,O-glicin-d₃) fotolízisét is elvégeztem. A meteoritokban talált aminosavak deutériumban gazdagabbak,^[5] ezért a deuterált származékok fotolízisét emiatt is érdemes megvizsgálni.

3. Milyen kinetikával jellemezhetők az UV-besugárzás hatására végbemenő folyamatok? A mátrixizolációs technika lehetőséget ad arra, hogy a glicin – mérési körülményeink között stabil – egyedi konformereit vizsgáljuk. Az UV-besugárzás hatására a konformerek gerjesztett állapotba kerülnek, majd nemcsak fotokémiai bomlást szenvednek, hanem egymásba is alakulnak. A célom az volt, hogy a végbemenő reakciók sebességi állandóit meghatározhassam. Ehhez az OPTIMA mechanizmusoptimaláló szoftvert használtam.

2. Irodalmi előzmények összefoglalása

Az aminosavak fotolízisével kapcsolatos korábbi kísérleteket aszerint rendeztem fejezetekbe, hogy a vizsgált minták milyen típusú sugárzással hatottak kölcsön. A sugárzástól, illetve a mérési körülményektől függően különböző asztrofizikai körülmények modellezhetők, így az alfejezeteket aszerint csoportosítottam. Az alfejezeteken belül a mérés során alkalmazott közeg szerint rendeztem a tanulmányokat. A tárgyalt mérések részletes körülményeit tartalmazó táblázat a 13. fejezetben található.

2.1. UV-fénnyel való besugárzás

Az UV-sugárzás olyan elektromágneses sugárzás, amelynek hullámhossza a 100 nm és 400 nm közötti tartományba esik. A világűrben fellelhető UV-sugárzás forrásai főként csillagok. A 300 nm feletti komponenseit a Föld légköre szinte teljesen elnyeli.

2.1.1. Földi körülmények modellezése^[6-7]

Vizsgáljuk meg, hogyan viselkednének az aminosavak földi körülmények között, ha a légkör nem nyelné el az űrből érkező UV-sugárzás kisebb hullámhosszú komponenseit, illetve bizonyos energiájú gamma-sugárzást.

Fotolízis vizes közegben^[6-7]

Nikogosyan és Görner^[6] 193 nm-es hullámhosszúságú UV-fénnyel sugározták be a glicin, az aszparaginsav, a leucin, a valin, és a metionin különféle vizes oldatait.

A kvantumhatásfokot két folyamatra vonatkozóan határozták meg: a fotoionizáció során keletkezett elektronok számára vonatkozóan (φ_e) és a fotodisszociáció mértékére vonatkozóan (φ_d). A φ_e értéket a fotoionizáció során keletkezett elektronok számának és az elnyelt fotonok számának hányadosával definiálták, a φ_d értéket pedig a 2.1.1.1. összefüggés írja le:

$$\varphi_d = \frac{\alpha \cdot A_{193} \left(1 - \frac{cD}{c_0}\right)}{D \cdot \varepsilon_{193}} \quad (2.1.1.1)$$

A 2.1.1.1. összefüggésben a konstans, A_{193} az aminosav abszorbanciája 193 nm-en (a víz abszorbanciájával korrigálva, ugyanezen a hullámhosszon), c_D az aminosav koncentrációja D dózisú fény besugárzása után, c_0 az aminosav kiindulási koncentrációja, ε_{193} az aminosav moláris abszorbanciája 193 nm-en.

A keletkezett elektronok számát az intenzitás függvényében (az intenzitást $0,02 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ és $2 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ között változtatva) mérve egyenes arányosságot tapasztalunk mind az öt aminosav esetén, emellett φ_e értékek nem függenek a besugárzott fény intenzitásától. Ezen megfigyelések egyfotonos fotoionizáció-mechanizmust mutatnak, tehát az elektron kilépése egy lépésben zajlik le. A méréseket pH = 7-es közegben, argonnal telített oldatokban végezték. A φ_e értékek a következő sorrend szerint csökkentek: Met, Val, Leu, Gly, Asp.

A fotoionizáció során keletkezett elektronok az aminosav-molekulákkal is reagálhatnak, amely reakció során gyökanionok keletkeznek, amelyekből NH_3 eliminálódhat, tehát ez a folyamat is elősegíthetné az aminosavak bomlását, nem csak a fotolízis. Elektronelnyelők hiányában, argonnal telített oldatban azonban ez a folyamat mégsem befolyásolja számottevően a disszociáció mértékét, mert az elektronok jóval hamarabb nyelődnek el protonokban, és az így keletkező hidrogénatomok nem járulnak hozzá a molekulák bomlásához.

N_2O -dal, mint elektronelnyelővel telített oldatok esetén a fotoionizáció során keletkező elektronok teljes mértékben hidroxilgyököket hoznak létre, amik megtámadják az aminosavakat, elősegítve azok bomlását. Így a fotolízis során keletkező elektronok közvetetten hozzájárulnak az aminosavak további bomlásához. A folyamatnak köszönhetően a φ_d értékek az összes aminosav esetén nőttek, a növekedés mértéke csökkenő sorrendben: Met, Val, Leu, Gly, tehát a hidroxilgyök és az aminosav reakciójának reakciósebességi állandója a metionin esetén a legnagyobb, a glicin esetén a legkisebb. (Asp esetén a szerzők nem tüntettek fel értékelhető adatot.) Mivel N_2O jelenlétében a φ_d értékek nőttek, a bomláshoz legnagyobb mértékben a fotoionizáció járul hozzá.

Egy másik elektronelnyelővel, oxigénnel telített oldatokat vizsgálva a φ_d értékek szintén nőttek, Met esetén 70%-kal, míg Val, Leu és Gly esetén 10–30%-kal. Ez esetben más a bomlás mechanizmusa, az oxigén teljes mértékben elnyeli az elektronokat, de azt nem tudjuk, hogy az így keletkező oxigénanion-gyök reagál-e az aminosav-molekulákkal, de a fotoionizáció során az aminosavakból keletkező gyökkationok biztosan reagálnak az oxigénnel. A mérések eredményét a 2.1.1.1. táblázat tartalmazza.

2.1.1.1. táblázat. Aminosavak 193 nm-en végzett UV-fotolízise során mért fotodisszociációra vonatkozó kvantumhatásfok-értékek (φ_d) különböző körülmények között

Vizsgált aminosav	φ_d		
	O ₂ -nel telített oldat	Ar-nal telített oldat	N ₂ O-dal telített oldat
Val	0,145 ± 0,007	0,118 ± 0,006	0,189 ± 0,007
Leu	0,139 ± 0,008	0,122 ± 0,010	0,154 ± 0,007
Met	0,262 ± 0,004	0,162 ± 0,005	0,285 ± 0,003
Gly	0,053 ± 0,009	0,043 ± 0,010	0,070

Egy másik vizsgálat során^[7] négy aminosav, a glicin, a valin, a leucin, illetve a metionin fotodisszociációra vonatkozó kvantumhatásfokát (φ_d) mérték az aminosavak különféle vizes oldataiban, de ezúttal 248 nm hullámhosszú UV-sugárzást alkalmaztak. A méréseket gamma-fotonok besugárzásával is elvégezték.

Ilyen energiájú UV-fénnyel való fotolízis esetén más bomlási mechanizmussal találkozunk: a vízmolekulák nyelnek el két fotont, amelyekből különféle gyökök (hidroxilgyökök, hidrogén-atom, elektron) keletkeznek. Ezek bontják el az aminosav-molekulákat. Ezt indirekt fotolízisnek hívjuk. A φ_d értékek pár százalékosak, az Ar-nal telített oldatok mért értékeihez képest a *terc*-butanol jelenléte csökkenti a φ_d értékeket, míg a N₂O-dal telített oldatban a φ_d értékek nőttek. A megfigyelés magyarázata az, hogy a N₂O a keletkező elektronokat is hidroxilgyökké alakítja, amelyek gyorsabban reagálnak az aminosavakkal, mint az elektronok (a folyamatokra vonatkozó sebességi állandók különbsége két nagyságrend). A *terc*-butanol pedig hidroxilgyök-nyelő. Gly esetén a felhasznált nagy teljesítményű folyadék-kromatográfiás (HPLC-s) detektálási módszerrel a termékek és a kiindulási anyag sávjának átfedése miatt a kvantitatív meghatározás nem volt lehetséges, de a különböző körülmények közötti tendencia megegyezik a többi aminosav fotolízise során tapasztaltakkal. A mérések eredményeit a 2.1.1.2. táblázat tartalmazza.

2.1.1.2. táblázat. Az aminosavak 248 nm-es UV-fotolízise során mért φ_d értékek

Vizsgált aminosav	A φ_d értékek a megfelelő mérési körülményekkel együtt megadva		
	Ar-nal telített oldat	Ar + <i>terc</i> -butanol	N ₂ O-dal telített oldat
Val	3,0 ± 0,10	0,8 ± 0,10	4,9 ± 0,10
Leu	2,4 ± 0,04	0,8 ± 0,06	4,7 ± 0,02
Met	5,0 ± 0,12	2,6 ± 0,08	6,8 ± 0,16

Leucin N₂O-dal telített vizes oldata esetén 308 nm-es UV-impulzusokkal is elvégezték a besugárzást. A bomlás mechanizmusa követi a kétfotonos, indirekt fotolízist, de a bomlás mértéke egy nagyságrenddel csökkent a 248 nm-es besugárzás során mért adathoz képest.

Gamma-fotonok (amelyek forrásai a világűrben szintén lehetnek csillagok) besugárzása esetén a víz bomlása ugyanazon gyököket eredményezi, mint UV-fény besugárzása esetén. A bomlás határfoka Ar-nal telített oldatban 2,5–3-szor nagyobb, mint UV-fotolízis esetén. A *terc*-butanol és N₂O jelenléte hasonló mértékben befolyásolja a bomlás mértékét, mint az előbb tárgyalt esetben. A jelenség magyarázata az, hogy UV-fény besugárzása esetén a keletkező gyökök eloszlása az oldatban inhomogén, míg gamma-fotonok besugárzása esetén homogén az egész oldatra nézve.

2.1.2. UV-fotolízis csillagközi körülmények között^[5,8-9]

A csillagközi teret rendkívül alacsony sűrűségű gázok töltik ki, amelyek nagyrészt hidrogénből (90%-ban) és héliumból (10%-ban) állnak. A csillagközi felhők gáz, por és plazma állapotú anyagok felhalmozódásai a csillagközi térben. Sűrűségüktől, méretüktől és hőmérsékletüktől függően a bennük található hidrogén lehet atomos, ionos vagy molekuláris. A csillagközi felhőkben a kis részecskesűrűség és az alacsony hőmérséklet miatt a kialakuló molekulák egymástól izoláltan helyezkednek el. A diffúz csillagközi felhőkben (DISM) jellemzően 1 molekula·cm⁻³ az anyagsűrűség és 100 K a hőmérséklet. A diffúz csillagközi felhőkön UV-sugárzás és kozmikus sugárzás is képes áthatolni. Ezzel szemben a sűrű molekulafelhőkben (DC) tipikusan 100 molekula·cm⁻³ az anyagsűrűség és 10 K a hőmérséklet. Ezeknek az objektumoknak a külső részén elnyelődik az UV-sugárzás, de a kozmikus sugárzás áthatol rajtuk.

A meteoritokban gyakran találunk deutériumban gazdag aminosavakat. Ez csillagközi eredetre utal, mivel az anyagban eltér a deutérium: prócium arány a földi aránytól. Az alábbiakban tárgyalt irodalmi vizsgálatok rávilágítanak, hogyan viselkednének az aminosavak, vagy prekursoraik különböző csillagközi objektumokban.

Fotolízis Ar-mátrixban^[8]

Ahogy a mátrixizolációs technika ismertetésénél említettem, az alacsony hőmérsékletű csillagközi felhőkben végbemenő fotokémiai reakciókat legegyszerűbben alacsony hőmérsékletű nemesgázmátrixokban lehet vizsgálni. Az aminosavak prekursorai, a nitrilek gázfázisban forgási átmenetük segítségével gyakran detektálhatók csillagközi térben (például protocsillag körül), míg aminosavakat csillagközi felhőkben egyértelműen még nem sikerült kimutatni. Meteoritok esetén viszont éppen az aminosavakat tudták nagyobb mennyiségben detektálni. A nitrilek folyékony H₂O felvételével – ami például meteoritok vagy üstökösök belsejében is létrejöhet – könnyen a megfelelő aminosavvá alakulnak.

Bernstein és munkatársai^[8] a glicin és az amino-acetonitril UV-fotolízisét hasonlították össze Ar-mátrixban. A felhasznált UV-forrás körülbelül 120–160 nm tartományban bocsájtott ki sugárzást, amelynek fluxusa 10^{15} foton·cm⁻²·s⁻¹ nagyságrendű volt.

A vizsgálatok szerint a glicin főként dekarboxileződéssel bomlik. Ez viszonylag alacsony energiájú reakcióúton keresztül zajlik, ami amino-acetonitril esetén nem valósulhat meg. Emiatt az utóbbi felezési ideje nagyobb, azaz ilyen körülmények között stabilabb az UV-sugárzással szemben. Ez alapján feltehetjük, hogy az aminosavak prekursorai a csillagközi körülmények között stabilabb nitrilek lehetnek.

A mérések alapján a cikk szerzői becslést tettek az anyagok felezési idejére diffúz csillagközi felhőkben, illetve sűrű molekulafelhőkben. A becslések eredményeit a 2.1.2.1. táblázat tartalmazza. Diffúz csillagközi felhőkben a vegyületek felezési ideje csupán néhány száz (glicin), illetve körülbelül ezer év (amino-acetonitril). Ezzel szemben a molekulafelhők belsejében, ahol az UV-sugárzás hatásával nem, csak a kozmikus sugárzás hatásával kell számolni, az aminosav felezési ideje 10^7 év, az amino-acetonitril felezési ideje pedig 10^8 év nagyságrendű.

A kutatók konklúziója szerint nem valószínűsíthető aminosavak detektálása csillagközi felhőkben. Ahhoz, hogy ezt a megállapítást igazolni vagy cáfolni tudjuk, ismernünk kellene az aminosav keletkezésének mechanizmusát, annak sebességét, valamint a fotokémiai bomlásának sebességét más hullámhosszú UV-besugárzások esetén. Ezért a méréseim során a glicin minták UV-fotolízisét nagyobb hullámhosszú besugárzásokat alkalmazva végeztem el, szintén Ar-mátrix alkalmazásával.

2.1.2.1. táblázat. A vizsgált molekulák felezési idejei különböző körülmények esetén, zárójelben a sugárzás becsült fluxusával

Molekula	Felezési idők		
	Laboratóriumi mérés / min (10^{15} foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)	DISM / év (10^8 foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)	Sűrű molekulafelhő / év (10^3 foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)
glicin	13	250	$3 \cdot 10^7$
amino-acetonitril	65	1300	$1 \cdot 10^8$

Fotolízis Ar-, N₂- és H₂O-mátrixban^[5]

Ehrenfreund és munkatársai^[5] két természetes – glicin és L-alanin – és két nem természetes – β -alanin és α -aminoizobutánsav (AIB) – felezési idejét határozták meg UV-fotolízis során, Ar-, N₂- és H₂O-mátrixban is. Detektálási módszerként IR-spektroszkópiát alkalmaztak.

A szerzők a glicin dekarboxileződése során keletkező metil-amint nem tudták detektálni. Ezért feltételezték, hogy a glicin metil-iminné, majd az HCN-dá alakul. A HCN egyértelműen detektálható volt. Az alkalmazott sugárforrás kb 10 eV-os UV-sugárzást bocsájtott magából. Amikor az UV-sugárzás 6 eV-nál nagyobb energiájú komponenseit CaF₂ ablakkal kiszűrték, akkor csak a glicin N₂-mátrixban mért felezési ideje nőtt meg. A növekedés mértéke közel megegyezett az összes foton és a blokkolt fotonok arányával, ez azt mutatja meg, hogy a forrás UV-tartományának alacsonyabb energiájú komponensei is ugyanolyan hatékonyak a fotolízis szempontjából, mint a nagyobb energiájú komponensek. Emellett az L-alanin esetén 3%-os racemizációt is megfigyeltek.

Az elvégzett mérések során kapott eredményekből becslést tettek a gázfázisú aminosavak felezési idejére diffúz csillagközi és sűrű molekulafelhőkben. A cikk szerzői kiemelték, hogy a szilárd Ar-mátrixon kismértékben szóródik a besugárzott fény, illetve az üreghatást is figyelembe kell venni, ezért a valós felezési idők 5–10-szer kisebbek lehetnek, mint amit a becslés során kaptak. Látható, hogy az Ar-mátrixban kapott adatok egy nagyságrendbe esnek a Bernstein és munkatársai^[8] által kapott adatokkal.

A H₂O-mátrix használata a csillagközi porszemcsékre rakódott jégköpenybe zárt aminosavak fotostabilitásának megértésében segített. Feltéve hogy a jégmátrix áthatolható az UV-sugárzás számára (μ m nagyságrendű) az aminosavak ekkor sem mutatkoztak ellenállóbbnak UV-sugárzás hatására, mint Ar-mátrix esetén.

A mért és becsült adatokat a 2.1.2.2. táblázat tartalmazza.

2.1.2.2. táblázat. A vizsgált aminosavak felezési idejei a megfelelő körülményekkel, zárójelben a sugárzás becsült fluxusa

Aminosav – mátrix	Laboratóriumban / s (10^{15} foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)	DISM-ben / év (10^8 foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)	Sűrű molekulafelhőben/ 10 ⁶ év (10^3 foton $\cdot$ cm $^{-2}$ s $^{-1}$)
glicin – argon	1000	320	32
glicin – víz	1000	320	32
glicin – nitrogén	700	220	22
glicin – nitrogén (CaF ₂ ablakkal)	1525	475	47
alanin – argon	850	270	27
alanin – víz	800	250	25
alanin – nitrogén	250	80	8
AIB – nitrogén	400	125	13
AIB – víz	800	250	25
β-alanin – nitrogén	725	230	23

2.1.3. Fotodisszociáció a külső Naprendszerre jellemző körülmények között^[2,5,10-11]

A következő vizsgálatokkal a kutatók a Naprendszer külső részén található objektumok felületén végbemenő fotolitikus folyamatok megértéséhez akartak közelebb kerülni. Az érdeklődés fő tárgyát a Jupiter és a Szaturnusz azon holdjai képezték, amelyeket jégpáncél borít, ami alatt feltételezhetően folyékony állapotú víz található. Ilyenek az Enceladus, Titán, Callisto, Ganimedes, és az Európa.

Fotolízis jégmátrixban^[2,5,10]

Orzechowska és munkatársai^[10] jégbe fagyasztott aminosav-molekulákat fotolizáltak UV-fénnyel. A bomlás mértékét és a felezési időt határozták meg egy aminosav-keverék (glicin, D,L-fenilalanin, D,L- glutaminsav, D,L-aszparaginsav keveréke), illetve külön D-fenilalanin, és D,L-fenilalanin esetén, különféle vastagságú jégmátrixokban.

Azt meg kell jegyezni, hogy a külső Naprendszerben található objektumok felületét érő sugárzás nagy része töltött részecskéktől származik, a sugárzás fluxusának az UV-sugárzás kevesebb, mint 1%-át teszi ki. A töltött részecskék nagyobb mértékben bontják az aminosavakat, de csak kismértékben képesek behatolni a jégpáncélba. Nagy energiájú elektronok esetén a behatolási mélység körülbelül 1 μm . Ugyanez mondható el a kisebb hullámhosszú fotonokról is, de 150 nm hullámhossztól kezdődően meredeken nő a fotonok behatolási mélysége. (180 nm esetén ez körülbelül 1 cm, 200 nm esetén már 1 m.) A fotolízist 130–335 nm tartományú UV-sugárzással végezték. Efölött a fény nem elég nagy energiájú ahhoz, hogy az aminosavakat észlelhető mértékben bontsa. E tartomány alatt pedig μm nagyságnál is kisebb mértékben képes a sugárzás a kristályos szerkezetű jégbe hatolni. A mért felezési idők külön a D-fenilalanin, és D,L-fenilalanin, illetve az aminosav-keverékben található D,L-fenilalanin esetén mérési hibahatáron belül voltak, ezért ezek adatait nem tüntetem fel külön a továbbiakban. A megfigyelés megegyezik egy korábbi, Ehrenfreund és társai által tett megállapítással,^[5] amely szerint μm vastagságú amorf jégmátrixban, UV-fény hatására az aminosavak bomlásának mértéke független azok szerkezetétől. A fotolízis során nem változott a D- és L-izomerek aránya egyik aminosav esetén sem. Ez ellentétben áll az Ehrenfreund és társai által tett megfigyeléssel,^[2] ugyanis ők 3%-os racemizációt észleltek L-alanin esetén, de ez az érték közel áll a jelen tárgyalt mérések hibájához.

Mindegyik aminosav esetén megfigyelhető volt, hogy a jégmátrix vastagságának (d) növelésével a felezési idők ($t_{1/2}$) közel lineárisan nőnek. Ezt a 2.1.3.1. táblázat szemlélteti.

2.1.3.1. táblázat. Jégmátrixba fagyasztott aminosavak UV-fénnyel történő fotolízise során mért felezési idők a jégmátrix vastagságának függvényében (d)

Aminosav	D,L-Asp			D,L-Glu		
d / mm	1,6	0,28	0,14	1,6	0,28	0,14
$t_{1/2} / \text{h}$	20 ± 1	$4,3 \pm 0,5$	$1,53 \pm 0,08$	21 ± 1	$4,3 \pm 0,6$	$1,62 \pm 0,08$
Aminosav	Gly			D,L-Phe		
d / mm	1,6	0,28	0,14	1,6	0,28	0,14
$t_{1/2} / \text{h}$	53 ± 7	12 ± 2	$3,7 \pm 0,4$	$7,6 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,02$

Az áthatolási sebesség megkapható, ha az egyes aminosavak felezési idő – jégmátrix vastagsága grafikon pontjaira illesztett egyenes meredekségének a reciprokát meghatározzuk. A mérések során kapott adatokból kiszámíthatjuk, hogy mennyi az aminosavak becsült

felezési ideje az Európa holdon, 1 m vastag jégtakaróban, a Nap által kibocsátott UV-sugárzás hatására. A kiszámított adatokat a 2.1.3.2. táblázat tartalmazza.

2.1.3.2. táblázat. A vizsgált aminosavak esetén számított áthatolási sebességek (v) és az ezekből becsült felezési idők az Európa holdon (τ)

Vizsgált aminosav	$v / \text{m} \cdot \text{év}^{-1}$	$\tau / \text{év}$
Gly	$0,27 \pm 0,02$	$17 \pm 1,0$
D,L-Asp	$0,73 \pm 0,04$	$6,1 \pm 0,3$
D, L-Glu	$0,66 \pm 0,03$	$6,8 \pm 0,3$
D,L-Phe	$2,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,3$

A mm-es vastagságú jégmátrixokban kapott eredményekből azt a becslést lehet tenni, hogy az Európa hold méteres nagyságrendű jégtakarójába (például meteorit vagy üstökös által) került aminosavak felezési idejei csupán évtizedes nagyságrendbe esnek. A valóságban a felezési idők ennél kisebbek, ugyanis egyéb sugárzások (töltött részecskék), hatását is figyelembe kell venni. Az aminosavak élettartamát növelhetik a jégben levő UV-abszorberek jelenléte, illetve a nagy földrajzi szélesség. Ugyanis minél nagyobb a földrajzi szélesség, a Napból érkező sugárzás annál kisebb szögben éri a felszínt, így az Európa sarkainál a glicin felezési ideje 58-szor nagyobb, mint az egyenlítőjénél.

Fotolízis Ar-mátrixban^[5,10-11]

Johnson és munkatársai^[11] szintén arra voltak kíváncsiak, hogy a külső Naprendszer objektumainak felszínén található jégrétegbe fagyott szerves molekulák elegendő ideig vannak-e jelen ahhoz, hogy élet forrásaiként működjenek? A kutatók glicin és fenilalanin mintákat tettek ki különféle hullámhosszú (147 nm, 206 nm, 254 nm) UV-sugárzásoknak. A mérések során a mintákat Ar-mátrixba fagyasztották, tehát a körülmények eltértek az előbb tárgyalt, Orzechowska és munkatársai^[10] által használt módszertől. A kialakításból adódóan csak a direkt fotolízis hatása mutatkozik meg az aminosavak fotodisszociációjában, a jégbe fagyott minták besugárzása során a vízmolekulákból keletkező reaktív gyökök (hidroxilgyök, hidrogénatom, elektron) hatása nem.

A fotolízis során mindkét aminosav esetén a dekarboxileződés a fő folyamat, tehát CO_2 szabadul fel, emellett glicin esetén metil-amin, fenilalanin esetén 2-fenil-etán-1-amin keletkezett. Az elsődleges bomlástermékek később tovább bomolhatnak. Ahogy például korábban

is említettem, Ehrenfreund és munkatársai^[5] a glicin dekarboxileződésének detektálása során HCN-t is detektáltak, tehát feltételezték, hogy a keletkező metil-amin tovább bomlik metil-iminné, ami végül HCN-dá alakul. Ilyen megfigyeléseket ebben a vizsgálatban nem tettek, de az Ehrenfreund és munkatársai által elvégzett kísérletek során a hígítási arány az aminosavakra nézve nagyobb volt, és a sugárforrás alacsonyabb hullámhosszú, illetve folytonos spektrumú UV-fényt bocsájtott ki.

Az elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy 147 nm-es besugárzás esetén a két aminosav felezési ideje mérési hibán belül megegyezik, 206 nm-en kismértékben eltér, 254 nm-en pedig nagyon eltérő; mindkét esetben a gliciné nagyobb. Ez összhangban van az Orzechowska és munkatársai^[10] által tett megfigyelésekkel. A magyarázat az lehet, hogy az aromás aminosavak nagyon jól nyelnek el alacsonyabb energiájú UV-sugárzást.

Végül becslést tettek az Európa felszínén található fagyott aminosavak felezési idejére, az adatokat a 2.1.3.3. táblázat tartalmazza. A becsléshez szükség volt a mérés során használt fény fluxusára, az Európa felszínét érő, laboratóriumi kísérletek során alkalmazott fény azonos hullámhosszú komponenseinek fluxusára, illetve a kísérletek során mért felezési időkre. A szerzők szerint a vizsgált aminosavak nem maradnak fent elég ideig ahhoz, hogy detektálhatóak legyenek. Így megállapításaik szerint biológiai szerepet sem tölthetnek be ilyen körülmények között. A valós felezési idők még kisebbek lehetnek, mert a mérések során csak kis részletét használták a teljes UV-spektrumnak, míg az Európán a befagyott aminosavakat a Nap által kibocsájtott UV-sugárzás teljes tartománya érheti. Orzechowska és munkatársai^[10] a jégmátrixban végzett mérések során az UV-sugárzás nem egy-egy adott hullámhosszú komponensét, hanem egy adott tartományát vizsgálták, ezért is kaphattak az Európa körülményeire vonatkoztatva kisebb becsült felezési időket. Emellett a becsapódó töltött részecskék, és a keletkező gyökök hatása sem elhanyagolható. A valós felezési idő értékeket az Európa felszínén a molekulákat körülvevő jégmátrix szerkezete is befolyásolja, ennek modellezésére nem tért ki a mérés. Azt meg kell jegyezni, hogy az UV-fény kisebb energiájú komponensei nagyobb mértékben képesek behatolni a jégrétegbe (méteres nagyságrend mértékben), és az aminosavak fotodisszociációjában is ezeknek van jelentősebb szerepük. Ennek ellenére, ha a jég szerkezete szemcsés, szórhatja a beérkező fényt, ami viszont növeli az aminosavak felezési idejét.

2.1.3.3. táblázat. A laboratóriumi mérések során mért felezési idők (t) és az ezekből becsült felezési idők az Európa felszínén (t_E)

	Glicin			Fenilalanin		
	147 nm	206 nm	254 nm	147 nm	206 nm	254 nm
Fluxus / foton $\cdot$ m ⁻² s ⁻¹	1,09 $\cdot$ 10 ¹⁹	8,68 $\cdot$ 10 ¹⁸	3,41 $\cdot$ 10 ¹⁸	1,09 $\cdot$ 10 ¹⁹	8,68 $\cdot$ 10 ¹⁸	3,41 $\cdot$ 10 ¹⁸
t / min	30 $\pm$ 10	55 $\pm$ 6	700 $\pm$ 200	28 $\pm$ 7	38 $\pm$ 3	130 $\pm$ 20
Fluxus / foton $\cdot$ m ⁻² s ⁻¹	3,89 $\cdot$ 10 ¹²	1,40 $\cdot$ 10 ¹⁴	8,69 $\cdot$ 10 ¹⁴	3,89 $\cdot$ 10 ¹²	1,40 $\cdot$ 10 ¹⁴	8,69 $\cdot$ 10 ¹⁴
t_E / év	160 $\pm$ 60	6.5 $\pm$ 0,8	5 $\pm$ 1	150 $\pm$ 40	4.5 $\pm$ 0,3	1 $\pm$ 0,1

2.1.4. Marsi körülmények vizsgálata^[12-14]

A Mars légköre 95%-ban CO₂-ből, 2,7%-ban N₂-ből, 1,6 %-ban Ar-ből, 0,13 %-ban O₂-ből, és 0,08 %-ban CO-ból áll. A CO₂ nyomása körülbelül 700 Pa. Víz csak kis mennyiségben van jelen, a koncentrációja 10 és 1000 ppm közé tehető. A marsi kőzeteket elemezve eddig nem sikerült biológiai szempontból érdekes szerves vegyületeket detektálni. Ezért feltehetőleg az UV-sugárzás, a kozmikus sugárzásból származó nagy energiájú töltött részecskék, az oxidálószerek jelenléte, és a felszíni katalitikus reakciók együttes hatása felelős. A Mars felszínén az átlagos hőmérséklet 210 K. A légkört alkotó CO₂-molekulák abszorpciója 190 nm-nél kisebb hullámhosszúságú sugárzást nem enged a bolygó felszínére. Feltételezések szerint a biológiailag fontos molekulák, például az aminosavak meteoritok vagy üstökösök közvetítésével kerülhettek a Marsra csakúgy, mint a Föld esetén.

Fotolízis szén-dioxid atmoszférában és anélkül^[12-14]

Loes ten Kate és munkatársai^[12] glicin UV-fotolízisét vizsgálták, és a felezési idejét határozták meg. A méréseket először szobahőmérsékleten, vákuumban végezték, majd vizsgálták azt is, hogy a Marsra jellemző 700 Pa nyomású CO₂ gáz jelenléte befolyásolja-e a fotolízis mértékét. Végül 210 K-en is elvégezték a besugárzást.

A szén-dioxid gáz szórja és abszorbeálja az UV-sugárzást. Az így létrejövő fluxuscsökkenés azonban öt nagyságrenddel kisebb, mint a sugárzás fluxusa, ezért ez elhanyagolható. Másrészt a CO₂-molekula CO-dá és O(³P)-gyökké bomlik a sugárzás hatására. Az O(³P)-gyök reaktív, oxidálja a glicint, de a képződésének mértéke szintén

elhanyagolható a sugárzás fluxusához képest. Vizsgálataink alapján kijelenthető, hogy a széndioxid atmoszféra nincs hatással a fotolitikus bomlás sebességére.

A hőmérséklet csökkentése ezzel szemben lassítja a fotodisszociáció sebességét, ennek reakciókinetikai okai vannak. Bár a hűtés hatására a víz nanométeres vastagságban kifagy a mintára, nincs jelentős mértékű UV-abszorpciója. Emellett az is elmondható, hogy 190 nm feletti hullámhosszú UV-sugárzás esetén elhanyagolható az oxidáló hidroxilgyökök képződése. Ezek alapján kijelenthető, hogy a jég réteg nem befolyásolja a fotodisszociáció sebességét.

A mérések során kapott adatokból becslést tettek a glicin felezési idejére a Mars egyenlítőjénél mért délideji fluxusával számolva, különböző hőmérsékletek esetén. A becsült adatokat a 2.1.4.1. táblázat tartalmazza. A valós felezési idők ezektől eltérhetnek, ha figyelembe vesszük, hogy a földrajzi szélességtől, az évszaktól és a napszaktól függően a lokális hőmérséklet a Marson változhat, így a kicsapódó víz mennyisége is. Emellett az atmoszféra felső részeiben, ahol a CO₂ abszorpciója még nem jelentős, az UV-sugárzás komponensei elegendően nagy energiájúak ahhoz, hogy a vízpára molekuláiból hidroxilgyököket hozzanak létre, amik a felszínhez diffundálhatnak. A Mars regolit kőzetében végbemenő ásványtani folyamatokat szintén nem vették számításba.

A kapott eredmények alapján az jelenthető ki, hogy alacsonyabb hőmérsékletű objektumok optimális környezetként szolgálnának a biológiailag fontos aminosavak számára.

2.1.4.1. táblázat. A glicin becsült felezési ideje a Mars egyenlítőjénél, különböző körülmények között

Hőmérséklet / K	Nyomás / Pa	Felezési idő / 10 ⁵ s
294	10 ⁻⁵	1,3 ± 0,8
294	700	1,3 ± 0,6
210	10 ⁻⁵	9 ± 75

Poch és munkatársai^[13] ún. MOMIE berendezést használtak a Marson található körülmények (az UV-sugárzás tartományának és fluxusának, a légkör nyomásának, és hőmérsékletének) modellezésére. A kutatók nagyobb fluxusú UV-sugárzást használtak, mint Loes ten Kate és munkatársai.^[12] Ez pontosabb kinetikai paramétereket eredményezett, és a bomlástermékek detektálásának valószínűségét is növelte. A berendezés IR-spektroszkópia segítségével *in situ* analíziseket végzett. A glicin felezési idejét és a kvantumhatásfokot (elbomlott molekulák száma/elnyelt fotonok száma) határozták meg.

A glicin felezési idejére Loes ten Kate és munkatársai^[12] 294 K-en és 700 Pa nyomáson 36 ± 17 h-t, 210 K-en és 10^{-5} Pa nyomáson 250 ± 2083 h-t, míg Poch és munkatársai^[13] 218 K-en és 600 Pa nyomáson 231 ± 110 h-t kaptak eredményül. Az értékek közel megegyeznek, de utóbbi jóval pontosabb. A glicin UV-abszorpciójának maximuma 200 nm és 250 nm között található, erre a tartományra vonatkoztatva a kvantumhatásfok $2,18 \pm 1,45 \cdot 10^{-3}$ molekula $\cdot$ foton $^{-1}$ -nek adódott. A valós eredmények eltérhetnek, ugyanis ez esetben sem vették figyelembe egyéb sugárzások, vagy oxidálószeres, illetve ásványtani folyamatok hatását.

A kutatók a kvantitatív eredmények mellett megfigyelték, hogy az UV-sugárzás hatására a fő folyamat, a glicin bomlása (a legnagyobb mennyiségben keletkező bomlástermékek a CO₂, HCN, CH₄, CO és NH₃) mellett víz jelenlétében, dehidratáció során peptidképződés is végbemegy, miközben változik a glicin kristályszerkezete: β -glicin + H₂O $\rightarrow$ α -glicin átalakulás megy végbe. (A β -glicin esetén kettő, míg az α -glicin esetén négy ikerion található egy elemi cellában.^[14])

2.2. Besugárzás Röntgen-fénnyel

A Röntgen-sugárzás olyan elektromágneses sugárzás, amelynek hullámhossza 10 nm és 100 pm közé esik. A világűrben a fő forrásai a csillagok. A sűrű molekulafelhőkben és a protoplanetáris korongokban a fő ionizáló sugárzások a lágy Röntgen-, és a kozmikus sugárzás. (A protoplanetáris korong általában fiatal csillagok körül jön létre, benne gáz és szilárd részecskék keringenek. Ezek a részecskék később bolygókká állnak össze.)

2.2.1. Csillagközi tér vizsgálata^[15-18]

A molekulafelhők külső részei erős UV- és Röntgen-sugárzásnak vannak kitéve, a molekulák teljesen atomokra vagy atomcsoportokra disszociálódnak, illetve ionizálódnak. Ahogy a molekulafelhő belseje felé haladunk, az UV-sugárzás az itt található gázfázisú CO-ot, vizet, és egyszerű szerves molekulákat ionizálhat, emellett elpárologtathat porszemcsékre rakódott szilárd anyagokat is, ez a fotodisszociációs régió (PDR). A molekulafelhő középső részében az UV-sugárzás elnyelődik, csak a Röntgen-sugárzás hat kölcsön az itt található anyaggal. Ezt Röntgen-sugárzás által dominált fotodisszociációs régióknak (XDR) hívjuk.

Pilling és munkatársai^[15] szilárd és gázfázisú aminosavakat (Gly, D,L-Val, és D,L-Pro), illetve – az élet keletkezésének szempontjából szintén fontos – nukleinbázisokat (adenin és uracil) sugároztak be Röntgen-fotonokkal. Nukleinbázisokat üstökösökben vagy csillagközi térben még nem detektáltak (csak prekursoraikat, például HCN-t, pridint, pirimidint), de meteoritokban már igen. Ahogy korábban említettem, aminosavakat meteoritokban és üstökösökben már észleltek, de a csillagközi térben még nincs meggyőző bizonyíték a jelenlétükre. A termékeket tömegspektrométerrel azonosították. A szilárd fázisú mintákat vákuumban, szobahőmérsékleten sugározták be, a termékeket Fourier-transzformációs IR-spektrométerrel detektálták. A felezési időt ($t_{1/2}$) és a fotodisszociációs hatáskeresztmetszetet mérték.

Gázfázisú méréseket valinnal és prolinnal nem végeztek. A gázfázisú mérések során a Gly szinte teljesen elbomlott (>99%), tehát nagyon szenzitív a lágy Röntgen-sugárzásra. A legintenzívebb fotodisszociációs folyamat során a glicinből NH_2CH_2^+ -kation és COOH -gyök vagy HOCO -gyök képződik. Egy másik, nem elhanyagolható folyamat során HCNH^+ -kation és COOH -gyök mellett két hidrogénatom keletkezik, vagy HCNH^+ -kation mellett HCOOH -gyök és egy hidrogénatom.

Szilárd fázisban az aminosavakra jellemző sávok a besugárzás dóziséval arányosan csökkennek. Egy másik mérés^[16] során a szilárd fázisú glicint nagyobb energiájú, 290 eV-os és 400 eV-os Röntgen-fotonokkal bombázták. Ekkor peptidkötések kialakulását észlelték, ami a 150 eV-os fotonokkal való besugárzás esetén nem volt tapasztalható. A nukleinbázisok bomlása a 150 eV-os besugárzás esetén igen kismértékű volt. A Gly felezési ideje gázfázisban 15-ször nagyobbak mutatkozott, mint szilárd fázisban. A nukleinbázisokra jellemző felezési idők esetén nem volt számottevő különbség a szilárd és a gázfázisban történő besugárzásokat követően. A szilárd fázisban történő besugárzások esetén a nukleinbázisoknak minden esetben 2–3 nagyságrenddel nagyobb volt a felezési ideje, mint az aminosavaknak.

A mért adatok alapján a szerzők becslést tettek a minták felezési idejére a molekulafelhők Röntgen-sugárzás által dominált fotodisszociációs régiójában (XDR), a Röntgen-forrástól 200 AU távolságra található sűrű molekulafelhőben (DC), végül egy protoplanetáris korong (PPD) azon részén, ahol a Röntgen-sugárzás dominál (25 AU távolságra a központi csillagtól). A mért és becsült adatokat a 2.2.1.1. táblázat tartalmazza. A sugárzások becsült fluxusa a laboratóriumi mérések során $4 \cdot 10^{11}$ foton $\cdot\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ volt, míg XDR-ban $3 \cdot 10^{10}$ foton $\cdot\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, DC tartományban $3 \cdot 10^6$ foton $\cdot\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, PPD-ban pedig $3 \cdot 10^3$ foton $\cdot\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2.2.1.1. táblázat. A minták fotodisszociációs hatáskeresztmetszete és felezési idejei laboratóriumi mérés (LAB), Röntgen-sugárzás által dominált fotodisszociációs régió (XDR), a Röntgen-forrástól 200 AU távolságra sűrű molekulafelhőben (DC), és protoplanetáris korongban (PPD)

	Szilárd fázis					Gázfázis				
	$\sigma_d / 10^{-18} \text{ cm}^2$	$t_{1/2}$				$\sigma_d / 10^{-18} \text{ cm}^2$	$t_{1/2}$			
		LAB / h	XDR / év	DC / év	PPD / év		LAB / h	XDR / év	DC / év	PPD / év
Gly	40	12	70	$7 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^8$	2,6	185	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{10}$
Val	96	5,2	30	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^8$					
Pro	13	38,5	200	$2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$					
Adenin	0,3	1730	$9 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{10}$	0,3	1730	$9 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{10}$
Uracil	1,2	330	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{10}$	0,8	495	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{10}$

A 2.2.1.1. táblázatból látszik, hogy az aminosavak kevésbé ellenállóak lágy Röntgen-sugárzásra, mint a nukleinbázisok. Egy másik tanulmány szerint^[17] ez VUV-sugárzás esetén is így van. A VUV- és a Röntgen-fénnyel való besugárzás során megállapított felezési időket a 2.2.1.2. táblázat tartalmazza.

2.2.1.2. táblázat. VUV-fény és Röntgen-sugárzás használata során megállapított felezési idők egy molekulafelhőben

Minták	$t_{1/2} / 10^6 \text{ év}$	
	VUV ^[17]	Röntgen-sugárzás ^[15]
Gly	1,84	0,7
Val		0,3
Pro		2
Adenin	8,27	90
Uracil	2,03	20

Egy másik vizsgálat során Lattelais és munkatársai^[18] szilárd glicin bomlását vizsgálták 30 K-en, víz jelenlétében és anélkül. A besugárzást szintén lágy, 535 eV-os Röntgen-fotonokkal végezték. A víz jelenlétének nem volt hatása, de a 30 K-re való hűtés $4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ nagyságú fotodisszociációs hatáskeresztmetszetet eredményezett, ami három nagyságrenddel kisebb,

mint szobahőmérsékleten. Tehát a világűrben található fagyott objektumokban még nagyobb a glicin felezési ideje Röntgen-sugárzással szemben. Láttuk, hogy ez a megállapítás korábban UV-sugárzás esetén is igaz volt.

A mérések tehát azt mutatják (korábbi mérésekkel kiegészítve az adatokat), hogy a prebiotikus molekulák a csillagközi térben, a molekulafelhőkben és a protoplanetáris korongokban elegendő ideig maradnak fent, hogy meteoritok belsejében vagy porszemcsék felszínére kerülve a bolygókra szállítódjanak. A megállapítás ugyanakkor felvet egy kérdést: miért nem találunk nukleobázisokat üstökösökben vagy molekulafelhőkben, amikor ellenállóbbak az említett ionizáló sugárzások hatására, mint az aminosavak? A kérdés megválaszolására további vizsgálatokra lesz szükség.

2.3. Töltött részecskékkel való besugárzás

A töltött részecskék a kozmikus sugárzás elsőrendű alkotói. A világútból érkeznek a Földre, ahol kölcsönhatásba lépnek az atmoszféra alkotóelemeivel. Ezek nagyrészt protonok (90%-ban), és He-atommagok (9%-ban). A többi részecske elektron vagy más atommag. A sugárzás komponenseinek eredete igen eltérő, ezért energiatartományuk közel 14 nagyságrendet fog át. A sugárzás forrásai lehetnek a Napban, illetve más csillagokban végbemenő folyamatok, vagy szupernóvák.

2.3.1. Csillagközi tér vizsgálata^[19-24]

Fotolízis szilárd fázisban^[19-24]

Pilling és munkatársai^[19] azt vizsgálták, mi történne, ha a csillagközi térben található gázfázisú glicin elegendően nagy koncentrációjú lenne ahhoz, hogy szilárd fázisban a porszemcsékre rakódjon, és ezt követően protonbesugárzás érné. A detektálásra Fourier-transzformációs IR-spektrométert használtak. A mérések során a fotodisszociációs hatáskeresztmetszetet határozták meg. Vizsgálataik szerint, ha a gázfázisú glicin alacsony hőmérsékletű (körülbelül 20 K) porszemcsék felszínére adszorbeálódna (például molekulafelhők belsejében), dimerekből álló amorf szerkezetet venne fel. Ha UV- vagy Röntgen-sugárzás hatására a szemcsék felmelegednének 120–150 K hőmérsékletűre, akkor az amorf glicin β -glicin kristályokká rendeződne. Ha a β -kristályok folyékony állapotú vízzel érintkeznének – például üstökös belsejében vagy a külső Naprendszer holdjainak felszínén

található jég, esetleg a szilikát magvú porszemcse jégköpenyének fázisváltozásakor – akkor α -glicin kristályokká alakulnának.

A besugárzásos kísérletet 1 MeV energiájú protonokkal végezték. Többek között ilyen energiájú részecskék találhatók a napszélben és a kozmikus sugárzásban, bár az energia-tartomány igen széles. Hasonló körülményekkel találkozunk sűrű molekulafelhők határfelületénél, a csillagközi tér bizonyos részein vagy a Naprendszer néhány objektumának felületénél.

A protonokkal való bombázás után megfigyelhető, hogy a glicin rezgési spektrumának sávjai a kisebb hullámszámok felé tolódtak. Ez a megfigyelés α -glicin esetén jelentősebb. A besugárzásra az N–H kötés a legérzékenyebb (legnagyobb a disszociációs hatáskeresztmetszete), ezt követi a C–N kötés. A glicin molekula disszociációs hatáskeresztmetszetét a C–N kötés disszociációs hatáskeresztmetszetével azonosították.

β -glicin esetén ez $5,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, α -glicin esetén pedig $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$, tehát majdnem ötször akkora. (A két adat $10^{14} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ nagyságrendű ionfluxusra vonatkozik.) Az α -glicin minden kötésének rezgési módusáról elmondható, hogy nagyobb a disszociációs hatáskeresztmetszete, mint a β -gliciné. A kapott eredményekből becsült felezési idő a Föld pályáján $9 \cdot 10^5$ év α -glicin, míg $4 \cdot 10^6$ év a β -glicin esetén. Ezek alapján megállapítható, hogy a β -módosulat ellenállóbb a kozmikus sugárzásból származó protonokkal szemben, mint az α -módosulat. További mérések^[20-21] alapján a megállapítás UV-sugárzás esetén igaz. Annak ellenére, hogy a β -glicin termodinamikailag kevésbé stabil – gyengébb intermolekuláris hidrogénkötése és kisebb sűrűsége is ezt mutatja – ionizáló sugárzásokkal szemben ellenállóbb. A protonbesugárzás hatására a β -glicin esetén a szerzők peptidkötés kialakulását észlelték, csakúgy, mint Poch és munkatársai^[13] az általuk használt UV-sugárzás hatására. Ha azt is figyelembe vesszük, hogy a β -glicin vízben való oldhatósága nagyobb, mint a többi módosulaté, feltételezhetjük, hogy a Földön az első peptidek forrása a β -glicin lehetett.

A 2.3.1.1. táblázat összefoglaló jelleggel disszociációs hatáskeresztmetszeteket (σ_d) és felezési időket ($t_{1/2}$) tartalmaz különféle mérési körülmények és különböző fázisú glicinminták esetén. Pilling és munkatársai a korábban elvégzett kísérletek során kapott eredményekből tettek becslést a minták felezési idejére a bolygóközi térben, a Föld pályáján, a csillagközi térben diffúz (DISM) felhőre és sűrű molekulafelhőkben (DC). A felezési idők becsléséhez a 2.3.1.2. táblázatban található fluxusokat használták.

2.3.1.1. táblázat. Felezési idők különböző mérési körülmények között, a Föld pályáján, diffúz csillagközi anyagban (DISM) és sűrű molekulafelhőben (DC), a megfelelő hivatkozásokkal (Ref.)

Alkalmazott sugárzás	Körülmények	σ_d / cm^2	$t_{1/2} / \text{év}$ Föld pályáján	$t_{1/2} / \text{év}$ DISM	$t_{1/2} / \text{év}$ DC	Ref.
UV : $\sim 10 \text{ eV}$	α / γ -glicin, 300 K		$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^8$	[22]
	Ar-mátrix, 12 K	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^6$	[17]
	Ar-mátrix, 12 K			$3,2 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^7$	[5]
	N ₂ -mátrix, 12 K			$3,2 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^7$	[5]
	H ₂ O-mátrix, 12 K			$2,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^7$	[5]
	β -glicin, 300 K	$2,4 \cdot 10^{-19}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^7$	[20]
	α -glicin, 300 K, pozitívan töltött	$1,7 \cdot 10^{-16}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^5$	[21]
	α -glicin, 300 K, negatívan töltött	$9,0 \cdot 10^{-18}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^6$	[21]
Röntgen-sugárzás: $\sim 150 \text{ eV}$	α -glicin, 300 K	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$5,5 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^2$	[15]
	Gázfázis, 420 K	$2,6 \cdot 10^{-18}$	$8,4 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^3$	[15]
Protonok: 0,8 MeV	α -glicin, 15 K	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$7,6 \cdot 10^6$	$7,6 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^6$	[23]
	α -glicin, 140 K	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$	[23]
	Gly-dimerek, 15 K	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^7$	[23]
	β -glicin, 140 K	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^7$	[23]
Protonok: 1 MeV	α -glicin, 300 K	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$8,8 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^5$	[19]
	β -glicin, 300 K	$5,4 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^6$	[19]
Nikkel-ionok: 46 MeV	α -glicin, 300 K	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$8,0 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	$> 3 \cdot 10^6$	[24]
	α -glicin, 14 K	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	$> 1 \cdot 10^5$	[24]

Az eredményekből látszik, hogy sűrű molekulafelhőkben főként a lágy Röntgen-sugarak felelősek a glicin bomlásáért. Ez a diffúz csillagközi felhők esetére is helytálló, de valamivel kisebb mértékben. A Föld pályáján főként az UV-sugárzás a meghatározó a glicin bomlása

szempontjából. A kozmikus sugárzás (nagy energiájú ionok) és UV-fotonok hatása molekulafelhőkben közel azonos.

2.3.1.2. táblázat. A felezési idők megállapításához használt fluxusok

Alkalmazott sugárzás	Föld pályáján / $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	DISM / $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	Sűrű molekulafelhő / $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
UV: $\sim 10 \text{ eV}$	$3 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^3$
Röntgen-sugárzás: $\sim 150 \text{ eV}$	$1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^6$
Protonok: $\sim 1 \text{ MeV}$	1	10	1
Ni-ionok: 46 MeV	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$< 5 \cdot 10^{-2}$

3. A mátrixizolációs technika

3.1. Bevezetés, történeti előzmények^[25]

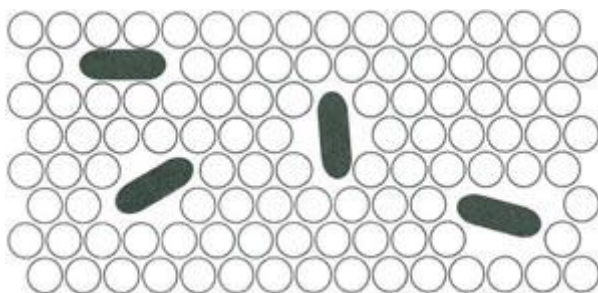
A csillagközi felhőkben az alacsony hőmérséklet és a kis részecskesűrűség (nyomás) miatt a specieszek egymástól izoláltak, kölcsönhatásoktól védve helyezkednek el. Ütközések, és így reakciók is ritkán következnek be. Ezeket a körülményeket nem könnyű laboratóriumi mérések során megvalósítani. Egyszerű gázfázisú mérések azért nem kielégítőek ebből a szempontból, mert a részecskék egymással, vagy az edény falával ütközhetnek és kondenzálódhatnak az edény falán. Az ebben az esetben fellépő intermolekuláris kölcsönhatások zavaróak lehetnek, átmeneti termékek, illetve reaktív gyökök esetén a vizsgálatot teljességgel lehetetlenné teszik. A problémákra megoldás lenne, ha elegendően nagy mintatartót, alacsony nyomást és hőmérsékletet tudnánk biztosítani, de laboratóriumi körülmények között a helyhiány miatt ez nem kivitelezhető. Ehelyett használhatunk multireflexiós cellát alacsony nyomású minták esetében, vagy alacsony hőmérsékletű molekulasugarat létrehozó szuperszonikus fúvóka technikát, vagy a specieszeket egymástól elszeparáltan, inert, merev mátrixba záró mátrixizolációs technikát.

A mátrixizolációs technika előzményei az 1930-as évekig nyúlnak vissza, amikor Gilbert Lewis és munkatársai olyan oldószerkeveréket találtak, amely üvegesen fagyott ki. Ennélfogva jó optikai tulajdonsággal rendelkezett, tehát spektroszkópiai vizsgálatokra alkalmas volt. Az első ilyen folyadék a dietil-éter, izopentán, etilalkohol 5:5:2 arányú elegye, az EPA volt, amely alkalmazásával sikerült előállítani, csapdázni, illetve spektroszkópiai úton vizsgálni, az 1,4-bis(dimetilamino)-benzilkation gyököt, az ún. Wurster-kéket. Az alacsony hőmérsékletű szerves (például EPA, metilciklohexán) és szervetlen (például SF₆, CCl₄, CO₂) üvegek, mint mátrixok előnye, hogy nem igényelnek drága kísérleti berendezéseket, de nem elég inertek, sőt a reaktívabb gyökök reakcióba is léphetnek a mátrixszal. Lényeges előrelépést jelentett ezért a nemesgázok, mint mátrixanyagok használata. Az első ilyen kísérletet George Pimentel és munkatársai végezték Berkeleyben. A továbbiakban a nemesgázmátrix leírásával folytatom a dolgozatot.

3.2. A mátrix tulajdonságai^[25]

A minta gőzeit a mátrixot alkotó nemesgázzal egyszerre fagyasztjuk ki a hidegablakra. Ha a minta tenziója kicsi, fel kell melegíteni azt. A mátrix hőmérséklete igen alacsony, jellemzően

5–12 K, így a befagyasztott részecskék diffúziója gátolt. A hőmérsékletet állandó értéken kell tartani, ugyanis már kismértékű felmelegedés is megindíthatja az anyagok diffúzióját, ami aggregátumok képződéséhez vezethet. Ezt azonban hasznosítani is lehet: az Ar-mátrix 30–35 K-re való melegítésével, majd visszahűtésével irányítottan hozhatunk létre reakciókat reaktív specieszek között. A gyors, viszonylag nagy felületre történő kifagyasztás nem kedvez az egykristály szerkezet kialakulásának, a valóságban mikrokristályos szerkezet alakul ki. Ennek létrejöttében segít, hogy a minta részecskéi „szennyezés” módjára épülnek be a mátrix kristályába, ezt a 3.2.1. ábra szemlélteti.



3.2.1. ábra. A specieszek izoláltan helyezkednek el a mátrixban

Az izolált specieszek és a mátrix anyaga között természetesen kialakul gyenge kölcsönhatás, ami eltolja az izolált speciesz energiaszintjeit a szabad speciesz energiaszintjeihez képest, de ez nemesgázmátrix esetén kismértékű. Előfordulhat, hogy a mátrixatomok rácsába a vizsgált speciesz különféle orientációkban épülhet be, ez a spektrumvonalak felhasadását eredményezi. Ezt nevezzük „üregfelhasadásnak”, ami sok esetben hőkezeléssel megszüntethető. További fontos hatása a mátrixnak, hogy az üregbe befagyott molekula forgása gátolt. Így a forgási átmenetek – a legkisebb molekuláktól eltekintve – nem gerjeszthetők, ez leegyszerűsíti a spektrumot. Általánosságban kijelenthető, hogy a minta specieszei akkor tekinthetők izoláltnak, ha legalább 1000-szeresére van hígítva a minta a mátrixban. Erre a hígítási arányra 99%-os valószínűségű szeparáció adódik^[26]. Ekkor kijelenthető, hogy a specieszek jó közelítéssel reakcióktól és kölcsönhatásoktól védettek. Ennek eredményeként egyszerű spektrumot kapunk jól felbontott jelekkel. Továbbá vizsgálhatók molekulakomplexek, gyökök, reakció-intermedierek, egzotikus molekulák (például nemesgázvegyületek) is előállíthatók, illetve vizsgálhatók egyedi konformerek tulajdonságai is. Összefoglalva, ugyan mátrixizolációs körülmények között nagyobb a koncentráció, mint a csillagközi felhőkben, de alacsony a hőmérséklet, a specieszek közötti kölcsönhatás minimális, és a specieszek diffúziója erősen gátolt. Így a mátrixizolációs technikával a

csillagközi felhők körülményei között viszonylag nagy arányban előforduló, de földi körülmények között reaktív, nehezen megfigyelhető molekulák is tanulmányozhatók.

A mátrixban izolált anyag vizsgálatára a leggyakrabban használt módszer a rezgési spektroszkópia, a méréseim során is ezt alkalmaztam. A fagyott nemesgáznak nincs elnyelése a molekularezgések, azaz az infravörös sugárzás tartományában. Ez akkor is előnyös volt, amikor a méréseim során az egyedi konformerek arányát változtattam közeli infravörös tartományú fény besugárzásával. Megjegyzendő, hogy UV-tartományban sem nyel el a mátrix, ezért UV-fotolízisre és UV-spektroszkópiára is alkalmas. Ahogy az előző egységben említettem, az erősen redukált intermolekuláris kölcsönhatások, illetve az alacsony hőmérséklet jól elkülönülő, éles sávokat tartalmazó spektrumot eredményez. Kellően nagy hígítás és megfelelő mátrixanyag használata esetén az izolált molekula tulajdonságai megközelítik a kölcsönhatásmentes állapotot, így a mérések során lejátszódó folyamatok jól modellezhetők intermolekuláris kölcsönhatásokat figyelembe nem vevő kvantumkémiai számításokkal is. A mátrix atomjaival létrejövő minimális kölcsönhatás Ar-mátrix esetén 1% alatti, Ne-mátrix esetén 0,5% alatti eltolódást okoz. Ez jóval kisebb, mint a jelenleg rutinszerűen elérhető kvantumkémiai számítások (DFT, *ab initio* módszerek) és a mérések tipikus eltérése, ami 10 cm^{-1} nagyságrendű. Az általam használt Fourier-tanszformációs IR-spektrométerrel $0,5\text{ cm}^{-1}$ sávszélesség is elérhető, más készülékkel még precízebb felbontást kaphatunk. A mátrixizolációs technikánál – nemesgázmátrixot használva – elegendő $0,5\text{ cm}^{-1}$ vagy 1 cm^{-1} , ritkábban 2 cm^{-1} sávszélességet használni, mert a sávok szélesebbek, nem igénylik a nagyobb felbontást.

4. Infravörös spektroszkópia

4.1. Bevezető

1800-ban Sir William Herschel a Nap sugárzását prizmával komponenseire bontotta, majd egy hőmérőt a vörösön túli tartományba helyezve azt tapasztalta, hogy az nagyobb hőmérsékleti értéket mutatott, sőt jobban felmelegedett, mint amikor a látható tartományba helyezte azt. Ezzel felfedezte a szemünk számára nem érzékelhető infravörös (IR) sugárzást.

A spektroszkópia (színképelemzés) az anyag és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatását vizsgálja a fény hullámhosszának függvényében. Az infravörös spektroszkópia olyan spektroszkópai módszer, amely infravörös tartományba eső (azaz 700 nm és 1mm közötti hullámhosszú) fényt használ a vizsgálandó anyag gerjesztéséhez. Az infravörös spektroszkópia legelterjedtebb változata az abszorpciós IR-spektroszkópia. A továbbiakban erről lesz szó, ugyanis a méréseim során is ezt használtam. (Ezen kívül ismert még emissziós IR-spektroszkópia, illetve vizsgálhatjuk a sugárzás reflexiójának mértékét is, de ezekről nem ejtek szót.) A besugárzott fény általában folytonos spektrumú, amelynek a minta a szerkezetétől függően különböző energiájú komponenseit nyelheti el. Az abszorbancia mértékével arányos jeleket legelterjedtebben az abszorbeált foton hullámszámának (ami a hullámhossz reciproka, mértékegysége cm^{-1}) függvényében ábrázolva kapjuk az IR-spektrumot.

4.2. Elméleti háttér

Atomi, molekuláris szinten a részecskék energiája nem folytonosan változik, hanem csak jól meghatározott, diszkrét energiaszinteket vehet fel. Ezért a részecskéket csak meghatározott energiakvantumokkal, tehát bizonyos energiájú fotonok elnyelésével lehet gerjeszteni. Az infravörös sugárzás olyan energiatartományba esik, hogy a molekulák rezgési szintjei között hozhat létre átmeneteket. Az IR-sugárzást három tartományra oszthatjuk: távoli IR (FIR, $\lambda = 25\ \mu\text{m}$ – $1000\ \mu\text{m}$), középső IR (MIR, $\lambda = 2,5\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$), és közeli IR (NIR, $\lambda = 0,7\ \mu\text{m}$ – $2,5\ \mu\text{m}$), amely tartományok a nevüket a látható fény tartományához viszonyított elhelyezkedésük alapján kapták. A FIR többek között nagyamplitúdójú rezgések, a MIR alaprezgések, míg a NIR rezgési felhangok gerjesztésére alkalmas.

A molekulák mozgása bonyolult, haladó, rezgő és forgó mozgásokból tevődik össze. Ezek azonban jó közelítéssel szétválaszthatóak, így a további vizsgálódást a rezgésekre korlátozom.

A rezgéseket is további közelítések segítségével írhatjuk le. Kiindulásként tekintsük a kétatomos molekulák leírását.

Klasszikus leírás: A molekulák rezgését a legegyszerűbben és leggyakrabban a harmonikus oszcillátor modellel közelíthetjük. A közelítés során kvadratikusan alakú potenciálgörbét feltételezünk (4.2.1. egyenlet). A kétatomos molekula két atommagját, és a köztük kialakult kötést tekinthetjük egy olyan rugónak (kötés), amelynek a két végén 1–1 golyó (atommag) található. Ha a testek bizonyos erőhatásra elmozdulnak egymáshoz képest, utána kitérés–idő függvényük szinuszos periodicitású mozgást mutat, amely során a kitérésük mindig ellentétes irányú az aktuális gyorsulásukkal és a rájuk ható erővel.

$$E_{\text{pot}} = k(r - r_e)^2 \quad (4.2.1.)$$

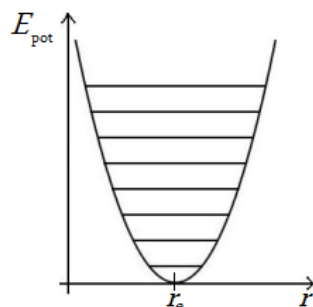
A 4.2.1. egyenletben szereplő E_{pot} a potenciális energia, k a kötéserősségi állandó, r a két test közötti távolság, r_e az egyensúlyi távolság, ahol a potenciális energia minimális. A rezgési frekvencia megadható a következő alakban:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.2.2.)$$

A 4.2.2. egyenletben ν a rezgési frekvencia, μ a redukált tömeg. Egy A és B atomos molekula esetén, ha az A atom tömege $m(A)$, B atom tömege $m(B)$:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m(A)} + \frac{1}{m(B)} \quad (4.2.3.)$$

A 4.2.2. és 4.2.3. egyenletekből látszik, hogy ha az egyik atomot nehezebb izotópjára cseréljük, nő a molekula redukált tömege, ezért csökken a rezgés sajátfrekvenciája. Ez az izotópeffektus. Ha két atom között többszörös kötés van, k értéke nő, ekkor nagyobb a rezgési frekvencia, mint egyszeres kötés esetében. A kapott potenciálgörbe a 4.2.1. ábrán látható.



4.2.1. ábra. Kvadratikusan alakú potenciálgörbe r_e egyensúlyi kötéstávolsággal és rezgési szintekkel

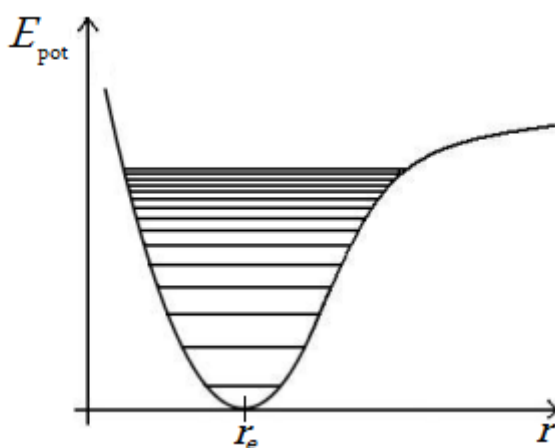
Kvantummechanikai leírás: A kvantummechanikai leírásban elsőként a Born-Oppenheimer közelítést kell bevezetnünk. Eszerint az elektronok pillanatszerűen követik az atommagok rezgőmozgását, mivel sokkal (három nagyságrenddel) kisebb tömegűek, ezért sokkal gyorsabbak azoknál. Ennek következménye, hogy a molekulára felírt Schrödinger-egyenlet szétválasztható az elektronok és az atommagok Schrödinger-egyenletére. A rezgési energiákat az atommagokra vonatkozó egyenletből kapjuk:

$$H_N \Psi_v = E_v \Psi_v \quad (4.2.4.)$$

A 4.2.4. egyenletben H_N az atommagra vonatkozó Hamilton operátor (kinetikus energia operátor és potenciális energia operátor összege), Ψ_v a különböző rezgési állapotokhoz (szintekhez) tartozó hullámfüggvény, E_v az adott rezgési állapot energiája. Az egyenlet megoldásaként kapjuk az (4.2.5.) képletet:

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) \quad (4.2.5.)$$

A 4.2.5. egyenletben a h a Planck-állandó, ν a rezgési frekvencia, v pedig a rezgési kvantumszám, ez tetszőleges természetes szám lehet. Látható, hogy $v = 0$ esetben (alapállapotban) sem nulla a rezgési energia, ez az ún. zérusponti rezgési-energia. A többi állapotot gerjesztett állapotnak hívjuk. Valós esetben a potenciálgörbe anharmonikus, amely jelentősen eltér a kvadrátikus görbénktől (4.2.2. ábra). Ilyen például a hidroxilcsoport nyújtási rezgéséhez tartozó potenciális energia görbe.



4.2.2. ábra. Anharmonikus potenciális energia görbe néhány energiaszinttel, az egyensúlyi kötéstávolságot (r_e) jelölve

Az IR-aktivitás feltétele, mind abszorpció, mind emisszió esetén, hogy a molekula átmeneti dipólusmomentuma (töltésszétválás mértéke) megváltozzon a rezgés során. A 4.2.1. és a 4.2.2. ábrát összehasonlítva látható, hogy a harmonikus oszcillátor közelítés csak az egyensúlyi állapot környezetében tudja jól leírni a rezgéseket, csak ott illeszkedik egymásra a két görbe. A nagyamplitúdójú rezgések esetén a harmonikus oszcillátor modell nem ad jó közelítést. Emellett – a hullámfüggvények vizsgálatából levezethető – hogy a harmonikus közelítésben csak a szomszédos átmenetek valósulhatnak meg egy fotonnal való kölcsönhatás során, azaz $\Delta v = \pm 1$. Ezen ún. kiválasztási szabály miatt a rezgési felhangok ($\Delta v \neq \pm 1$) intenzitása nulla. Minél jobban eltér a potenciálgörbe a kvadratikus alaktól, a rezgési felhangok annál nagyobb intenzitással detektálhatóak.

4.3. Infravörös spektrum

A spektrumban tehát ott jelenik meg elnyelési sáv, amilyen frekvenciájú fény a molekula egy adott kötésének rezgését gerjeszteni képes. A foton energiája megegyezik a rezgési átmenet energiájával. Kettőnél több atomos molekulák esetén figyelembe kell venni, hogy az egyes kötések rezgései csatolnak egymással. Egy molekula rezgései felbonthatók normálrezgésekre, ezek száma N atomos nemlineáris molekula esetén $3N-6$, lineáris molekula esetén $3N-5$. A normálrezgésekben a molekula minden atomja azonos frekvenciával, azonos fázisban rezeg. Figyelembe kell venni azonban, hogy nemcsak a kötések nagysága változhat a rezgés során (nyújtási rezgés), hanem a kötések által bezárt szög is (hajlítási rezgés), ezek szintén csatolhatnak egymással. A különböző rezgések közötti csatolás akkor jelentős, ha a kötések kötéserősségi állandója és redukált tömege közel azonos. Ha a részlet ezen paraméterei jelentősen eltérnek környezetük paramétereitől, a csatolás elhanyagolható, és az adott csoportra jellemző karakterisztikus csoportfrekvencia mérhető. (Például alkánláncon oxocsoport esetén, a C=O kötés erőssége jelentősen eltér a környező C–C és C–H kötések ezen értékétől.)

5. Az OPTIMA működésének elméleti háttere

A 10. fejezetben a glicin UV-fotolízisének mechanizmusát fogom vizsgálni az OPTIMA nevű reakciókinetikai optimalizáló szoftver segítségével. A programot és működésének hátterét^[27] Varga Tamás PhD-hallgató (ELTE TTK, Fizikai Kémia Tanszék) ismertette számomra. A 10. fejezetben részletesebben tárgyalt kinetikai modell reakcióit elsőrendű kinetikával közelítettem. Összesen kilenc reakció sebességi állandóját kívántam meghatározni.

Az OPTIMA képes egy kiválasztott mechanizmus adott reakcióit jellemző Arrhenius-paraméterek optimalizációjára, és a paraméterek hibáinak becslésére. Egy részletes kémiai reakciómechanizmus optimalizációja során a reakciómechanizmusban található paramétereknek meghatározzuk azon értékeit, amelyekkel a kísérleti tapasztalatokat a lehető legjobban reprodukálni tudjuk, például a mechanizmus alapján elvégzett szimulációkkal.

A reakciómechanizmus optimalizációja matematikai szempontból egy szélsőérték probléma, amelynek során egy célfüggvény minimumát keressük. A célfüggvény mindig a mechanizmusban használt paraméterek, tehát esetünkben a meghatározni kívánt reakciósebességi állandók függvénye. A célfüggvény értéke az adott paraméterekkel elvégzett szimulációk és a kísérleti tapasztalatok közötti eltérést adja meg valamilyen formában, például a legkisebb négyzetek módszerével. A mi esetünkben a célfüggvény az 5.1. egyenlettel írható le:

$$Q(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N Q_i(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \left(\frac{Y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - Y_{ij}^{\text{exp}}}{\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})} \right)^2 \quad (5.1.)$$

Az 5.1. egyenletben $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{n_p})$ a paraméterekből alkotott vektor, $Y_{ij} = \ln y_{ij}$, ahol y_{ij}^{exp} az i -edik kísérleti adatsor j -edik pontjában mért érték (esetünkben a 6 adatsor relatív koncentráció értékei), $y_{ij}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ az i -edik kísérleti adatsor j -edik pontjában a szimulált mechanizmussal kapott eredmény, $\sigma(Y_{ij}^{\text{exp}})$ a mérés tapasztalati szórása, N pedig a különböző mérési adatsorok száma. A szórások alkalmazása által a méréseket a bizonytalanságuknak megfelelő súllyal tudjuk figyelembe venni, így a becslésünk ilyen szempontból torzítatlan. Az általunk elvégzett optimalizációs eljárás során az eredmények szórása konstans 1%-os volt. A szórások figyelembe vételének másik fontos szerepe az, hogy az 5.1. egyenletben a hányados számításánál kiesik a mérési eredmények dimenziója, ezért különböző fizikai dimenziójú mérési eredmények összehasonlíthatóvá válnak. Az $1/N_i$ -vel való súlyozás (ahol N_i az i -edik

adatsorban levő pontok száma) jelentősége az lenne, hogy a több mérési pontot tartalmazó adatsorokat ne vegyük nagyobb súllyal figyelembe, de esetünkben – minden adatsor 60 pontból állt – ennek nem volt jelentősége.

Az 5.1. egyenletet átírhatjuk a mátrix-vektor formalizmus szerint, így az 5.2. egyenletet kapjuk:

$$Q(p) = (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}})^T \mathbf{W} \boldsymbol{\Sigma}_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}}) \quad (5.2.)$$

Az 5.2. egyenletben $\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p})$ és $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$ a szimulált, illetve a mért kísérleti eredmények oszlopvektorai. Ezeket kifejezhetjük az 5.3. és az 5.4. egyenletek által:

$$\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{Y}_1^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \mathbf{Y}_2^{\text{mod}}(\mathbf{p}), \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})) \quad (5.3.)$$

$$\mathbf{Y}^{\text{exp}} = (\mathbf{Y}_1^{\text{exp}}, \mathbf{Y}_2^{\text{exp}}, \dots, \mathbf{Y}_k^{\text{exp}}) \quad (5.4.)$$

Az 5.3. és az 5.4. egyenletekben k az összes mért adatpont száma. Az 5.2. egyenletben $\mathbf{W}$ és $\boldsymbol{\Sigma}_Y$ a súlyfaktorok, illetve a szórások mátrixa. A $\boldsymbol{\Sigma}_Y$ mátrix tulajdonképp a mérések kovariancia mátrixa. $\mathbf{W}$ egy diagonális mátrix, és a főátlójának elemei az $\mathbf{Y}^{\text{exp}}$ vektorok egy-egy eleméhez tartoznak. Mivel a méréseinket korrelálatlannak tekintjük, a $\boldsymbol{\Sigma}_Y$ mátrix is diagonális. A $\mathbf{W}$ és $\boldsymbol{\Sigma}_Y$ mátrixok képletekkel kifejezve:

$$\mathbf{W} = \left(\frac{1}{N_1}, \frac{1}{N_2}, \dots, \frac{1}{N_k} \right) \quad (5.5.)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_Y = (\sigma(Y_1^{\text{exp}}), \sigma(Y_2^{\text{exp}}), \dots, \sigma(Y_k^{\text{exp}})) \quad (5.6.)$$

Nemcsak a mérések, hanem a paraméterek kovariancia mátrixát is ismernünk kell, ugyanis az meghatározza a paramétertérnek azt a részét, amelyben az optimális paraméterkészletet keressük. Az optimált paraméterkészlet mellett számított kovariancia mátrix egyrészt jellemzi a meghatározott paraméterek pontosságát, másrészt felhasználható a kísérletek bizonytalanságának jellemzésére is.

Vegyük a célfüggvény paraméterek szerinti deriváltját:

$$\frac{\partial Q(p)}{\partial \mathbf{p}} = 2 \frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}}{\partial \mathbf{p}}^T (\mathbf{p}) \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} (\mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p}) - \mathbf{Y}^{\text{exp}}) \quad (5.7.)$$

$\frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}}{\partial \mathbf{p}}$ a szimulált kísérleti eredményeknek az egyes paraméterek szerint vett parciális deriváltjaiból összeállított mátrix, más néven a Jacobi-mátrix:

$$\mathbf{J} \equiv \frac{\partial \mathbf{Y}^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial Y_1^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Y_1^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial Y_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial Y_k^{\text{mod}}(\mathbf{p})}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} \quad (5.8.)$$

A célfüggvénynek egy lokális minimumában a célfüggvény paraméterek szerinti deriváltja nulla. Ebből a paraméterek kovariancia mátrix felírható következő alakban:

$$\Sigma_p = \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right] (\Sigma_Y + \Sigma_\Delta) \left[(\mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \mathbf{J}_0)^{-1} \mathbf{J}_0^T \mathbf{W} \Sigma_Y^{-1} \right]^T \quad (5.9.)$$

A paraméterek kovariancia mátrixának elemei az egyes paraméterek szórásainak, illetve a köztük levő korrelációs együtthatónak a szorzata. Az 5.9. egyenletben Σ_Y a mérések kovariancia mátrixa, Σ_Δ egy olyan mátrix, amit úgy kapunk, ha vesszük a szimulált mechanizmussal kapott értékek és a valós értékek közötti különbség saját magával képzett vektoriális szorzatát, amely a modell és kísérleti eredmények közt fennálló maradék hibát jellemzi.

Mivel a 6 adatsor összes pontja azonos súlyt kap, és mindegyik ponthoz azonos hibát rendelünk hozzá, az 5.9. egyenlet ebben az esetben leegyszerűsödik:

$$\Sigma_p = \left[(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J} \right] (\Sigma_Y + \Sigma_\Delta) \left[(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J} \right]^T \quad (5.10.)$$

A 10.3. alfejezetben leírtak szerint nagyságrendi becslést teszek a folyamatok meghatározni kívánt paramétereire (sebességi állandóira). Az optimalizálás első lépése az, hogy ezeknek az

értékeknek meghatározzuk a $\mathbf{p}^0$ paramétervektorát és a kezdeti Σ_p kovariancia mátrixát. A paraméterek kovariancia mátrixa alapján a paraméterekhez hozzárendelhetjük a saját paraméterterületet, amelyekből az optimalizációs eljárás során véletlenszerűen mintavételezzük az egyes paramétereket. Az optimalizáció folyamata a következő lépések szerint halad:

Elsőként mintavételezzük az n_p számú paramétert a várható (kezdetben megadott) értékük és a kovariancia mátrixuk alapján. A paraméterek eloszlását többváltozós Gauss-eloszlással írjuk le, így összesen s számú paraméterkészletet kapunk. A mintavételezéshez bevezetünk egy n_c változót, amely az 5.11. képlet szerint átskálázza a kezdeti kovariancia mátrixot:

$$\Sigma_p' = \frac{1}{s^{n_c/n_p}} \Sigma_p \quad (5.11.)$$

Az 5.11. egyenletben n_c kezdeti értéke nulla, és a későbbi iterációkban az n_c változó növelésével csökkenthető a mintavételezésre használt paramétertér térfogata.

Ezt követően a célfüggvényt kiértékeljük a paramétertérben generált összes pontban. Ehhez elvégezzük az összes kísérlet szimulációját az előállított teljes paraméterkészlettel. Kiválasztjuk a legkisebb célfüggvény-értékkel rendelkező paraméterkészletet. Ha a kiválasztott pontban a célfüggvény értéke nem kisebb az előző iterációban kapott legjobb értéknél, megnöveljük az n_c változó értékét eggyel, azaz csökkentjük a paramétertér térfogatát, ahol a mintavételezés történik. Ha javulást értünk el ebben az iterációban (tehát a célfüggvény értéke csökkent), csökkentjük eggyel n_c értékét, amit $n_c = 0$ értékig folytatunk.

Ezután a jelenlegi legjobb paraméterkészlet (amellyel a célfüggvény értéke minimális) mellett megbecsüljük a paraméterek kovariancia mátrixát. Az optimalizációs eljárás akkor ér véget, ha elértük a kitűzött mértékű csökkenést. Tehát a megállás kritériuma:

$$t \leq s^{n_c/n_p} \quad (5.12.)$$

Az 5.12. egyenletben t a toleranciaértéket jelöli. A toleranciaérték azt megadja, hogy hányszoros növekedést követelünk meg a mintavételezési sűrűségben. Számításaim során ezt az értéket $t = 10^4$ -nek választottam.

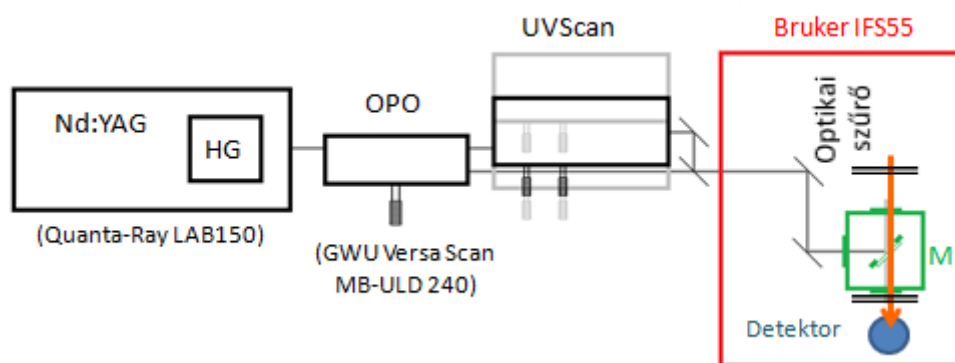
6. Az alkalmazott kísérleti eszközök leírása

A következőkben ismertetem a mérések során alkalmazott legfontosabb kísérleti eszközök felépítését.

6.1. A sugárforrás

Sugárforrásként Quanta Ray LAB 150-10 Nd:YAG impulzusüzemű lézerrel pumpált GWU parametrikus optikai oszcillátort (OPO) használtam. A lézer 10 impulzust bocsájtott ki másodpercenként (10 Hz-es), mindegyiket 2–3 ns-ig. A lézer 1054 nm-es sugárzásának nemlineáris optikai elemmel foton-frekvencia háromszorozott kimenete, azaz 355 nm-es sugárzás pumpálja az OPO-t. Az OPO egy olyan nemlineáris optikai elemet tartalmazó egység, amely a bejövő fotont két fotonra bontja fel. Ebből az egyik („signal”) tetszőlegesen megválasztható, a másik („idler”) foton energiája pedig az energia-megmaradásnak megfelelően a bejövő foton és a „signal” foton energiájának különbsége. Az OPO-ból kijövő „signal” foton frekvenciája egy újabb nemlineáris egységgel (UVScan) kétszerezhető. A Nd:YAG + OPO + UVScan egységgel 215 és 2700 nm közötti hullámhosszú lézersugárzás állítható elő. Az oszcillátorból kijövő sugárzást egy Ocean Optics HR2000 száloptikás UV-látható spektrométerrel kalibráltam, amelynek a hullámszámtartomány-szélessége 5cm^{-1} , egy impulzus energiája 10–15 mJ. A lézer sugara fókuszálatlan volt, átmérője körülbelül 8 mm.

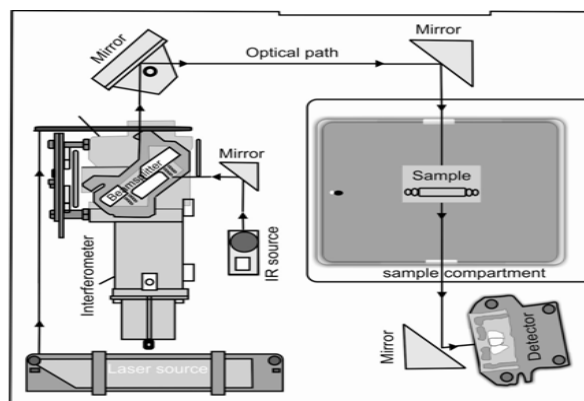
A lézernek két feladata volt. Egyrészt UV-fotolízist végeztem vele 215 nm-en, 225 nm-en és 235 nm-en; másrészt a glicin konformerek egymásba alakítását végeztem, közeli infravörös sugárzást alkalmazva. A sugárforrás elrendezését az IR-spektrométerrel együtt 6.1.1. ábra szemlélteti.



6.1.1. ábra. A sugárforrás és az IR-spektrométer

6.2. Az infravörös spektrométer

Az infravörös spektrum felvételéhez egy Fourier-transzformációs Bruker IFS 55 berendezést használtam, amely Raman-spektrométerként is funkcionálhat. A spektrométer sematikus rajza az 6.2.1. ábrán látható.

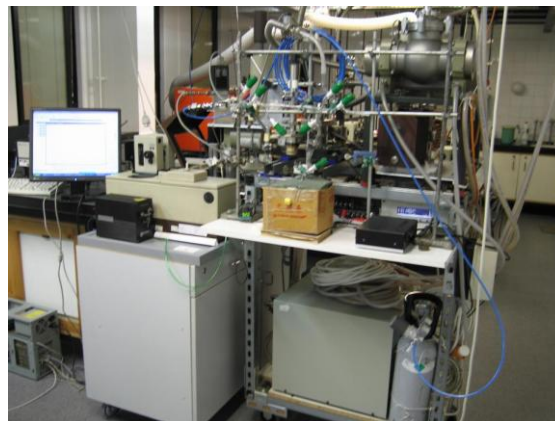
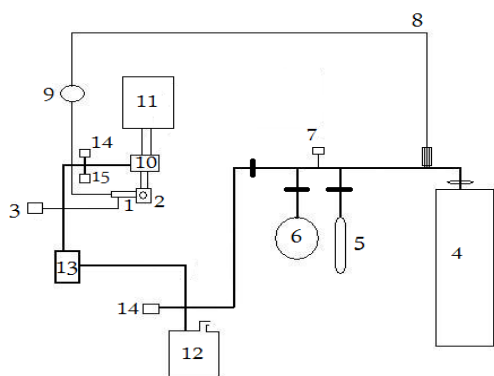


6.2.1. ábra. Az IR-spektrométer sematikus rajza. Láthatjuk a minta (sample), a tükrök (mirror), a sugárforrás (IR source), a detektor (detector) és az interferométer (interferometer) elhelyezkedését.

A forrás Globar (SiC) rúd volt, ami körülbelül 1300 °C-on izzik. A detektor MCT (HgCdTe) fotodióda, amelynek a vezetőképessége változik a beeső sugárzás hatására, mert a tiltott sáv szélessége az infravörös fotonok energiájának felel meg. A termikus gerjesztés elkerülése végett a detektort folyékony nitrogénnel kellett hűteni. A spektrométer optikai komponensei alkáli-halogenidekből épültek fel, ugyanis ezek az anyagok áteresztést mutatnak az általunk használt középső IR-tartományban. A spektrumokat 4000 cm^{-1} és 400 cm^{-1} közötti hullámszámtartományban vettem fel.

6.3. A mátrixizolációs berendezés

Az 6.3.1. ábrán az általam használt házi építésű mátrixizolációs berendezés sematikus rajza, illetve az arról készült fénykép látható.



6.3.1. ábra. A mátrixizolációs berendezés sematikus rajza az arról készült fényképpel

Az 1-es számmal jelöltem a mintatartót, ahova a glicin mintát helyeztem. Mivel a glicinnek szobahőmérsékleten kicsi a tenziója, ezért fűteni kellett, hogy a gőzeit a 2-es számmal jelölt, mérőfejben található CsI ablakra le tudjuk választani. A CsI ablak alkalmas IR-mérésekre, mert nagy az áteresztőképessége az IR-tartományban. UV-tartományban 250 nm alatt nem ereszt át. A hidegablakot vákuumköpeny veszi körül, amihez képest a mintabeeresztő forgatható. A fűtést digitálisan szabályozható fűtőberendezéssel végeztem, ezt a 3-as szám jelöli. A glicin gőzeit egyszerre választottam le a mátrixalkotó nemesgázzal, az argonnal. Az argon gáztartályát a 4-es szám jelöli. Az 5-ös szám egy mintatartó edényt jelöl, amelyben a mintát tudjuk tárolni, ha az megfelelően nagy gőznyomású. Ha a kellően nagy gőznyomású minta és a nemesgáz összekeverednének, a 6-os számmal jelölt gömblobbikban keveredhetnek össze, de a méréseim során ez csak a tiszta Ar pufferalackjaként szolgált. A 7-es számmal jelölt piezo nyomásérzékelő segítségével követjük nyomon az átáramló argongáz mennyiségét, amely egy – 8-as számmal jelölt – hajlékony csövön keresztül áramlik a mérőfejbe. A gázáram szabályozását a 9-es számmal jelölt áramlásszabályzó végzi. A mérőfejben, a mérések során használt 14 K körüli hőmérsékletet egy CTI Cryogenics 22 hélium-kriosztát állítja be, amelyet 10-es, a kompresszorát, amelyen keresztül a He-gáz kering, pedig 11-es számmal jelöltem. Az alacsony hőmérséklet fenntartásához nélkülözhetetlen a hőszigetelés, amit nagyvákuum biztosít. A vákuum további előnye, hogy távol tartja a levegőt, ami kifagyna a hidegablakra. A vákuumot előállító a turbomolekuláris szivattyút 13-as számmal jelöltem, amelynek az elővákuumát a 12-es számmal jelzett rotációs szivattyú biztosítja. Az előállított elő-, illetve nagyvákuumterek nyomását Pirani és Penning nyomásmérők jelzik, ezeket 14-es és 15-ös számmal jelöltem.

7. Az általam elvégzett kísérletek

7.1. A mérések általános menete

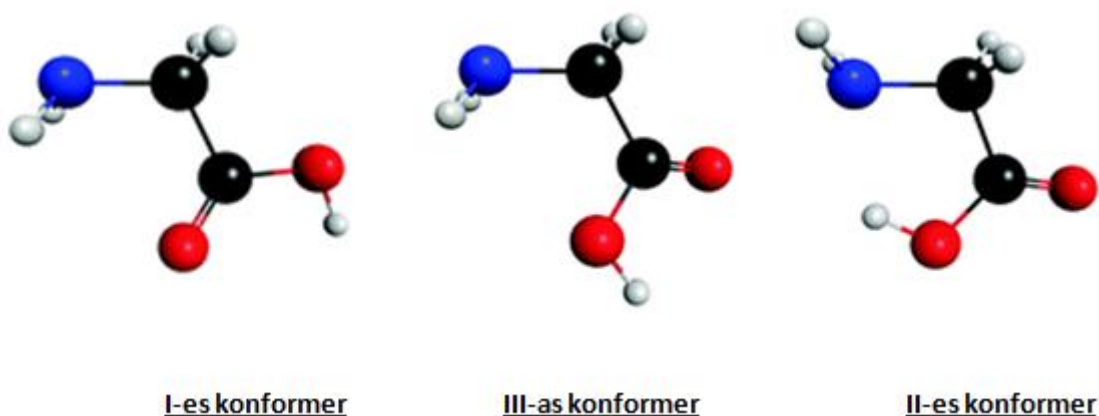
Az mátrixizolációs mérések első lépése a minta behelyezése. Ha ez megtörtént, a mérőfejben nagyvákuumot (amely 10^{-5} Pa nagyságrendű) hoztam létre. Ezt követi – a hűtővíz keringésének elindítása után – a kriosztát bekapcsolása. Ezt 2–3 órával a leválasztás elindítása előtt meg kellett tenni, hogy a mérőfej megfelelően lehűljön. Ezután az MCT detektor tartályát folyékony nitrogénnel töltöttem fel, majd leolvastam a hidegablakon átmenő infravörös sugárzás beütésszámát. Ha ez kb 20000–21000 beütés volt másodpercenként, akkor a mérőfej megfelelő pozícióban volt. Ekkor felvettem a háttér spektrumát. Ez azért volt szükséges, mert a kiértékeléshez használt OPUS program ennek segítségével állította elő később az abszorbancia spektrumokat. Ezt követően a gázpalackból argont engedtem a pufferpalackba, körülbelül 1000 mbar nyomásnak megfelelő mennyiséget minden mérés előtt. (A nemesgáz mennyiségét a pufferteretben a nyomása mérésével lehet követni. A pufferpalack térfogata hozzávetőlegesen 1 liter, tehát 1 mbar körülbelül 1 cm^3 szobahőmérsékletű gáznak felel meg.) A piezo nyomásérzékelőn figyeltem a mutatott értéket. A mérőfejben található fűtőszál segítségével a hőmérsékletet $14,0\text{ K}$ -re állítottam. A hőmérséklet a mérések alatt ingadozott pár tized kelvint, de ez nem okozott problémát. Ezután kihúztam a mérőfejet a spektrométerből, majd a mintatartót és vele együtt az argongáz csövének kivezető nyílását elforgattam 180° -kal, mielőtt elkezdtem az argongázt leválasztani, és a glicint fűteni. A CsI nem ereszt át 250 nm -nél kisebb hullámhosszú sugárzást, ezért szükséges, hogy az anyagok az ablaknak arra az oldalára fagyasszuk ki, amelyiken a besugárzást is elvégezzük. A fűtést fokozatosan végeztem, a megfelelő szublimációs hőmérséklethez közeledve ($134,0\text{ }^\circ\text{C}$) egyre óvatosabban emeltem a hőmérsékletet, különben a fűtőszál túlfűtötte volna a mérőfejet, mielőtt beállította volna az optimális $134\text{ }^\circ\text{C}$ -ot. Ezt azért kellett elkerülni, mert a glicin túl nagy mennyiségben fagyott volna ki a mátrixba, és a molekulák nem helyezkedtek volna el izoláltan egymáshoz képest. Az Ar-gáz leválasztását már akkor elindítottam, amikor a mintatartó hőmérséklete $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ körüli volt. Minden mérés során körülbelül $200\text{--}300\text{ cm}^3$ szobahőmérsékletű Ar választódott le. A mintatartó fűtése és az áramlásszabályzó kikapcsolása után a mintatartót visszaforgattam, és visszatoltam az IR-spektrométerbe. Ismét megmértem a detektorra eső beütésszámot, ha ez legalább 17000 volt másodpercenként, a mérőfej pozíciója és a mátrix minősége is megfelelő volt. Ezután felvettem a leválasztott minta spektrumát.

Ha a konformerarányt nem akartam változtatni, elkezdtem a minta fotolízisét. A fotolízis folyamatáról 45 vagy 60 spektrumot vettem fel, két spektrum felvétele között 90 s telt el. Ha a konformerarányt változtattam, a leválasztás után a mintát közeli infravörös fénnel sugároztam be. A megfelelő energiájú fényt az OPO-ban található kristályok helyzetének változtatásával állítottam be. Ekkor a glicin O–H rezgésének felharmonikusa gerjesztődik.^[28] Ha azt tapasztaltam, hogy a besugárzás során jelentősen már nem változik a konformerarány, elkezdtem a fotolízist. A konformerarány III-as konformerbe való dúsítás esetén kb egy óra, II-es konformerbe való dúsítás esetén összesen négy óra után állt be.

A mérések végeztével leállítottam a lézert, kikapcsoltam a kriosztátot, a vákuumszivattyúkkal kiszívattam a hidegablakról lepárolgó anyagokat. Végül lekapcsoltam a vákuumszivattyúkat. Felmelegedés után fellevegőztem a vákuumrendszert, majd levettem a mérőfejet körülvevő vákuumköpenyt, és a hidegablakon maradt glicint és egyéb szennyezőket alkohollal lemostam.

A kiértékelés során a spektrumokat OPUS programmal kezeltem, a grafikonokat pedig Origin 8.0 programmal vettem fel.

Méréseim során a glicin három konformere volt azonosítható,^[28] amelyek szerkezetét a 7.1.1. ábra szemlélteti. A konformerek jelenléte a fotokémiai bomlási termékek azonosítását és a fotokémiai bomlás kinetikájának kiértékelését is megnehezítették.



7.1.1. ábra. A glicin három azonosítható konformere

A mérési körülményeink (10^{-5} Pa háttérnyomás, 134,0 °C-os mintabeeresztési hőmérséklet) között alapállapotban az I-es konformer található meg legnagyobb mennyiségben. Ennek ellenére a világűrben forgási átmenete alapján kezdetben csak a II-es konformert azonosították, az I-es konformert csak pár évvel később. A III-as konformert még nem detektálták.^[28]

7.2. A mérések kiértékelése

Ahogy a bevezetésben is említettem, először a glicin stabilitását vizsgáltam három különböző hullámhosszú UV-sugárzással szemben. A kiértékeléshez az I-es konformer három sávjának intenzitását követtem a fotolízis idejének függvényében. Ezt követően becslést adtam a fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfokra mind a három alkalmazott hullámhossz esetén. Ezután a fotolízis során keletkező bomlástermékeket azonosítottam. A fotolízist négy különböző hullámhosszon is elvégeztem, és azt vizsgáltam, hogy bizonyos bomlási termékek megjelenése függ-e az alkalmazott hullámhossztól. A fotokémiai bomlási utak megerősítése végett egy deuterált származék fotolízisét is elvégeztem. Végül a fotokémiai bomlás kinetikáját tanulmányoztam. A besugárzás hatására végbemenő, a felállított modellünk által leírt bizonyos folyamatokra jellemző sebességi állandó értékeket kívántam meghatározni

8. A glicin stabilitásának vizsgálata

8.1. Az I-es konformer élettartamának becslése

A glicin stabilitását az alapállapotban legnagyobb mennyiségben jelen levő konformer, az I-es konformer stabilitásán keresztül vizsgáltam. A leválasztott mintákat 215, 225 és 235 nm hullámhosszú UV-fénnyel fotolizáltam. A mérési körülményeket a 8.1.1. táblázat adja meg.

8.1.1. táblázat. A mérési körülmények

Sugárzás hullámhossza / nm	Felvett spektrumok száma	Mérés ideje / min	Gly leválasztásának ideje / min	Leválasztott argon mennyisége szoba- hőmérsékleten / cm ³
215	45	67,5	236	286
225	60	90	215	252
235	60	90	184	308

Az UV-fénnyel való besugárzás során többféle folyamat játszódik le. A molekulák a sugárzás hatására elbomlanak, de emellett a konformerek elkezdenek egymásba alakulni, egészen addig, amíg a közöttük levő kvázi-egyensúly be nem áll. Ezután a konformerek aránya jó közelítéssel állandó marad a fotolízis során.

A mérések során tehát az I-es konformer stabilitását vizsgáltam a besugárzott UV-fény hullámhosszának függvényében úgy, hogy nem választottam szét az előbb említett folyamatokat. Az I-es konformer néhány sávjának területét az idő függvényében ábrázoltam. A sávok alatti terület arányos a konformer mennyiségével. A megfelelő adatpárokat 5 spektrumonként, tehát 7,5 percenként vettem fel. A grafikon pontjainak lefutása első közelítésben exponenciálisan csökkenőnek mondható. Így a fogyás kinetikáját elsőrendű mechanizmussal közelítettem, ezért a grafikon pontjainak görbéjére a 8.1.1. egyenlettel leírható függvényt illesztettem:

$$A = A_0 \exp(-t/\tau) + A_\infty \quad (8.1.1.)$$

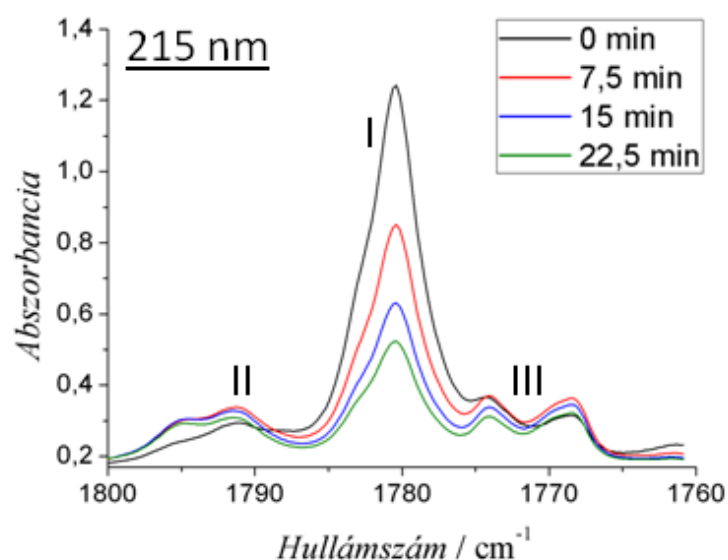
A 8.1.1. egyenletben szereplő A_0 -t, τ -t és A_∞ -t illesztett paraméterként kaptam, ahol τ az I-es konformer élettartama, A_0 a kiindulási IR-abszorbanancia, A_∞ végtelen ideig tartó besugárzás

esetén a megmaradó anyag abszorbanáciája. Az I-es konformer mennyiségének változását vizsgálva kijelenthető, hogy minél nagyobb energiájú UV-fénnyel fotolizálunk (az általunk kiválasztott hullámhosszak esetén), annál gyorsabban fogy az I-es konformer, tehát a glicin stabilitása annál kisebb. A τ értékeket a sávok helyének függvényében a 8.1.2. táblázat tartalmazza. Az 1780 cm^{-1} -nél található sáv egybeolvadt az 1783 cm^{-1} -nél található sávval (ezek a C=O csoport nyújtási rezgéséhez tartozó sávok), a 3564 cm^{-1} -nél található sáv pedig a 3568 cm^{-1} -nél találhatóval (ezek az O–H csoport nyújtási rezgéséhez tartozó sávok), ezeket egy sávként kezelve integráltam ki.

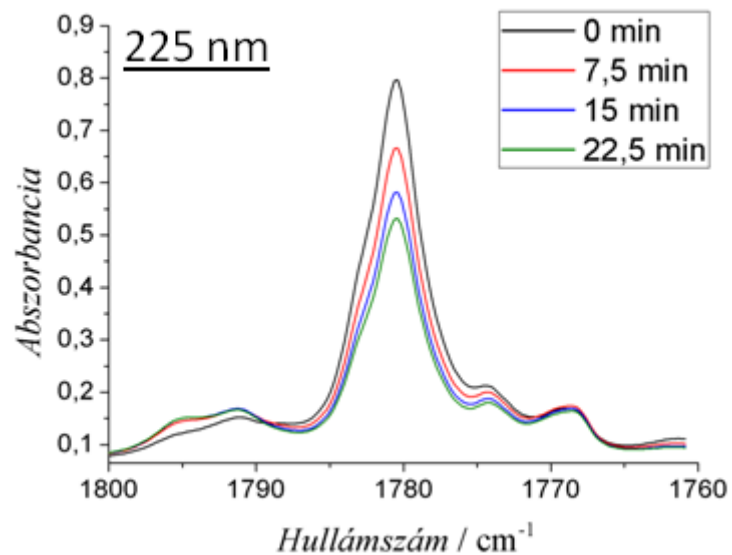
8.1.2. táblázat. Különböző hullámhosszak és sávok esetén kapott élettartamok (τ)

Sugárzás hullámhossza / nm	1102 cm^{-1}	$1780\text{ cm}^{-1} + 1783\text{ cm}^{-1}$	$3564\text{ cm}^{-1} + 3568\text{ cm}^{-1}$
215	12,93 min	14,37 min	13,76 min
225	18,05 min	20,60 min	19,14 min
235	39,29 min	40,67 min	43,39 min

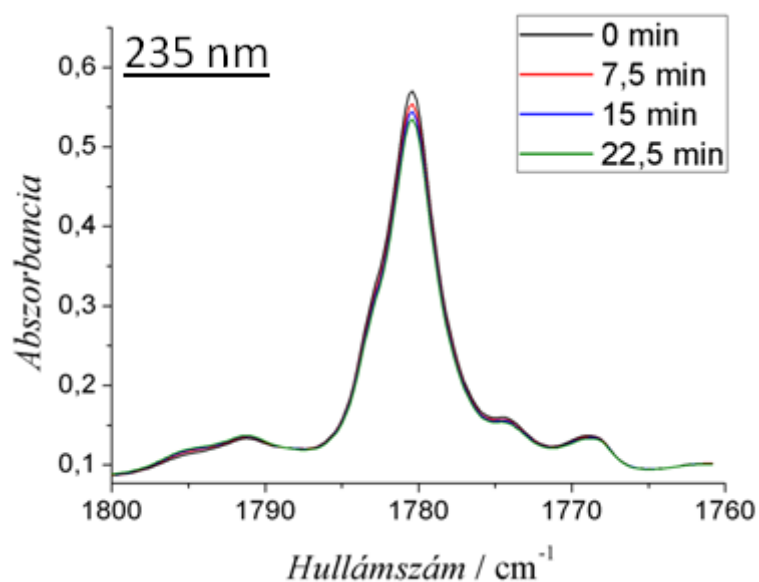
A táblázat adataiból látható, hogy minél nagyobb a besugárzott fény hullámhossza, annál nagyobb az élettartam, tehát annál kisebb az I-es konformer (tehát a glicin) fogyási sebessége. A glicin stabilitásának szemléltetése céljából a karbonilcsoport rezgéséhez tartozó sávot ábrázoltam a fotolízis idejének függvényében. A három hullámhosszal való besugárzás spektrumait a 8.1.1. ábra, a 8.1.2. ábra, és a 8.1.3. ábra szemlélteti. A 8.1.1. ábrán a konformerekhez tartozó sávokat római számokkal jelöltem meg.



8.1.1. ábra. A karbonilcsoport nyújtási rezgéséhez tartozó sávok változása 215 nm-es besugárzás esetén



8.1.2. ábra. A karbonilcsoport nyújtási rezgéséhez tartozó sávok változása 225 nm-es besugárzás esetén



8.1.3. ábra. A karbonilcsoport nyújtási rezgéséhez tartozó sávok változása a 235 nm-es besugárzás esetén

8.2. A fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfok meghatározása

Amikor egy molekula elnyel egy fotont, gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett állapotban levő molekula többféle csatornán keresztül szabadulhat meg az energiátöbblettől. Többek között bomlással, konformer-átalakulással, az elnyelt foton kisugárzásával, vagy a környezetnek (mátrix rácsrezgéseinek) való energiaátadással. Mindegyik csatornára külön kvantumhatásfokot definiálhatunk, amelyek összege 1. A célom a fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfok kiszámítása volt. Az értékeket három hullámhosszon való fotolízis esetén határoztam meg, minden esetben I-es konformerben dús minta esetén. A következőkben azzal a közelítéssel élek, hogy a foton elnyelése utáni egyetlen átalakulási folyamat a dekarboxileződés, ezért az I-es konformer karbonil-sávjának a változását fogom vizsgálni. Tehát a többi bomlási utat – például amino-ketén keletkezése – elhanyagolom. A konformer-átalakulásokat pedig úgy tudom jó közelítéssel figyelmen kívül hagyni, hogy ha a kvantumhatásfokot olyan időpillanatban számítom ki, amikor a konformerek kvázi-egyensúlya már beállt, tehát a fotolízis során az arányuk már nem változik. Ezért a kvantumhatásfokot minden esetben 60 perc fotolízis után számolom ki. A fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfokot a 8.2.1. képlettel definiálom:

$$\varphi = \frac{N_d}{N_f} \quad (8.2.1.)$$

A 8.2.1. képletben N_d az elbomlott molekulák száma, N_f az elnyelt UV-fotonok száma. Mindkettőt időegységre vonatkoztatva tudjuk megkapni.

Az időegység alatt elbomlott molekulák számát (v) az I-es konformer karbonilcsoportjához tartozó rezgési sáv fogyási sebességéből kaptam. A karbonilsáv fogyási sebessége megkapható, ha a sávterület–idő grafikon pontjaira illesztett görbének vesszük az idő szerinti deriváltját. A grafikon pontjaira két, a 8.1.1. függvénnyel megegyező, exponenciálisan csökkenő függvény összegét illesztettem. Ekkor több közelítéssel és elhanyagolással éltem. A fotolízis során csak az I-es konformer fotokémiai bomlását és az I-es konformer konformer-átalakulásainak hatását vettem figyelembe, és mindkettőt elsőrendű kinetikával közelítettem. Az eddigiek miatt karbonil-sáv fogyási sebessége a fotokémiai bomlásra vonatkozó τ paraméter reciprokával fog megegyezni. Ebből a 8.2.2. összefüggés szerint kapom a molekulák bomlásának sebességét:

$$v = \tau^{-1} \cdot N_s \cdot \frac{A_{IR}}{A_{IR,0}} \quad (8.2.2)$$

A 8.2.2. összefüggésben v a molekulák bomlási sebessége, N_s a glicin becsült kezdeti mennyisége a lézer által besugárzott felületen, A_{IR} az I-es konformer karbonil-sávjának IR-spektrumban felvett intenzitása a fotolízis (a konformerek egyensúlyának beállta utáni) tetszőleges időpontjában, $A_{IR,0}$ az I-es konformer karbonil-sávjának intenzitása a fotolízis megkezdése előtt.

Az N_s értéket az UV-besugárzásos kísérletek során a hidegablakra kondenzált argon mennyisége alapján becsülöm meg. Először az Ar-mátrix vastagságát (x) határoztam meg a leválasztott minták IR-spektrumainak interferenciamaximumai segítségével. A lézer által ért felületen az argon mennyiségét a 8.2.3. képlet adja meg:

$$N_{Ar} = A \cdot x \cdot \left(\frac{d_l}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot \frac{\rho_{Ar}}{M_{Ar}} \quad (8.2.3.)$$

A 8.2.3. képletben A az Avogadro-állandó, $d_l = 8\text{mm}$ a lézernyaláb átmérője, ρ_{Ar} a szilárd argon sűrűsége a mérés hőmérsékletén, M_{Ar} az argon moláris tömege. A glicin mennyiségét (N_s) a laboratóriumunkban mért illékony karbonsavak karbonilsávjának elnyelésével való összevetés alapján az argon mennyiségének ezredrészére becsüljük. (Illékony vegyületek esetében a mólarányokat nyomásmérés segítségével pontosan be lehet állítani.)

Az időegység alatt elnyelt fotonok száma (u_f) az időegység alatt besugárzott UV-fotonok számának és az időegység alatt detektált fotonok számának különbsége. A besugárzott UV-fény intenzitása legyen I_0 , a detektált sugárzása I . A 8.2.4. képlet szerint kapjuk a kettő között összefüggést:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (8.2.4.)$$

A 8.2.4. összefüggésben A az UV-abszorbanancia a kvantumhatásfok kiszámításához kiválasztott időpillanatban. Az UV-abszorbananciát egy korábbi, azonos leválasztási körülmények között elvégzett mérés UV-abszorpciós spektruma segítségével határoztam meg. (Ezt korábban vették fel laboratóriumunkban.) Az időegység alatt elnyelt fotonok száma tehát $u_f = I_0 - I$, ami a 8.2.4. összefüggés felhasználásával:

$$u_f = I_0 \cdot (1 - 10^{-A}) \quad (8.2.5.)$$

Az I_0 fényintenzitás pedig a 8.2.6. összefüggés szerint számítható:

$$I_0 = \frac{P\lambda}{hc} \quad (8.2.6.)$$

Tehát u_f -re a következő összefüggés adódik:

$$u_f = \frac{P\lambda}{hc} \cdot (1-10^{-A}) \quad (8.2.7.)$$

A 8.2.7. összefüggésben P a lézer átlagos teljesítménye, λ a besugárzott fény hullámhossza, h a Planck-állandó, c a fénysebesség. A besugárzások során a lézer átlagos teljesítménye 0,04 W volt.

A kvantumhatásfokra következő összefüggés adódik:

$$\varphi = \frac{v}{u_f} \quad (8.2.8.)$$

A leolvasott és kiszámított adatokat a 8.2.1. táblázat tartalmazza. A_{IR} értékét, tehát a molekulák bomlási sebességét mindig 60 perc fotolízis után határoztam meg, így a kvantumhatásfok-értékek is 60 perc fotolízis utáni állapotra vonatkoznak.

8.2.1. táblázat. A leolvasott és kiszámított adatok

Hullámhossz/ nm	$N_s /$ 10^{16} db	$\tau /$ s	$A_{IR,0}$	A_{IR}	$\nu /$ 10^{12} s^{-1}	A	$u_f /$ 10^{15} s^{-1}	φ / 10^{-4}
215	1,85	1756	1,24	0,33	2,79	0,0687	6,33	4,41
225	1,80	2863	0,97	0,34	2,20	0,0526	5,27	4,25
235	1,85	6773	0,57	0,50	2,32	0,1026	9,96	2,33

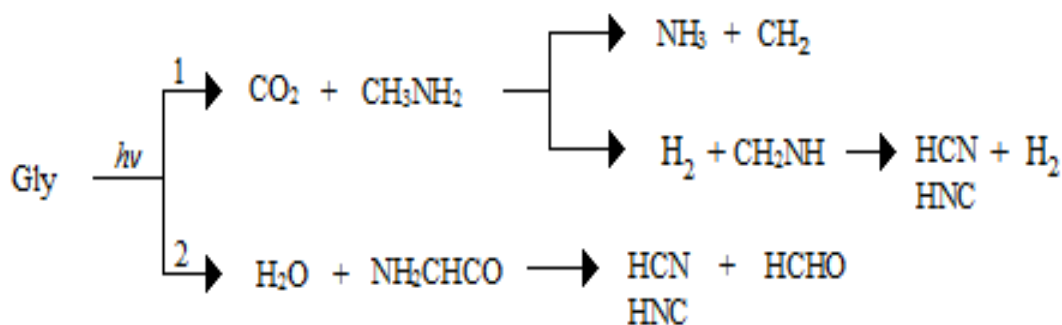
A kapott kvantumhatásfok (φ) értékek a besugárzás hullámhosszának növelésével csökkennek, ami összhangban van azzal a megállapítással, hogy a glicin élettartama a besugárzás hullámhosszának csökkenésével csökken. Ennek ellenére a modellünk annyi közelítést és elhanyagolást tartalmazott, hogy csak nagyságrendileg tudja pontosan közelíteni a valós kvantumhatásfokokat. Görner és Nikogosyan^[6] két nagyságrenddel nagyobb φ értéket kaptak glicin esetén, de a szerzők kisebb hullámhosszú (193 nm-es) sugárzással dolgoztak, vizes közegben és szobahőmérsékleten. A kapott adataikat a besugárzás során a vízmolekulákból képződő ionok és gyökök reakciói az aminosav-molekulákkal szintén befolyásolták. Az eltérő mérési körülményekből adódóan eltérő modellt használtak a kvantumhatásfok kiszámításához. Összefoglalva, az általam kapott φ értékek egy nagyságrenddel kisebbek az említett forrás adatainál, ami reális eredménynek mutatkozik.

Látható, hogy az összes általam alkalmazott hullámhosszon fotokémiai bomlást szenved a glicin, tehát a felezési ideje csillagközi felhőkben biztosan kisebb, mint amit 2. fejezetben bemutatott, Ar-mátrixos fotokémiai kísérletek eredményei^[5,8] mutatnak. A glicin élettartamának pontos becsléséhez ismerni kell az adott objektumban az UV-sugárzás hullámhosszeloszlását. A kapott fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfok-értékek segítségével azonban kiszámítható, hogy a világűrben fellelhető UV-sugárzás általam vizsgált komponensei hatására milyen gyorsan bomlik a glicin. Így az is megbecsülhető, hogy a komponensek milyen mértékben járulnak hozzá a glicin élettartamának csökkenéséhez.

9. A fotolízis során keletkezett termékek azonosítása

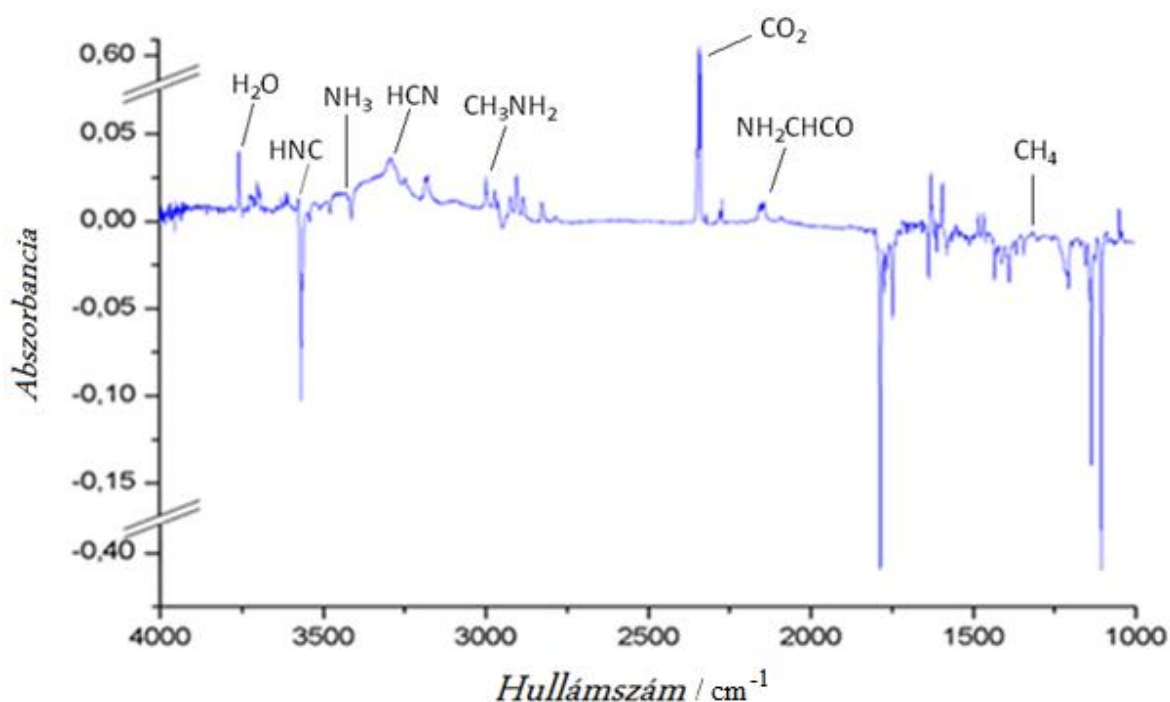
9.1. A termékek azonosítása deuterálatlan származék esetén

Korábban elvégzett kísérletek^[5,28] már foglalkoztak a glicin UV-fotolízisével Ar-mátrixban. Ezek alapján kétféle bomlási utat feltételeztek, amelyeket a 9.1.1. ábra szemléltet. A következőkben a két bomlási úthoz tartozó bomlástermékeket kísérelem meg azonosítani, de nem kizárt, hogy egyéb bomlástermékek is keletkeznek. A bomlási utak ellenőrzésén kívül azt vizsgálom, hogy bizonyos bomlástermékek megjelenése függ-e a besugárzás hullámhosszától. Az alkalmazott besugárzási hullámhosszok a következők voltak: 213,5 nm, 215 nm, 225 nm és 235 nm. A 213,5 nm-es besugárzás alkalmával – technikai okok miatt – a lézer teljesítménye jelentősen kisebb volt, mint a másik három besugárzás esetén. A másik három kísérletben a lézer teljesítménye közel azonos volt. A termékekre jellemző sávok alapjául irodalmi értékeket vettem figyelembe. Az ábrán 1-es számmal jelölt út a dekarboxileződés, amely során a glicinből szén-dioxid és metil-amin keletkezik. A metil-aminból egyrészt keletkezhet ammónia és metiléngyök, másrészt metil-imin és hidrogén. A metil-imin pedig elbomolhat hidrogén-cianiddá vagy hidrogén-izocianiddá, hidrogén képződése mellett. A metiléngyök helyett metán detektálható, feltételezhetően a $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ reakció miatt. A 2-es számmal jelölt út során a glicinből víz és amino-ketén (NH_2CHCO) keletkezik. Az amino-keténből pedig formaldehid mellett szintén keletkezhet HCN vagy HNC.



9.1.1. ábra. A glicin bomlása UV-fotolízis hatására

A 9.1.2. ábrán a 225 nm-es besugárzás után és az azelőtt felvett spektrumokból képzett különbségi spektrum látható. A bomlástermékekre jellemző sávok közül csak egy-egy sávot jelöltem meg. A különbségi spektrum negatív intenzitású sávjai a glicinhez tartoznak, ami a fotolízis során fogyott.



9.1.2. ábra. A bomlástermékekhez tartozó egy-egy sáv a 225 nm-es fotolízis előtt és után felvett spektrumokból képzett különbségi spektrumon

A formaldehid és a metil-imin kivételével a két reakcióút többi termékét irodalmi értékek alapján mindegyik besugárzás esetén azonosítani tudtam. Megjegyzendő, hogy a formaldehidre és a metil-iminre jellemző sávokat a glicin kisebb hullámhosszágú (110–185 nm-es) UV-fénnyel való besugárzása esetén azonosították.^[5] Az általánosságban igaz volt, hogy a sugárzás hullámhosszának csökkentésével (azonos besugárzási időt, és azonos lézerteljesítményt alkalmazva) a termékek sávjainak intenzitása nőtt.

Az amino-ketén sávjai 235 nm-es besugárzás esetén szinte észrevehetetlenek voltak, alig különültek el az alapvonalától. A 225 nm-es, 215 nm-es, és 213,5 nm-es besugárzás során a sávok már egyértelműen láthatóak voltak, bár az intenzitásuk mindegyik esetben jóval kisebb volt a szén-dioxid sávjának intenzitásánál. A víz sávjai 235 nm-es hullámhosszú besugárzás esetén már a fotolízis kezdete előtt jól látszottak, tehát víz már ekkor volt a rendszerben. Ha a fotolízis utáni és a kiindulási spektrum különbségét vesszük, akkor a víz sávjai szintén nagyon kis intenzitással jelentek meg. Megfigyelhető volt, hogy a hullámszám csökkenésével a képződő amino-ketén és a víz mennyisége ugyanolyan mértékben változik. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy az amino-ketén és a víz valóban egy bomlási út termékei. Ahogy már említettem, a formaldehid és a metil-imin sávjai nem voltak láthatóak egyik mérés során sem. Az ammónia, a HNC és a metán sávjai mindegyik besugárzás során megjelentek, de a kisebb hullámhosszú besugárzásokat követően is nagyon kicsi volt az intenzitásuk. Az 1-es reakcióút

többi bomlástermékéhez tartozó sáv mindegyik besugárzás során viszonylag nagy intenzitású volt.

Mindegyik kísérlet esetén elmondható, hogy a legintenzívebb sávok 2344 cm^{-1} -nél, 2339 cm^{-1} -nél és 2334 cm^{-1} -nél találhatóak, illetve vállak is láthatók voltak 2345 cm^{-1} -nél és 2342 cm^{-1} -nél. Ezek a CO_2 nyújtási rezgéséhez tartozó sávok^[28]. A vállak azért jelenhettek meg, mert a molekulák is többféle orientációban fagyhattak be az üregekbe, illetve a bomlás során kissé eltérő kölcsönhatásokat alakíthattak ki a többi bomlástermékkel.

A metil-aminra jellemző sávokat^[28] 2994 cm^{-1} -nél, 2990 cm^{-1} -nél, 2968 cm^{-1} -nél, 2957 cm^{-1} -nél, 1593 cm^{-1} -nél, 1589 cm^{-1} -nél, 1479 cm^{-1} -nél, és 1464 cm^{-1} -nél figyeltem meg.

Az ammónia sávjait^[29] 3448 cm^{-1} -nél, 1627 cm^{-1} -nél, 1626 cm^{-1} -nél, és 964 cm^{-1} -nél azonosítottam.

A metán sávjait^[29] 1537 cm^{-1} -nél és 1313 cm^{-1} -nél észleltem.

A vízre jellemző sávok^[29] 3755 cm^{-1} -nél, 3721 cm^{-1} -nél és 1625 cm^{-1} -nél voltak láthatóak, bár a legutóbbi sáv átfed az ammónia sávjaival.

A HCN sávjai^[5] 3300 cm^{-1} környékén, 2088 cm^{-1} -nél és 711 cm^{-1} -nél voltak megfigyelhetők.

A HNC esetén^[30] 3620 cm^{-1} -nél észleltem sávot.

Az amino-keténre jellemző sávok^[28] 2155 cm^{-1} -nél, 2150 cm^{-1} -nél, 2144 cm^{-1} -nél, 2140 cm^{-1} -nél és 2138 cm^{-1} -nél, a 743 cm^{-1} -nél, a 725 cm^{-1} és 722 cm^{-1} tartomány között, illetve 654 cm^{-1} -nél és 651 cm^{-1} -nél jelentek meg.

Összefoglalásképp elmondható, hogy a sugárzás hullámhosszának csökkentésével – azonos lézerteljesítmény mellett – nőtt a bomlástermékek sávjainak intenzitása, tehát a fotokémiai bomlás mértéke. Ez összhangban van a 8.1. alfejezetben leírtakkal. A dekarboxileződés folyamata mindegyik besugárzás esetén a fő bomlási útnak mutatkozott. Az amino-ketén keletkezése 235 nm -en még nagyon kismértékű a dekarboxileződéshez képest, csak 225 nm -es besugárzási hullámhossztól válik egyértelművé.

9.2. A termékek azonosítása deuterált származék esetén

A fotokémiai bomlási utak egyértelműbb megerősítése végett a glicin az amino- és a karboxilcsoporton deuterált származékát (N,N,O -glicin- d_3) is UV-fotolízisnek vetettem alá 225 nm -en. A mérés során összesen $208,5\text{ cm}^3$ szobahőmérsékletű Ar -t választottunk le, majd 60 spektrumot vettünk fel a fotolízis során, tehát 90 percen keresztül tartott a fotolízis. A keletkező CO_2 sávjai természetesen ugyanott figyelhetők meg, és közel ugyanolyan intenzitásúak voltak, mint a deuterálatlan származék esetén. Mivel a víz képződése a metilencsoport

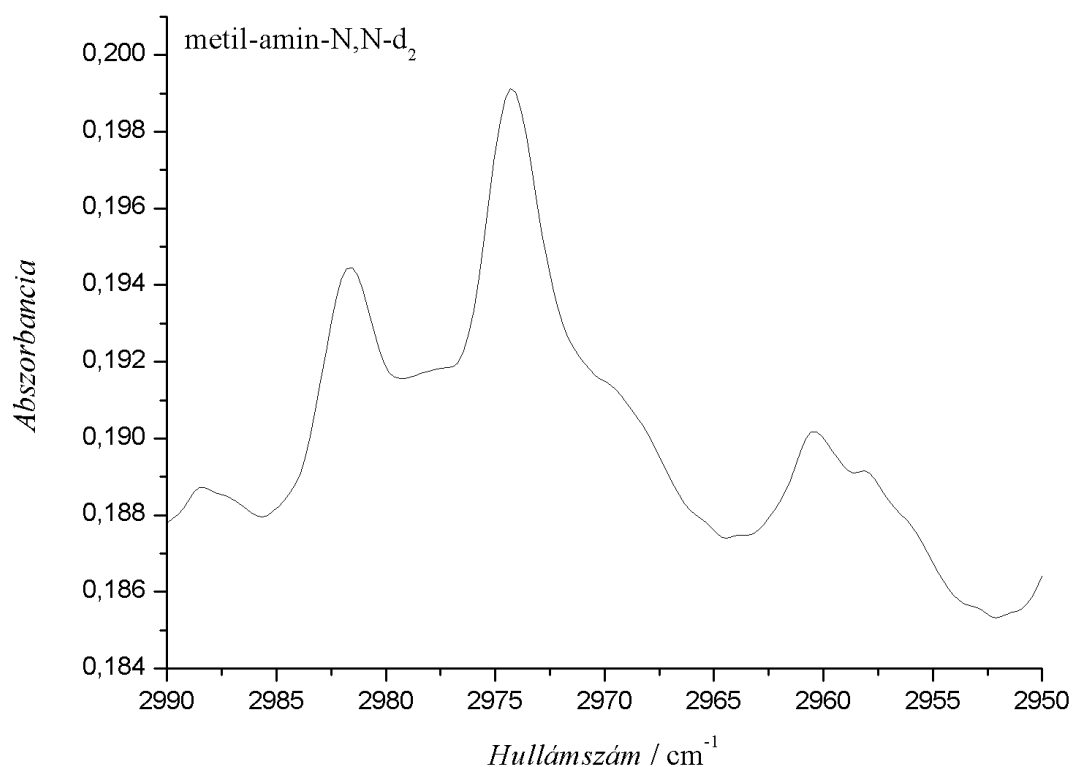
hidrogénjeit érinti, a víz sávjai is változatlanul megfigyelhetők voltak. Mivel a minta nem volt 100%-osan tiszta, olyan bomlástermékek is keletkezhetnek, amelyekben néhány deutérium próciumra van cserélve. Néhány tetszőlegesen kiválasztott deuterált bomlástermék azonosítását kíséreltem meg.

A metil-amin- d_3 sávját^[29] 2234 cm^{-1} -nél észleltem.

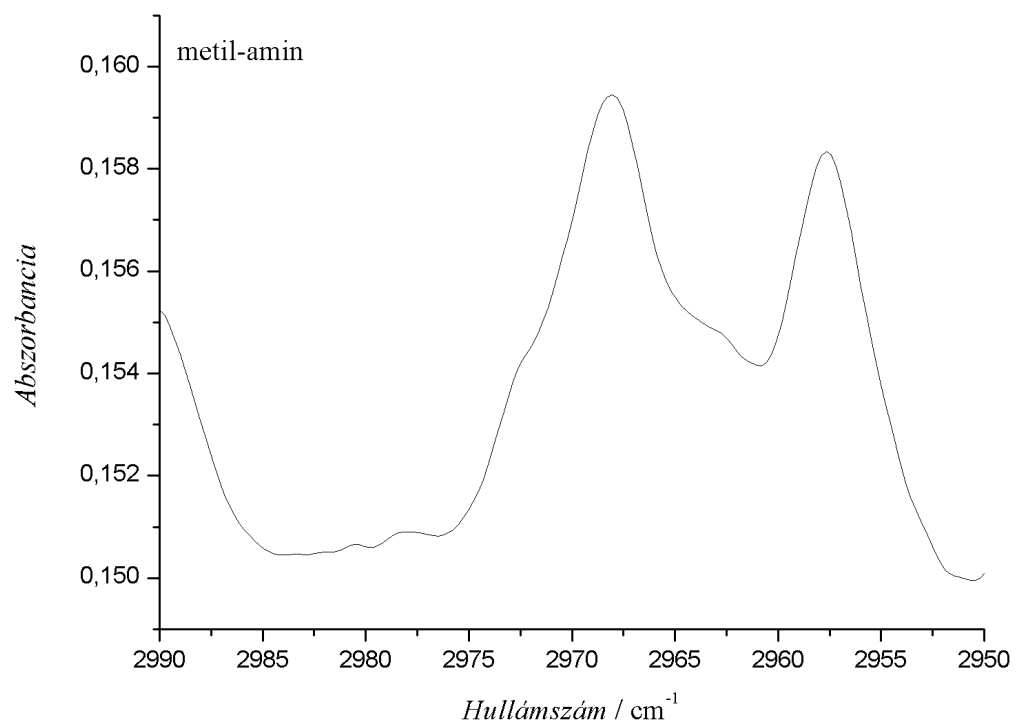
A metil-amin- N,N-d_2 sávjaikat^[29] 2974 cm^{-1} -nél, és 2981 cm^{-1} -nél észleltem. Az irodalmi értékek gázfázisra vonatkoznak, ezért kismértékben eltérnek az általam észlelt értékektől.

A DCN sávját^[29] 2630 cm^{-1} -nél észleltem, míg a DNC sávjaikat^{[30] [31]} 2736 cm^{-1} -nél és 2769 cm^{-1} -nél észleltem.

A 9.2.1. és a 9.2.2. ábra szemlélteti a deuterált és a deuterálatlan metil-amin sávjainak helyzete közötti különbséget. A fotolízis végén felvett spektrumok $2990\text{--}2955\text{ cm}^{-1}$ közötti részletét nagyítottam ki mindkét esetben. A 9.2.1. ábrán láthatóak a metil-amin- N,N-d_2 egyértelműen azonosítható sávjai 2974 cm^{-1} -nél, és 2981 cm^{-1} -nél. A 9.2.2. ábrán a deuterálatlan glicin bomlása során keletkező metil-amin sávjai láthatók 2968 cm^{-1} -nél és 2957 cm^{-1} -nél.



9.2.1. ábra. A metil-amin- N,N-d_2 sávjai

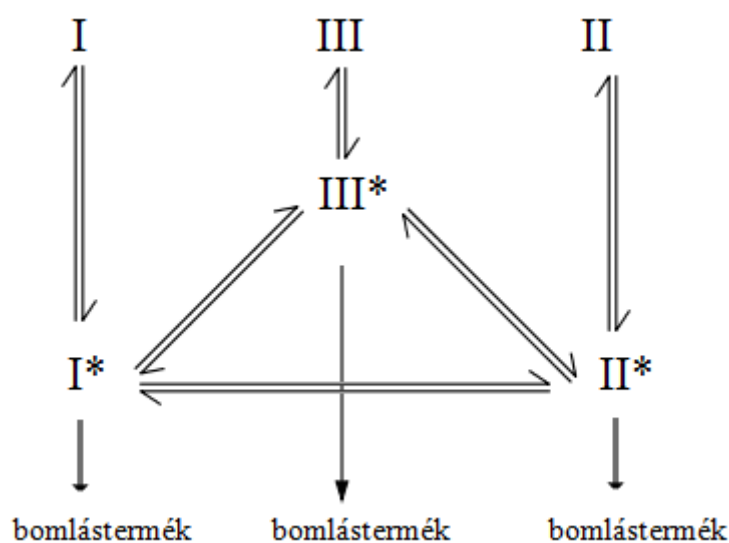


9.2.2. ábra. A metil-amin sávjai

Összefoglalva, a deuterált glicin deuterált bomlástermékei egyértelműen detektálhatók voltak. Ezt a módszert a jövőben fotokémiai bomlások mechanizmusának felderítésében fel lehet használni.

10. A fotokémiai bomlás kinetikájának vizsgálata

A következőkben a konformerek bomlási kinetikáját vizsgálom. A végbemenő folyamatokat a 10.1. ábra szemlélteti. A besugárzás hatására a konformerek egy egyirányú folyamat során gerjesztett állapotba kerülnek, majd nemcsak fotokémiai bomlást szenvednek, hanem elkezdenek egymásba alakulni. A konformerek egymásba alakulása addig tart, amíg az arányuk jó közelítéssel állandó nem lesz, tehát be nem áll a kvázi-egyensúlyi állapot. Ezt követően a konformerek csak abban az esetben alakulnak egymásba, ha a bomlási sebességük különbözik.



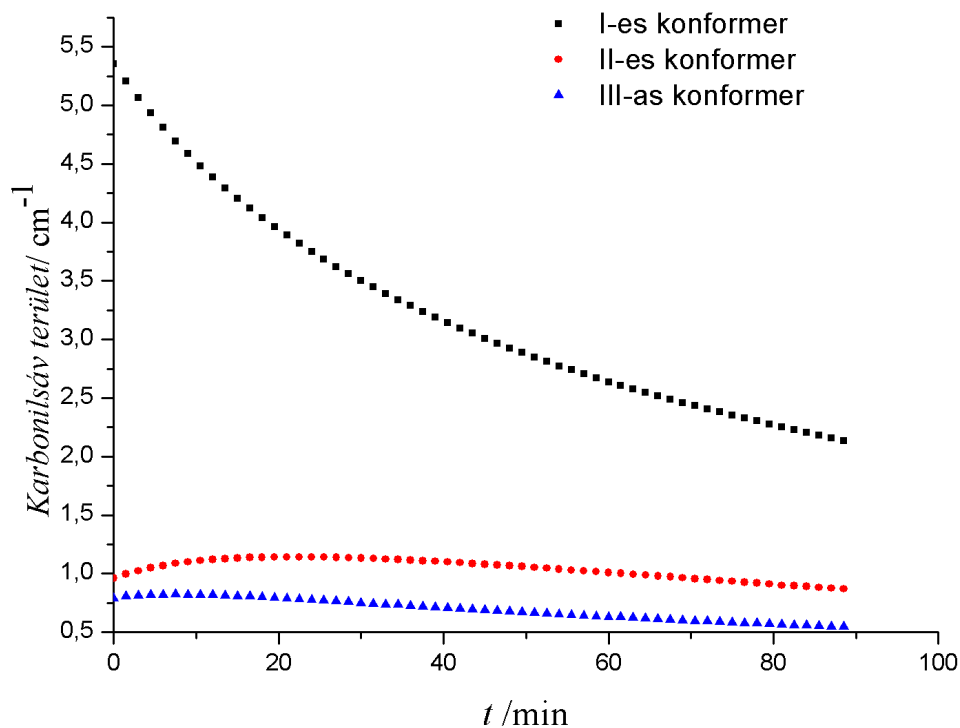
10.1. ábra. A besugárzás hatására végbemenő folyamatok

A bonyolult kinetikai séma pontosabb tanulmányozását az teszi lehetővé, hogy a konformerek NIR lézersugárzással történő szelektív besugárzása segítségével a konformerarányt változtatni tudjuk. Ahogy korábban említettem, a leválasztott mátrixban az I-es konformer található meg a legnagyobb mennyiségben. A II-es konformerben dús mintát ebből úgy állítottam elő, hogy a minta leválasztása után az I-es konformert a III-as konformerbe alakítottam át, a III-as konformert pedig tovább alakítottam a II-esbe. Az átalakításokhoz a hidroxilcsoport nyújtási rezgésének felharmonikusát gerjesztettem NIR lézersugárzással. Korábbi kísérleti megfigyeléseknek megfelelően az átalakításokhoz a besugárzási hullámhosszt 1435 illetve 1440 nm-re állítottam.^[28]

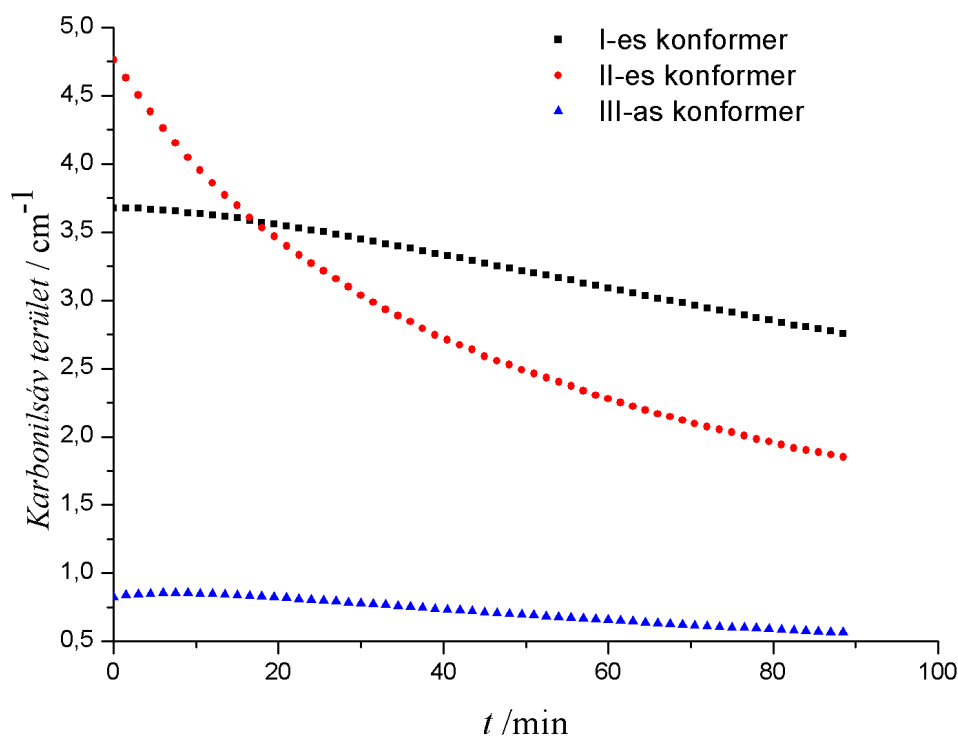
A fotokémiai bomlás kinetikájának vizsgálata végett egy I-es konformerben dús és egy II-es konformerben dús mintát fotolizáltam 225 nm hullámhosszon. Mindkét alkalommal pontosan 3 órán keresztül választottam le a glicin-Ar keveréket. Annak érdekében, hogy a vákuumrendszer tökéletlensége miatt kifagyó víz és oxigén ne zavarja a kísérletet, ez előtt és ez után

is 1–1 órán keresztül tiszta argont fagyasztottam ki. Így a leválasztott film vastagsága, anyagmennyisége, illetve a glicinre nézett koncentrációja közel azonos volt a két vizsgálat során.

Ahhoz, hogy a különböző folyamatok reakciósebességi állandóit meghatározhassam, a konformerek IR-spektrumban felvett, karbonilcsoportjának nyújtási rezgéséhez tartozó sáv területét ábrázoltam a fotolízis idejének függvényében, az I-es konformerben dús és a II-es konformerben dús minta esetén is. A grafikonok az 10.2. és a 10.3. ábrán láthatóak.



10.2. ábra. Az I-es konformerben dús minta fotolízise



10.3. ábra. A II-es konformerben dús minta fotolízise

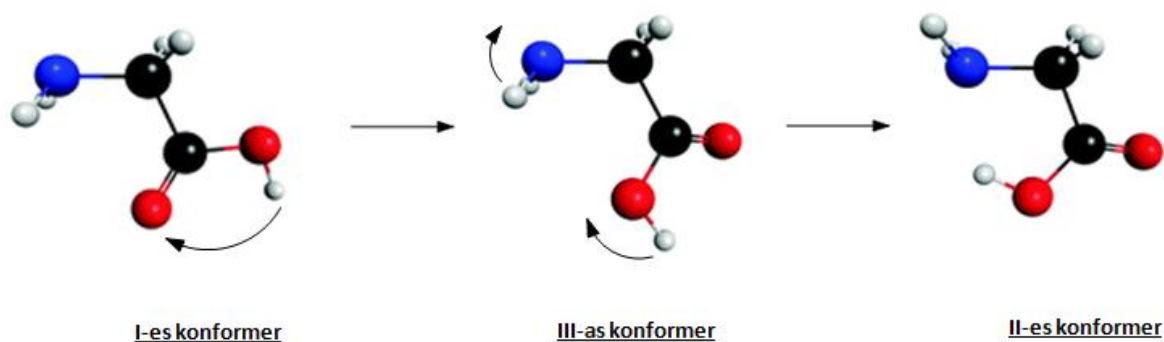
10.1. A fotokémiai bomlás kinetikájának kiértékelési módja

A végbemenő folyamatok leírását elsőrendű kinetikával közelítettem. A reakciósebességi állandók meghatározásához az OPTIMA mechanizmusoptimaló programot használtam, amely működésének háttérét az 5. fejezetben részleteztem.

Annak céljából, hogy ne kelljen túl sok paramétert meghatározni, a fotokémiai bomlás kinetikájának vizsgálata során több elhanyagolással és közelítéssel éltem. A legdurvább közelítés az volt, hogy feltételeztem, hogy a három konformer UV-abszorbanciája azonos a 225 nm-es besugárzás során. Az abszorpció és az emisszió a kémiai átalakulásokhoz képest gyorsabb időskálán megy végbe, így az alapállapotú és a gerjesztett állapotú specieszek arányát konformerenként egy-egy egyensúlyi állandóval lehet jellemezni. (Az UV-abszorbancia értékek konformerenkénti meghatározása azért nehéz feladat, mert a konformerek moláris elnyelése kicsi, a kísérletekben ezért a mátrix szórása jelentős az abszorpcióhoz viszonyítva). Első közelítésként tehát a gerjesztett állapotú konformerek relatív koncentrációját az alapállapotú konformerek relatív koncentrációjával írjuk le, azaz a gerjesztéseket (illetve az egyensúlyi állandókat) beolvasztjuk a többi folyamatba. Ehhez először az

alapállapotú konformerek relatív koncentrációját kellett a fotolízis idejének függvényében meghatároznom.

Az egyes konformerek egymásba alakulása kétirányú, ami konformerenként két elemi reakciót, tehát összesen hat reakciót jelent. A fotokémiai bomlások természetesen egyirányúak, tehát további három elemi reakcióval kell számolnunk. A célom az volt, hogy a kilenc elemi folyamat reakciósebességi állandóját megkapjam. A kétféle bomlási útra egy eredő sebességi állandót határozok meg a számítások során. (Mivel a dekarboxileződés jóval gyorsabb, így ez jó közelítéssel tekinthető a dekarboxileződés sebességi állandójának is.) Annak céljából, hogy az optimált mechanizmus kémiaiilag pontosabb legyen, az I-es és a II-es konformer egymásba való alakulását a többi folyamathoz képest csak korlátozottan vettem figyelembe. Ha ezt nem tettem volna meg, ugyan az optimált mechanizmus görbéi kisebb hibával illeszkedtek volna a mért pontokra a 10.2. és a 10.3. ábrán látható 3–3 grafikon esetén, de az illesztett görbék íve nem tükrözte volna a mért grafikonok pontjainak menetét, tehát kémiai szempontból valószínűleg sebességi állandókat kaptunk volna. Az egyszerűsítést azért lehet megtenni, mert az $I \leftrightarrow II$ átalakulás több torziós koordinátát érint, ezért kisebb valószínűséggel játszódik le egy lépésben. A 10.1.1. ábrán látszik, hogy az I-es konformer sokkal valószínűbben alakul a III-as konformerén keresztül a II-es konformerbe, mint közvetlenül. Ez elmondható a II-es konformer I-es konformerbe való alakulásáról is, tehát a többi folyamathoz képest a két konformer közvetlenül csak korlátozottan alakul át egymásba.



10.1.1. ábra. A konformer-átalakulások szemléltetése

A korábban említett kilenc sebességi állandó meghatározása céljából a konformerek relatív koncentrációját követtem a fotolízis idejének függvényében. Emellett ahhoz, hogy a mechanizmus optimalítása megfelelő helyről induljon, a meghatározni kívánt kilenc sebességi állandót meg kellett becsülni. Ezt az I-es konformer és a II-es konformer fotokémiai bomlásához tartozó sebességi állandók becslése alapján tettem, és az összes többi reakció sebességi állandóját a két érték alapján becsültem.

10.2. A konformerek relatív koncentrációjának meghatározása

A konformerek arányának változtatásakor felvett spektrumok közül azt a hármat választottam ki, amelyen az I-es konformerben dús minta (leválasztott minta), amelyen a III-as konformer mennyisége maximális az átalakítások során, valamint azt, amelyen a II-es konformerben dús minta spektruma látható. A három konformer IR-spektrumainak korábban közölt asszignációjával^[28] való összevetéssel az egyes konformerekhez tartozó, jól elkülönülő sávokat kerestem meg, majd integrálással meghatároztam ezek területét. A területértékeket elosztottam a területekhez tartozó számított intenzitással^[28], így megkaptam az egyes sávok normált intenzitását. Elvileg már a normált intenzitások is arányosak az anyagmennyiséggel, így ezeket is lehetne a relatív koncentráció meghatározásához használni. A számított intenzitások azonban meglehetősen bizonytalanok, így megbízhatóbb becslést kapunk a relatív arányokra, ha az azonos konformerekhez tartozó sávok normált intenzitását átlagoljuk (N). Tovább pontosíthatjuk a módszert, ha a normált intenzitások átlagait ellátjuk egy kísérletileg meghatározott korrekciós faktorról (f), és felírjuk a következő egyenletrendszer:

$$N_{1-I} \cdot f_I + N_{1-II} \cdot f_{II} + N_{1-III} \cdot f_{III} = N_{3-I} \cdot f_I + N_{3-II} \cdot f_{II} + N_{3-III} \cdot f_{III} = N_{2-I} \cdot f_I + N_{2-II} \cdot f_{II} + N_{2-III} \cdot f_{III} \quad (10.2.1.)$$

A 10.2.1. egyenletrendszerben N_{1-I} az I-es konformer normált intenzitásainak átlaga az I-es konformerben dús mintában, N_{1-II} a II-es konformer normált intenzitásainak átlaga az I-es konformerben dús mintában, N_{2-I} az I-es konformer normált intenzitásainak átlaga a II-es konformerben dús mintában stb, f_I , f_{II} , és f_{III} pedig a konformerekre jellemző korrekciós faktorok. A 10.2.1. egyenletrendszert azért írhattuk fel, mert a konformerek arányainak változtatásai során a glicin összes mennyisége állandó.

Az I-es és a II-es konformerben dús minták esetén számított adatokat a 10.2.1. táblázat tartalmazza:

10.2.1. táblázat. A konformerekre vonatkozó adatok az I-es és a II-es konformerben dús minták esetén

f_I	f_{II}	f_{III}	N_{1-I}	N_{1-II}	N_{1-III}	N_{2-I}	N_{2-II}	N_{2-III}
0,9138	0,8728	1	0,2137	0,0060	0,0017	0,0088	0,0193	0,0016

Tehát az I-es konformer relatív koncentrációja az I-es konformerben dús mintában:

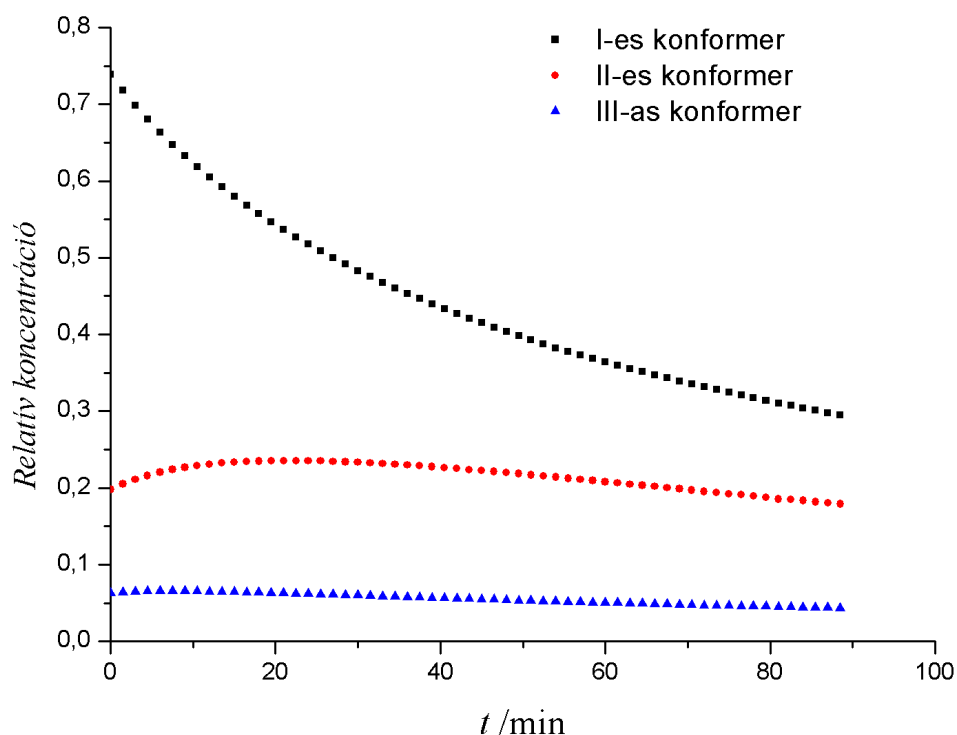
$$C_{rel\ 1-I} = \frac{N_{1-I} \cdot f_I}{N_{1-I} \cdot f_I + N_{1-II} \cdot f_{II} + N_{1-III} \cdot f_{III}} \quad (10.2.2.)$$

A 10.2.2. egyenlethez hasonlóan mindhárom konformer kiindulási relatív koncentrációját meghatároztam az I-es konformerben dús és a II-es konformerben dús mintában is. Az eredményeket a 10.2.2. táblázat tartalmazza.

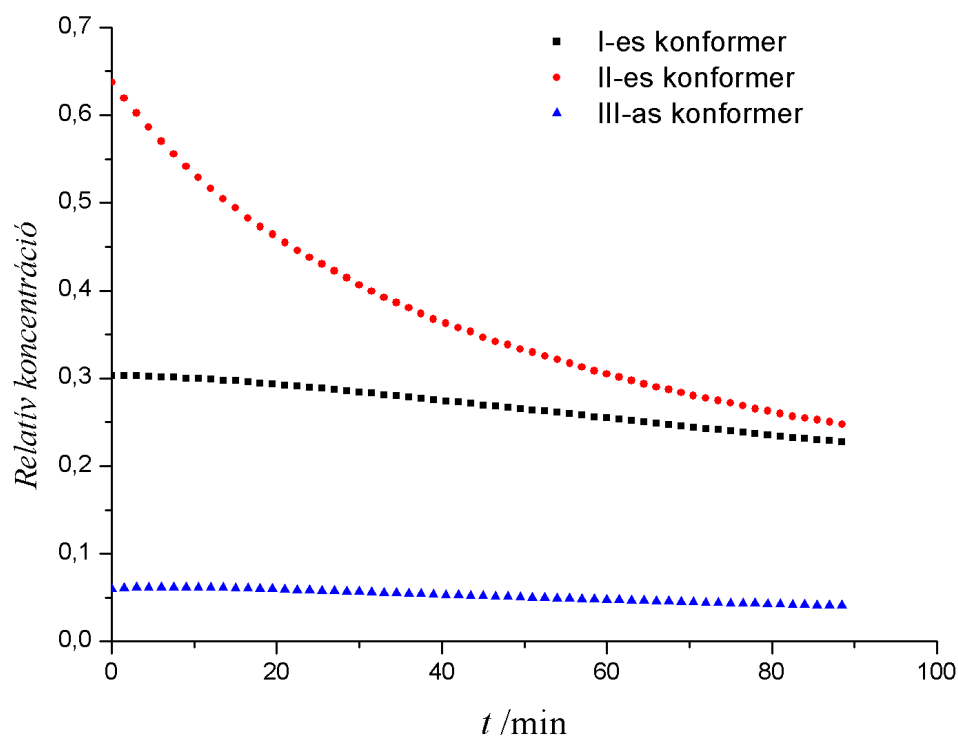
10.2.2. táblázat. A konformerek kiindulási relatív koncentrációja az I-es és a II-es konformerben dús mintában

	I-es konformer	II-es konformer	III-as konformer
I-es konformerben dús minta	0,74	0,20	0,06
II-es konformerben dús minta	0,30	0,64	0,06

Ezt követően a 10.2. és a 10.3. ábrán látható grafikonok y-tengelyén látható sávterület-értékeket átskáláztam relatív koncentráció értékekké. A konformerek görbéinek pontjai az előbb meghatározott relatív koncentráció értékekből indulnak ki. Az átskálázott grafikonok a 10.2.1. és 10.2.2. ábrán láthatóak.



10.2.1. ábra. Az I-es konformerben dús minta fotolízise relatív koncentrációkkal



10.2.2. ábra. A II-es konformerben dús minta fotolízise relatív koncentrációkkal

A 10.2.1. és 10.2.2. ábrákon feltüntetett grafikonok esetén már ránézésre is látszanak a konformer-átalakulásokra utaló jelek. Ha csak a fotokémiai bomlás játszana szerepet, akkor a grafikonok pontjainak menete mindegyik konformer esetén közel exponenciális lecsengést követne. Ezzel szemben a két minta fotolízise esetén a kisebb mennyiségben megtalálható konformerek mennyiségének változása meglehetősen eltér az exponenciális lecsengéstől.

10.3. Az I-es és a II-es konformer fotokémiai bomlását jellemző sebességi állandók becslése

A következőkben az I-es és a II-es konformer fotokémiai bomlását jellemző sebességi állandók alapján fogom megbecsülni az összes általam meghatározni kívánt folyamatok reakciósebességi állandóit. A kapott eredmények segítségével az OPTIMA program nagyobb valószínűséggel és gyorsabban fogja megtalálni a konformerek összes reakcióját leíró helyes modellt. A becslés céljából a szén-dioxid antiszimmetrikus nyújtási rezgéséhez tartozó sáv (2354 cm^{-1} és 2331 cm^{-1} között) területváltozását vizsgáltam az I-es konformerben dús és a II-es konformerben dús minta fotolízise során felvett IR-spektrumokban (10.3.1. ábra). Ahogy a 9.1. alfejezetben tárgyaltam, a szén-dioxid képződése a fő bomlási út, az amino-ketén

képződése ehhez képest elhanyagolható. Ennek ellenére a módszer két okból is csak egy nagyságrendi becslést ad a lejátszódó folyamatokra. Egyrészt, a két mérés esetén a szén-dioxid keletkezését teljes mértékben a nagyobb mennyiségben megtalálható konformer fotokémiai bomlásához rendelem hozzá. Másrészt azért, mert azt sem veszem figyelembe, hogy a különböző szerkezetű konformerek más-más alakú üregeket alakítanak ki a mátrixban, így a szén-dioxid a különböző konformerekből keletkezve különböző alakú üregekbe fagyhat be, ami kismértékben eltérő moláris IR-abszorbananciát eredményez.

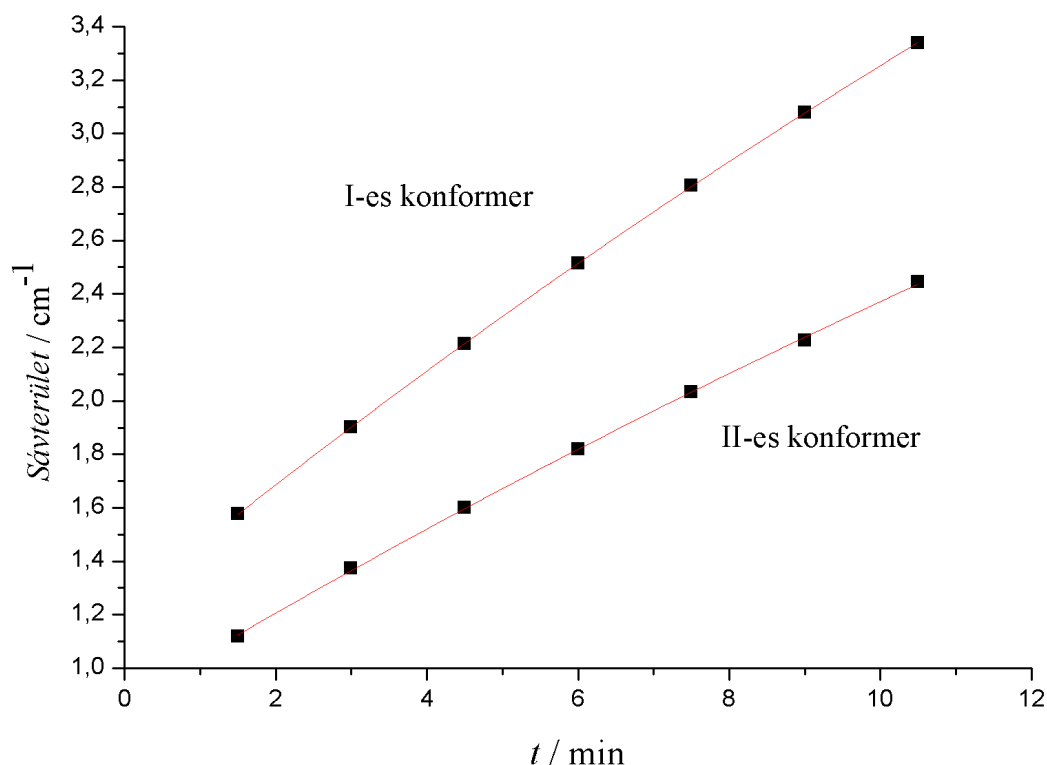
A vizsgálat során a fotolízis első 10,5 percét vettem figyelembe, ugyanis a konformerek kvázi-egyensúlya ekkor még nem állt be. Ha a kvázi-egyensúly beállt volna, a fotolízis során a konformerek aránya változatlan maradna, ekkor a fotolízis termékének vizsgálata alapján nem tudnánk különbséget tenni a konformerek fotokémiai bomlási sebességében.

Ha a glicin bomlását exponenciális csökkenéssel közelítettem, a CO_2 keletkezését a következő függvénnyel írhatom le:

$$A = A_{\infty} \cdot (1 - \exp(-kt)) + A_0 \quad (10.3.1.)$$

Az 10.3.1. egyenletben szereplő A_0 -t, k - t és A_{∞} -t illesztett paraméterként kaptam, ahol k a fotokémiai bomlás sebességi állandója, A_0 a (a vákuumrendszer tökéletlensége miatt a leválasztás során a levegőből bejutott) CO_2 kiindulási abszorbananciája, A_{∞} a végtelen ideig tartó besugárzás esetén a fotolízisből keletkező CO_2 abszorbananciája. A paraméterbecslés alapján a fotokémiai bomlás becsült sebességi állandója a két konformer esetén:

$k_I = 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ és $k_{II} = 4,34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Mivel a konformer-átalakulások reakciósebességi állandóinak, illetve a III-as konformer fotokémiai bomlására jellemző reakciósebességi állandó nagyságrendje sem tér el lényegesen k_I (és k_{II}) nagyságrendjétől, ezért a paraméterek optimalizációját $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ értékről indíthattuk a meghatározni kívánt reakciósebességi állandók esetén. Ahogy korábban is említettem, az I-es és II-es konformer egymásba való alakulása többi folyamathoz képest jóval kisebb mértékben megy végbe. Ezt úgy kezeltem, hogy erre a két konformer egymásba való alakulását leíró két elemi reakcióra vonatkozó sebességi állandókat két nagyságrenddel kisebbnek becsültem, mint a többi reakciósebességi állandót, tehát értéküket $k = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ -nek állítottam be az optimálás indításakor.

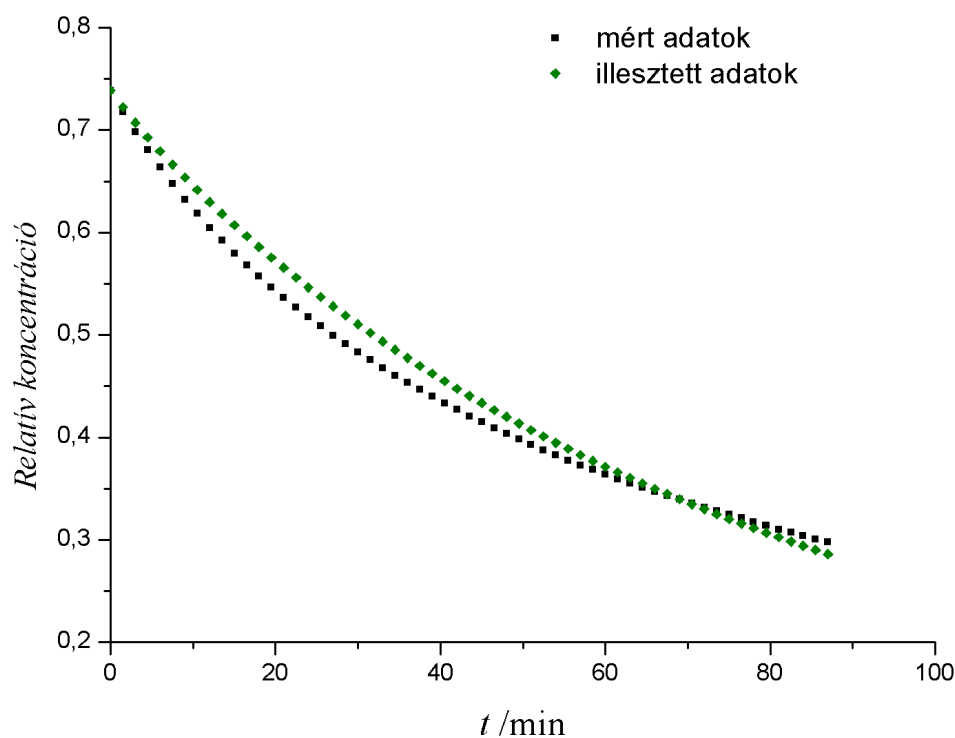


10.3.1. ábra. A CO₂ antiszimmetrikus rezgési sávjának vizsgálata

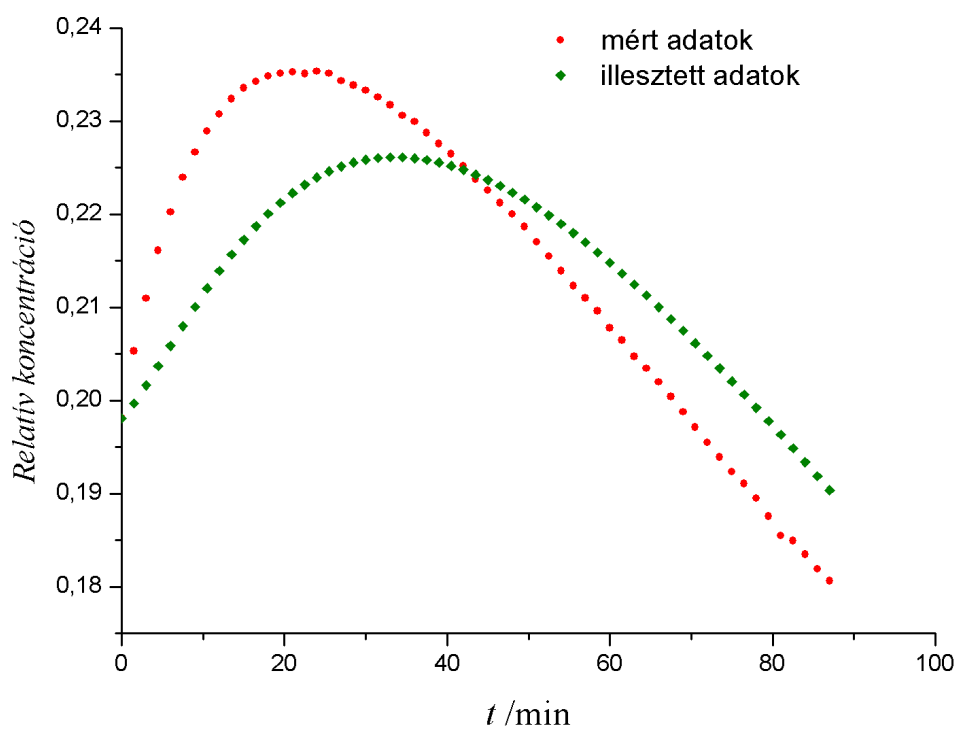
Egy azonos körülmények között leválasztott I-es konformerben dús, és egy II-es konformerben dús minta fotolízisét korábban is elvégeztem, szintén 225 nm-es besugárzást alkalmazva. A korábbi kísérletek alkalmával a lézerforrás teljesítménye nagyobb volt ($\sim 2,4$ mW), mint a jelenleg tárgyalt kísérletek során (~ 1 mW). Emellett a korábbi vizsgálatoknál a jelenlegihez képest 4,7%-kal vastagabb mátrixot fagyasztottam ki. A korábbi kísérletek során ugyanezzel a módszerrel megbecsültem k_I és k_{II} értékét, amelyek $k_I = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek és $k_{II} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ -nek adódtak. Ez több mint 3-szor akkora, mint a jelenleg tárgyalt kísérletek során kapott értékek. Ez nem meglepő, hiszen sebességi állandók értéke ezen vizsgálati módszer esetén függ a lézerforrás teljesítményétől is és kisebb mértékben a mátrix vastagságától is. Kísérleteinkben azonban azt szeretnénk volna felderíteni, hogy az egyes konformerek bomlási sebessége különbözik-e. A két konformer becsült fotokémiai bomlását leíró sebességi állandókról viszont megállapítható, hogy azok jól reprodukálhatóan (közel 10%-os eltéréssel) egy nagyságrendbe esnek. Ez a megállapítás független a lézerteljesítménytől és a mátrix vastagságától.

10.4. Az OPTIMA program felhasználásával kapott fotokémiai bomlási mechanizmus

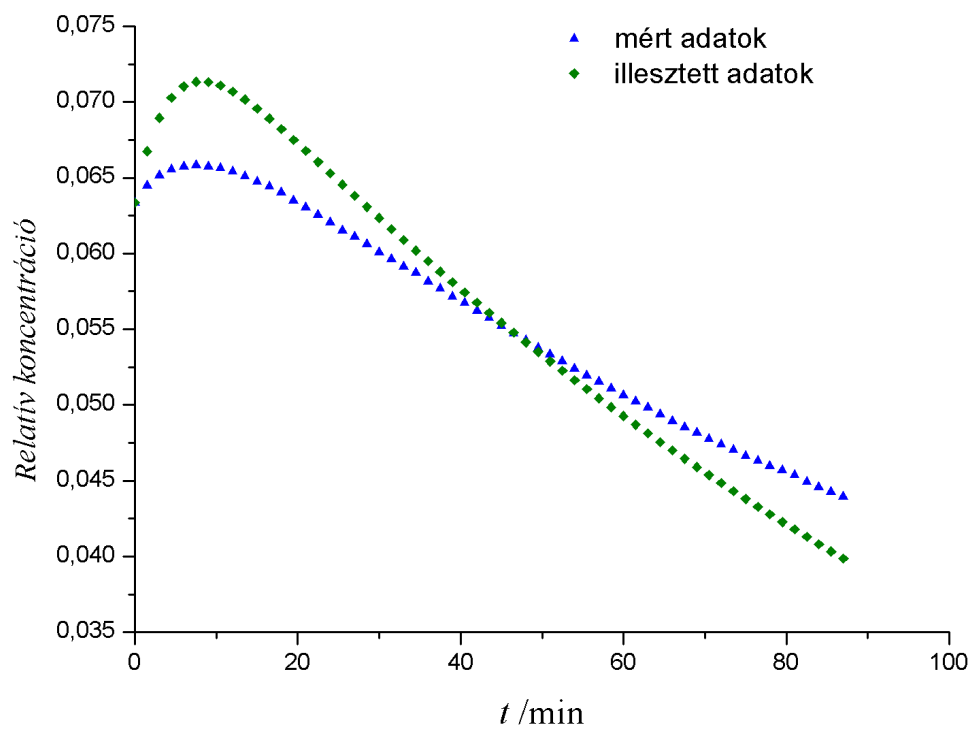
Összegzésképp, az OPTIMA programba beadott két adatsor a konformerek relatív koncentrációját tartalmazta a fotolízis idejének függvényében, egy I-es konformerben dús és egy II-es konformerben dús minta esetén. A 10.1. ábrán látható folyamatok közül a gerjesztési folyamatokat elhanyagoltam, és az I-es és II-es konformer egymásba való átalakulását is korlátozottan vettem figyelembe a többi folyamathoz képest. A többi hét folyamat reakciósebességi állandóját a 10.3. alfejezetben leírtak alapján (~ 1 mW-os lézerteljesítmény mellett) $k = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ -nek, az I-es és II-es konformer egymásba való alakulását jellemző reakciósebességi állandókat pedig $k = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ -nek becsültem, tehát az optimálás folyamatát ezekről az értékekről indítottam. Az OPTIMA program által illesztett görbék, illetve a mért grafikonok pontjai a 10.4.1. ábrától a 10.4.6. ábráig láthatóak.



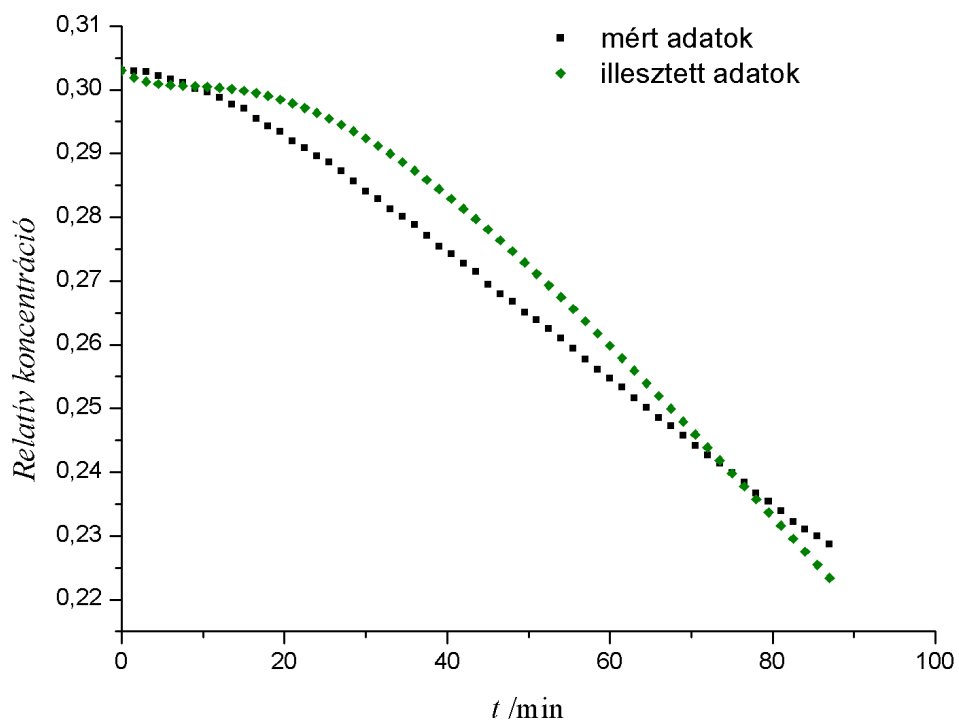
10.4.1. ábra. Az I-es konformer relatív koncentrációjának változása az I-es konformerben dús minta fotolízise esetén



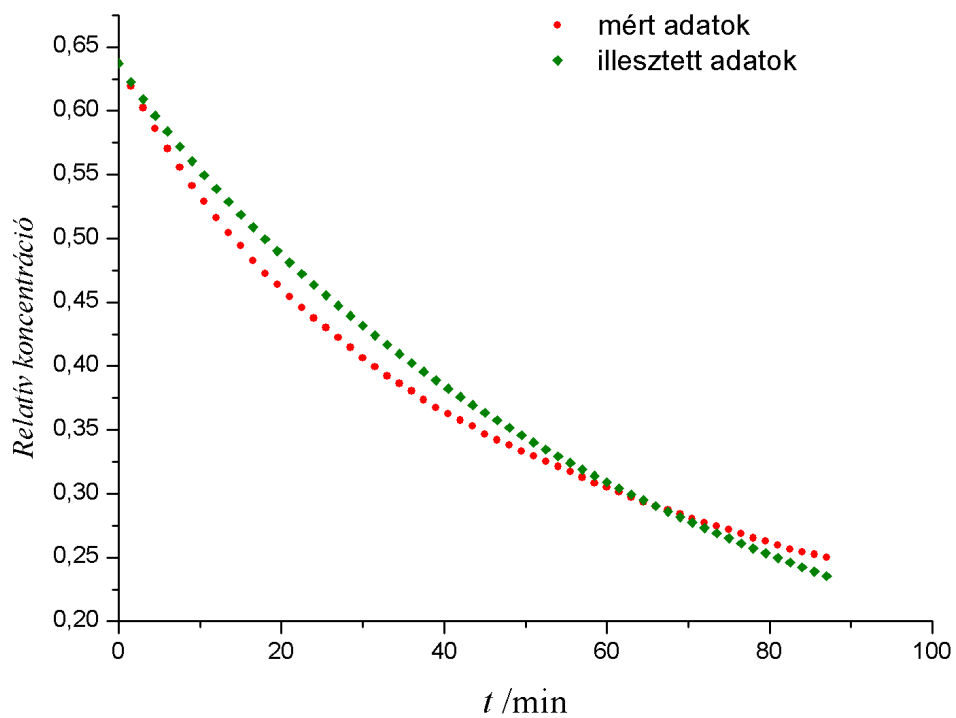
10.4.2. ábra. A II-es konformer relatív koncentrációjának változása az I-es konformerben dús minta fotolízise esetén



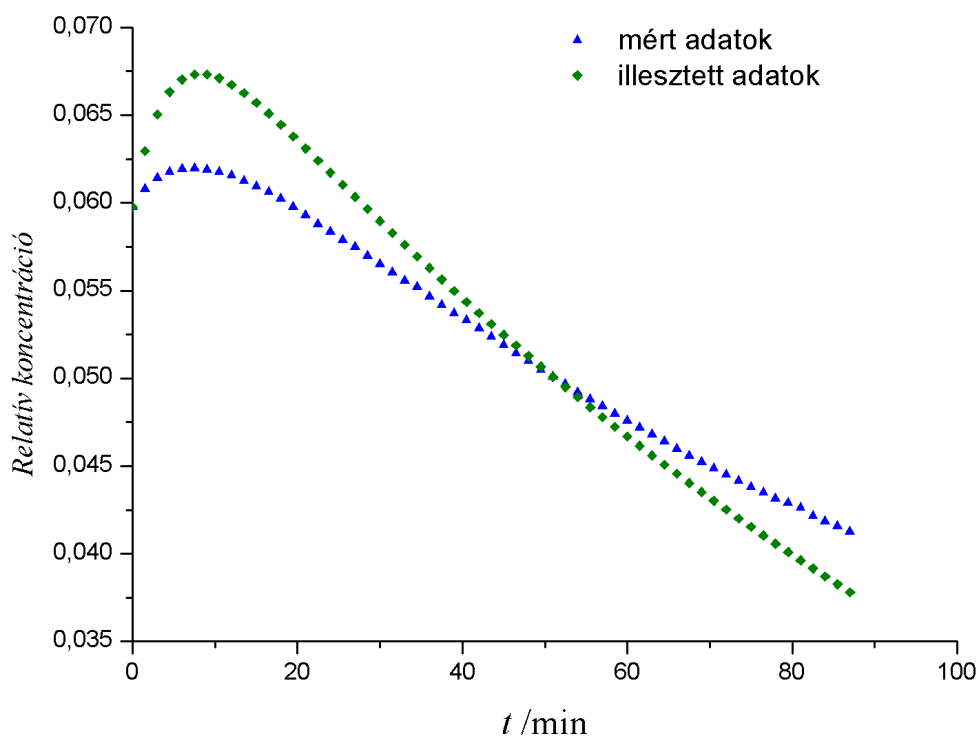
10.4.3. ábra. A III-as konformer relatív koncentrációjának változása az I-es konformerben dús minta fotolízise esetén



10.4.4. ábra. Az I-es konformer relatív koncentrációjának változása a II-es konformerben dús minta fotolízise esetén



10.4.5. ábra. A II-es konformer relatív koncentrációjának változása a II-es konformerben dús minta fotolízise esetén



10.4.6. ábra. A III-as konformer relatív koncentrációjának változása a II-es konformerben dús minta fotolízise esetén

Az optimált mechanizmus alapján kapott sebességi állandó értékeket (k) a hozzájuk tartozó hibával (σ_k) a 10.4.1. táblázat tartalmazza.

10.4.1. táblázat. Az optimált mechanizmus során kapott reakciósebességi állandók (k) a hozzájuk tartozó hibával (σ_k)

Folyamatok	k/s^{-1}	σ_k / s^{-1}
I $\rightarrow$ II	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$5,09 \cdot 10^{-4}$
II $\rightarrow$ I	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$
I $\rightarrow$ III	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-4}$
III $\rightarrow$ I	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
II $\rightarrow$ III	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
III $\rightarrow$ II	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$5,86 \cdot 10^{-3}$
I $\rightarrow$ bomlástermék	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
II $\rightarrow$ bomlástermék	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$
III $\rightarrow$ bomlástermék	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$

A 10.4.1. táblázat első hat (adatokat feltüntető) sorában a konformer-átalakulásokra, az utolsó három sorában a fotokémiai bomlásokra vonatkozó adatok láthatóak. Megállapítható, hogy az I-es és II-es konformer egymásba való alakulása korlátozott a többi folyamathoz képest, ezért a sebességi állandójuk is nehezen becsülhető, mert a konformerek relatív koncentrációnak változásához csak kismértékben járulnak hozzá. A reakciósebességi állandók alapján a többi az I-es és a II-es konformer III-as konformerbe való alakulásuk az I-es és a II-es konformer fotokémiai bomlásával közel azonos sebességű folyamat. A III-as konformer továbbalakulása I-es, illetve II-es konformerré ezekhez a folyamatokhoz képest gyorsabb folyamat. A konformer-átalakulásokat jellemző sebességi állandók az alkalmazott modellel nem határozható meg pontosan. Az I-es és a II-es konformer közel azonos sebességgel bomlik (az illesztések alapján a II-es kicsit gyorsabban), és a fotokémiai bomlásuk sebességi állandója elég pontosan meghatározható. A III-as konformer fotokémiai bomlása ezzel szemben lassabb.

A kapott eredmények jól magyarázzák a konformerek relatív koncentrációinak változását az eltérő konformerarányú minták fotolízise során. Az I-es konformerben dús minta fotolízise esetén az I-es konformer nemcsak fotokémiai bomlást szenved, hanem ezzel a folyamattal azonos időskálán a III-as konformerbe alakul, ami ehhez a folyamathoz képest pillanatszerűen átalakul a II-es konformerbe. A II-es konformerben dús minta fotolízise esetén a II-es konformer nemcsak fotokémiai bomlást szenved, hanem ezzel a folyamattal azonos időskálán a III-as konformerbe alakul, ami ehhez a folyamathoz képest pillanatszerűen átalakul az I-es konformerbe. Összefoglalva, a kisebb mennyiségben megtalálható konformerek mennyiségének változásai azért térnek el az exponenciális lecsengéstől, mert a konformer-átalakulások sebessége összemérhető a fotokémiai bomlási folyamatok sebességével.

Az eredmények pontatlanságának két fő oka volt. Az egyik a relatív koncentrációk meghatározásának bizonytalansága. A másik, hogy a konformerekre azonos sebességű abszorpciós és emissziós folyamatokat feltételeztünk. Az eredmények pontosságán egyrészt úgy javíthatunk, hogy egy III-as konformerben dús minta fotolízisét is elvégezzük (szintén 225 nm-es UV-sugárzás és ugyanekkora lézerteljesítmény mellett), és a mérés során kapott újabb adatsorokat szintén felhasználjuk a kinetikai paraméterek illesztése során. Emellett a fotokémiai bomlást leíró modellünket is javíthatjuk, ezért a jövőben a gerjesztési folyamatokat is figyelembe vevő modellt fogjuk optimalizálni. Erre a jelenleg tárgyalt optimalizációs eljárás során is kísérletet tettünk, de nem állt rendelkezésre elegendő mérési adat ahhoz, hogy további paramétereket is illesszünk. A gerjesztési folyamatok figyelembe vételére jó megoldás lehet, ha a tárgyalt kísérleteket többféle teljesítményen és többféle hullámhosszon való besugárzással is elvégezzük. A gerjesztések sebessége függ az

alkalmazott sugárzás hullámhosszától, mert az egyes konformerek UV-abszorpciójának aránya különböző hullámhosszakon különböző. Tehát az alapállapotú és a gerjesztett állapotú konformerek arányát jellemző egyensúlyi állandó nagyságát, illetve a három gerjesztési folyamatot jellemző egyensúlyi állandók arányát is befolyásolja az alkalmazott besugárzás hullámhossza. Ezzel szemben a többi folyamat sebességi állandója független a sugárzás hullámhosszától, így a gerjesztési folyamatok reakciósebességi állandói több kísérlet alapján meghatározhatóak lennének. Az értékek kiszámításához további segítséget nyújt, ha a lézer teljesítményét is változtatjuk, ami a gerjesztési folyamatokat jellemző egyensúlyi állandók arányát nem, csak az egyensúlyi állandók nagyságát változtatja meg.

11. Összefoglalás

A glicin az élet szempontjából igen fontos vegyületcsoport, az aminosavak legegyszerűbb képviselője. Ennek köszönhetően intenzíven kutatják azt, hogy milyen földönkívüli körülmények között található meg a glicin, valamint azt hogy hol, hogyan keletkezhet. Bizonyos csillagközi objektumokban, például meteoritokban már detektáltak aminosavakat. Ennek ellenére csillagközi felhőkben még mindig nem sikerült meggyőző bizonyítékot találni a jelenlétükre. Ezért a méréseim célja az volt, hogy a glicin fotokémiai stabilitását a csillagközi felhőkben uralkodó paraméterekhez hasonló körülmények között vizsgáljam.

Ennek megvalósítására a mátrixizolációs technika megfelelő módszernek mutatkozott, amellyel alacsony hőmérsékletet, erős intermolekuláris kölcsönhatásoktól mentes és reakcióktól védett környezetet lehet biztosítani. A világűrben a részecskéket különféle sugárzások érik. Az UV-sugárzás hatásának modellezésére a leválasztott mintákat többféle hullámhosszú (213,5–235 nm) monokromatikus UV-fénnyel sugároztam be. Az általam alkalmazott hullámhosszú besugárzásokkal a glicin UV-fotolízisét eddig nem tanulmányozták.

Céljaim egyike az volt, hogy összefüggést találjak az alkalmazott sugárzás hullámhossza és a glicin fotokémiai stabilitása között. Három különböző hullámhosszon elvégzett besugárzás esetén a fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfokra is közelítő számítást tettem. Korábbi mérések alapján a glicin fotokémiai bomlásának kétféle útját (dekarboxileződés, illetve amino-ketén képződése) kívántam igazolni. A bomlási termékeket IR-spektrumuk alapján azonosítottam, az egyértelműbb azonosításhoz a glicin mellett egy deuterált származék (N,N,O-glicin-d₃) fotolízisét is elvégeztem. Végül a glicin fotolízise során végbemenő folyamatokat az OPTIMA nevű mechanizmusoptimaló szoftver segítségével vizsgáltam.

A mérések eredményei szerint, az általam vizsgált spektrumtartományban megállapítható, hogy minél kisebb a besugárzó fény hullámhossza, annál kisebb a glicin élettartama, tehát a fotokémiai stabilitása. Ezt a megállapítást a fotokémiai bomlásra vonatkozó kvantumhatásfok-értékek is megerősítették. A kiszámított kvantumhatásfok-értékek segítségével megbecsülhető, hogy a világűrben keletkező glicin élettartamát az UV-sugárzás általam vizsgált komponensei milyen mértékben csökkentik.

A bomlási utak fő termékeit az összes hullámhosszon való besugárzás esetén azonosítani tudtam. Az amino-ketén és a fotolízis hatására keletkező víz mennyisége csak kisebb hullámhosszak esetén válik jelentőssé, 235 nm-es besugárzást alkalmazva a keletkezésük még kismértékű a dekarboxileződéshez képest. A deuterált glicin (N,N,O-glicin-d₃) bomláster-

mékeihez tartozó sávokat is azonosítottam. Ezek a sávok jól elkülönültek a deuterálatlan származék bomlástermékeihez tartozó sávoktól.

Az UV-besugárzás hatására a glicin konformerei gerjesztődnek, majd nemcsak fotokémiai bomlást szenvednek, hanem egymásba is alakulnak. A glicin fotokémiai bomlási mechanizmusának optimálása során a – mérési körülményeink között stabil – három konformer fotokémiai bomlására, illetve a konformerek egymásba való alakulására jellemző sebességi állandókat kívántam meghatározni. Az alkalmazott modellünkben a konformerek eltérő UV-abszorpcióját elhanyagoltam, tehát a gerjesztési folyamatokat beolvasztottam a többi folyamatba. Az OPTIMA szoftver segítségével kapott eredmények szerint a konformer-átalakulások sebessége összemérhető a fotokémiai bomlási reakciók sebességével, ennek segítségével magyarázni tudtam a konformerek relatív koncentrációjának változását. Az eredmények pontosítása végett a jövőben egy olyan modellel leírt mechanizmust fogok optimalni, amely külön figyelembe veszi a gerjesztési folyamatokat is. Ennek céljából a minták besugárzását többféle hullámhosszon, többféle lézerteljesítmény mellett fogom elvégezni.

12. Summary

Glycine is the simplest member of the amino acids, which are the basis of all life processes. Therefore its presence and formation pathways under extraterrestrial circumstances are in the center of interest of astrochemistry. Amino acids have already been observed in particular interstellar environments, for example in meteorites. On the contrary, their presence in interstellar clouds has not yet been proved. Hence, the purpose of my experiments was to investigate the photostability of glycine under similar circumstances, which can be found in an interstellar cloud.

To put it through, matrix isolation spectroscopy seemed to be an appropriate method. This method offers low temperature, strong interaction- and reaction-free conditions. In space the molecular species are subjects of different radiations. In order to study the effect of UV-rays, I irradiated the deposited samples by using monochromatic UV-light at larger wavelengths than previous researches did.

One of my aims was to study the photostability of glycine against UV-radiations with different wavelengths. For this purpose I estimated the quantum yield at three different wavelengths. On the basis of previous studies, there are two possible pathways for decomposition: decarboxylation and formation of amino ketene. My intention was to validate these reactions by the identification of the products using IR spectroscopy. Furthermore, to support these results, I identified the products of the photodecomposition in the case of deuterated glycine (N,N,O-glycine-d₃) too. My final aim was to examine the mechanism of the reactions in details. In order to do this, i.e., to fit rate coefficients and to settle quantitative conclusions, a software called OPTIMA was used.

My results showed that in the applied range of UV-radiation by shortening the wavelength of the incident UV-light, the photostability of glycine decreases. This statement was verified by evaluating the quantum yields of the photodecomposition reactions. By using the calculated quantum yields, it is possible to estimate the effect of the applied UV-components on the half-life of glycine under different astrophysical conditions.

I managed to identify all the main photoproducts at all applied wavelengths. However, the detected quantity of amino ketene and water (produced by photodecomposition) were significant only at smaller wavelengths. In contrary, their formation at 235 nm was negligible compared to decarboxylation. The identification of the photoproducts of deuterated glycine (N,N,O-glycine-d₃) was successful as well. The bands of these photoproducts were unambiguously visible, which can be used for exploring the detailed mechanism of the decomposition in further researches.

The UV-irradiation triggers various processes. First, the conformers of glycine get into excited state. After that the conformers not only decompose, but they are also converting into each other. In the course of optimizing the mechanism of the reactions, my goal was to determine the rate coefficients of the photodecompositions and transformations in case all of the three stable conformers. In the applied model, I neglected that the conformers have different UV-absorptions, therefore I merged the excitation reactions into the other reactions. The rate coefficients were determined by using a software called OPTIMA. The results showed that the speed of the conformer-transformations is similar to the speed of the photodecompositions. This observation explained the changing of the conformers' relative concentrations. My intention is to get more precise results. For this purpose, in the future I will examine the model by taking account the excitation reactions as well. With this object, I am planning to irradiate the samples using UV-light at various wavelengths and using various photon fluxes.

13. Mellékletek

A 2. fejezetben tárgyalt kísérletek mérési körülményei a 13.1. táblázatban láthatóak. A második oszlopban a tárgyalt kísérletben alkalmazott sugárzásra jellemző paraméterek láthatóak. UV-fény esetén a sugárzás hullámhosszát, γ -sugárzás esetén a sugárzás dózist, Röntgen-sugárzás és proton-sugárzás esetén a sugárzás energiáját tüntettem fel. A harmadik oszlop az alkalmazott sugárforrásokat tartalmazza, néhány helyen a kibocsátott sugárzás fluxusát is feltüntettem. A hatodik oszlopban vizes oldatok esetén az oldat koncentrációja, mátrixizolációs technika alkalmazásakor a hígítási arány látható. A kifagyasztott minták esetén néhány helyen a minták vastagságát tüntettem fel.

13.1. táblázat. A 2. fejezetben tárgyalt kísérletek körülményei.

Mérés alfejezete	λ , D , E	Sugárforrás	T / K	p	c	Mátrix, közeg
2.1.1. ^[6]	193 nm (20 ns-os impulzusok)	ArF*	296	1 atm	~ mM	H ₂ O
2.1.1. ^[7]	248 nm (20 ns-os impulzusok)	KrF*	296	1 atm	~ mM $c_{\text{terc-butanol}} = 0,1 \text{ M}$	H ₂ O
2.1.1. ^[7]	308 nm	XeCl*	296	1 atm	~ mM	H ₂ O
2.1.1. ^[7] : γ -sugárzás	2,2 Gy s ⁻¹	⁶⁰ Co izotóp	296	1 atm	~ mM	H ₂ O
2.1.2. ^[8]	(120–160) nm	H ₂ -lámpa, $\Phi = 10^{15}$ foton·cm ⁻² s ⁻¹	15	10 ⁻⁶ Pa	1:300	Ar
2.1.2. ^[5]	(110–185) nm	H ₂ -lámpa	12	10 ⁻⁵ Pa	1:300 (Ar), 1:10, 1:10 $d_{\text{minta}} = \sim \mu\text{m}$	Ar, N ₂ , H ₂ O
2.1.3. ^[10]	(130–335) nm	H ₂ -lámpa, $\Phi = 2 \cdot 10^{14}$ foton·cm ⁻² s ⁻¹	100	10 ⁻⁵ Pa	10 ⁻⁴ M $d_{\text{minta}} = \sim \text{mm}$	H ₂ O

2.1.3. ^[11]	147 nm, 206 nm, 254 nm	Xe-lámpa, I ₂ -lámpa, Hg-lámpa	18	10 ⁻⁷ Pa	1:10000, $d_{\text{minta}} = \sim \mu\text{m}$	Ar
2.1.4. ^[12]	(190–325) nm	deutérium lámpa, $\Phi=1,2 \cdot 10^{14}$ foton·cm ⁻² s ⁻¹	210, 298	10 ⁻⁵ Pa, 700 Pa	tiszta Gly-kristály, $d_{\text{minta}} = 300 \text{ nm}$	CO ₂
2.1.4. ^[13]	(190–400) nm	deutérium lámpa	218	600 Pa	tiszta Gly-kristály, $d_{\text{minta}} = 300 \text{ nm}$	-
2.2.1. ^[15]	150 eV	szinkrotron	296 K* 500 K**	10 ⁻⁶ Pa	tiszta Gly-kristály és szublimátum	-
2.2.1. ^[16]	290 eV, 400 eV	szinkrotron	n.a.	10 ⁻⁶ Pa	tiszta Gly-kristály	-
2.2.1. ^[17]	(110–185) nm	H ₂ -lámpa, $\Phi=10^3$ foton·cm ⁻² s ⁻¹	12	nagy- vákuum	1:1500	Ar
2.2.1. ^[18]	535 eV	szinkrotron	30	10 ⁻⁸ Pa	15 mol%	H ₂ O
2.3.1. ^[19]	1 MeV	PUC Van de Graaff gyorsítója	296	10 ⁻⁶ Pa	tiszta Gly-kristály	-
2.3.1. ^[20]	(120–180) nm	H ₂ -lámpa	300	10 ⁻⁴ Pa	tiszta Gly-kristály	-
2.3.1. ^[21]	(120–180) nm	H ₂ -lámpa	300	10 ⁻² Pa	tiszta Gly-kristály	-
2.3.1. ^[22]	122 nm	H ₂ /He-lámpa	298	70 Pa	tiszta Gly-kristály	-
2.3.1. ^[23]	0,8 MeV	Van de Graaff gyorsító	15, 140	10 ⁻⁵ Pa	1:8,7	H ₂ O

* szilárdfázisú glicin fotolízise esetén

** szublimált állapotú glicin fotolízise esetén

Hivatkozások

- [1] Swings, P., Rosenfeld, N., *ApJ*, 86, 483–486 (1937)
- [2] Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnamperna, C., Kaplan, I.R., Moore C., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 69, 809–811 (1972)
- [3] Elsila, J., Glavin, D.P., Dworkin, J.P., *Meteoritics & Planetary Science*, 44, 1323–1330 (2009)
- [4] Kuan, Y.J., Charnley, S.B., Huang, H.C., Kisiel, Z., Ehrenfreund, P., Tseng, W.L., Yang, C.H., *Advances in Space Research*, 33, 31–39 (2004)
- [5] Ehrenfreund, P., Bernstein, M.P., Dworkin, J.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., *The Astrophysical Journal*, 550, 95–99 (2001)
- [6] Nikogosyan, D., Görner, H., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 30, 189–195 (1995)
- [7] Görner, H., Nikogosyan, D., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 19, 84–89 (1997)
- [8] Bernstein, M.P., Ashbourn, S.F.M., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., *The Astrophysical Journal*, 601, 365–370 (2004)
- [9] Warneck, P., *Appl. Opt.*, 1, 721 (1962)
- [10] Orzechowska, G.E., Goguen, J.D., Johnson, P.V., Tsapin, A., Kanik, I., *Icarus*, 187, 584–591 (2007)
- [11] Johnson, P.V., Hodyss, R., Chernow, V.F., Lipscomb, D.M., Goguen, J.D., *Icarus*, 221, 800–805 (2012)
- [12] Loes ten Kate, I., Garry, J.R.C., Peeters, Z., Foing, B., Ehrenfreund, P., *Planetary and Space Science*, 54, 296–302 (2006)
- [13] Poch, O., Noblet, A., Stalport, F., Correia, J.J., Grand, N., Szopa, C., Coll, P., *Planetary and Space Science*, 85, 188–197 (2013)
- [14] Itaka, Y., *Acta Crystallographica*, 13, 35–45 (1960)
- [15] Pilling, S., Andrade, D.P.P., do Nascimento, E.M., Marinho, R.R.T., Boechat-Roberty, H.M., de Coutinho, L.H., de Souza, G.G.B., de Castilho, R.B., Cavasso-Filho, R.L., Lago, A.F., de Brito, A.N., *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 411, 2214–2222 (2011)
- [16] Wilks, R.G., MacNaughton, J.B., Kraatz, H.-B., Regier, T., Blyth, R.I.R., Moewes A., *J. Phys. Chemistry A*, 113, 5360–5366 (2009)
- [17] Peeters, Z., Botta, O., Charnley, S.B., Ruitkamp, R., Ehrenfreund, P., *Astrophys J*, 593, 129–132, (2003)

- [18] Lattelais, M., Risset, O., Pilme, J., Pauzat, F., Ellinger, Y., Sirotti, F., Silly, M., Pharent, Ph., Laffon, C., *Int. J. Quantum Chemistry*, doi:10.002/qua. 22609 (2010)
- [19] Pilling, S., Mendes, L.A.V., Bordalo, V., Guaman, C.F.M., Ponciano, C.R., da Silveria, E.F., *Astrobiology*, 13,79–91 (2013)
- [20] Loes ten Kate, I., Garry, J., Peeters, Z., Quinn, R., Foing, B., Ehrenfreund, P., *Meteorit Planet Sci*, 40, 1185–1193 (2005)
- [21] Ferreira-Rodrigues, A.,M., Homem, M.G.P., Naves de Brito, A., Ponciano, C.R., da Silveira, E.F., *Int J Mass Spectrom*, 306, 77–81 (2011)
- [22] Guan, Y.Y., Fray, N., Coll, P., Macari, F., Chaput, D., Raulin, F., Cottin, H., *Planet Space Sci*, 58, 1327–1346 (2010)
- [23] Gerakines, P.A., Hudson, R.L, Moore, M.H., Bell, J-L., *Icarus*, 220, 647–659 (2012)
- [24] Portugal, eddig nem közölt adatok
- [25] Bazsó G., Magyarfalvi G., Tarczay Gy., *Magyar Kémiai Folyóirat*,112, 137–148 (2006)
- [26] Cradock, S., Hinchcliffe, A.J., *Matrix Isolation: A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press (1975)
- [27] Varga Tamás, *Etil-jodid pirolízis modelljének vizsgálata*, XXXI. OTDK (2012)
- [28] Bazsó, G., Magyarfalvi, G., Tarczay, Gy., *Journal of Molecular Structure*, 1025, 33–42 (2012)
- [29] Shimanouchi, T., *Tables of Molecular Vibrational frequencies Consolidated Volume I*, National Bureau of Standards,1–160 (1972)
- [30] Milligan, D.E., Jacox, M.E., *J. Chem. Phys.*, 47, 1, 278 (1967)
- [31] Milligan, D.E., Jacox, M.E., *J. Chem. Phys.*, 39, 3, 712 (1963)