

# ПРИРОДА

№ 1, 2000 г.

Лауреаты Нобелевской премии за 1999 год

*По химии*

-

*А. Зевейл*

© "Природа"

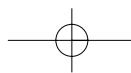
*Использование или распространение этого материала  
в коммерческих целях  
возможно лишь с разрешения редакции*



Образовательный сетевой выпуск

**VIVOS VOCO! - ЗОВУ ЖИВЫХ!**

<http://www.accessnet.ru/vivovoco>



## По химии — А.Зевейл

**Н**обелевская премия по химии за 1999 г. присуждена А.Зевейлу за “изучение переходных состояний химических реакций с помощью фемтосекундной спектроскопии”.

Ахмед Зевейл (Ahmed H.Zewail) родился 26 февраля 1946 г. в Египте, учился в Александрийском университете и после его окончания переехал в США, где в 1974 г. защитил кандидатскую диссертацию в Пенсильванском университете. В 1976 г. он появился в Калтехе, через два года получил там постоянное место и в 1982 г. стал профессором. Сейчас он профессор химии и физики Калифорнийского технологического института.

Имя нового нобелевского лауреата пользуется большим международным признанием. Зевейл — почетный профессор ряда американских и европейских университетов, член Национальной академии наук США и многих академий других стран; имеет множество наград, медалей и премий. На своей исторической родине — в Египте — Зевейл награжден орденом “За заслуги” I степени, здесь его чтут как национального героя, в 1998 г. с его портретами выпущены почтовые марки.

В основе всех химических реакций лежат *элементарные превращения*, которые заключаются в разрыве старых или образовании новых химических связей. Во всех элементарных реакциях между реагентами и продуктами существует некое промежуточное образование — так называемое *переходное состояние*, или *переходный (активированный) комплекс*, в котором некоторые связи ослаблены (а некоторые могут быть усилены) по сравнению с реагентами.

Изучением элементарных реакций занимается специальный раздел химии — химическая динами-

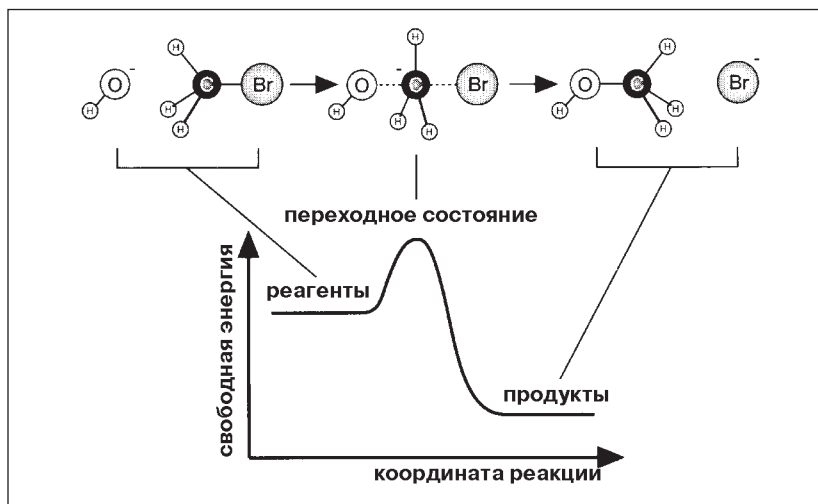
ка, основная задача которой — *определить структуру переходного состояния и проследить динамику его образования и распада в реальном масштабе времени*. Это все равно, что заснять химическую реакцию на киноплёнку. Каждый кадр на ней — это определенная конфигурация ядер. Особый интерес для химической динамики представляют те “кадры”, которые содержат информацию о наиболее активных конфигурациях, т.е. о переходном комплексе. Но для полного описания химической реакции важна вся плёнка — весь процесс перехода от реагентов к продуктам.

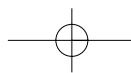
Основная трудность в изучении элементарных химических реакций — в их невероятной скорости. Поскольку происходят они главным образом за счет колебаний ядер около положения равновесия в молекуле (двигаются они очень быстро: так, за одну секунду в молекуле иода  $I_2$  происходит около  $10^{13}$  колебаний ядер), то, чтобы разорвать химическую связь, ее нужно сначала “раскачать”, т.е. возбудить определенное колебание. Самые быстрые из элементарных реакций, для которых достаточно одного колебания, могут происходить за время  $10^{-14}$  с. Существуют и более медленные реакции, в которых сначала



А.Зевейл

*Элементарная реакция щелочного гидролиза метилбромиды.*

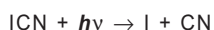




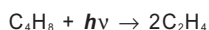
возбуждается одно колебание, затем возбуждение постепенно передается другому колебанию и наконец разрывается связь. Такие элементарные реакции могут продолжаться довольно “долго”:  $\sim 10^{-11}$  с.

Столь малые промежутки времени измеряются фемтосекундами (фс): 1 фс =  $10^{-15}$  с. В таком масштабе время протекания элементарных реакций составляет  $10 \div 10^4$  фс. Реакции в нижней части этого диапазона считают быстрыми, в верхней — “медленными”.

Так, например, реакция фотодиссоциации иодциана



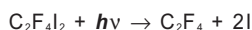
происходит за 200 фс, фотодиссоциация циклобутана



длится около 700 фс, бимолекулярная реакция



проходит за 1000 фс, а диссоциация тетрафтордиодэтана на тетрафторэтилен и два атома иода

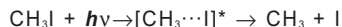


имеет два временных масштаба: первый атом иода отщепляется быстро, за 200 фс, а второй — за время, в 100 раз большее. Все эти результаты получены Зевейлом.

Для изучения столь быстрых процессов необходимо иметь измерительное устройство с соответствующим временным разрешением. Это напоминает съемку быстро движущегося объекта: устанавливается настолько малое время экспозиции, что объект кажется неподвижным, иначе изображение будет размазанным, причем тем сильнее, чем больше время экспозиции (вспомните фотографии ночной Москвы, на которых фары движущихся машин оставляют следы в виде сплошных ярких линий). То же самое справедливо для химической реакции: время измерения положения ядер должно быть столь мало, чтобы их движение оказалось как бы замороженным.

Возможность осуществлять эксперименты фемтосекундной длительности появилась только в конце 80-х годов, когда был изобретен способ временного сжатия лазерных световых импульсов до 6 фс (рекорд на конец 1998 г. составляет 4 фс). А до этого структуру переходных состояний и динамику элементарных реакций определяли косвенными методами.

Экспериментальные косвенные измерения основаны на следующей идее: если известны состояния молекул (или атомов) до и после реакции, то, сравнивая их, иногда удается сделать выводы о времени жизни и структуре переходного состояния. Например, если создать пучок молекул  $\text{CH}_3\text{I}$ , ориентированных в одном направлении, и подействовать на них поляризованным лазерным излучением, то связь C—I разорвется и произойдет реакция мономолекулярного распада:



(квадратные скобки обозначают переходное состояние). Если молекула распадается быстро (по сравнению с ее вращением), все атомы иода после реакции будут двигаться в одном направлении, поскольку за время реакции исходная молекула не успеет повернуться. Но при медленном распаде атомы иода за счет вращения молекулы будут разлетаться во все стороны. Это похоже на стрельбу из автомата с вращающейся платформы: если очередь короткая, все пули (т.е. атомы иода) полетят почти в одном направлении, а если длинная — то веером. Оказывается, все атомы иода, образующиеся в реакции мономолекулярного распада, двигаются примерно в одном направлении. Это означает, что распад возбужденной молекулы происходит намного быстрее, чем ее вращение, т.е. время жизни переходного состояния не превышает 1000 фс.

Для оценки информативности такого рода экспериментов удобно привести спортивную аналогию. Например, мы узнали, какие команды играли в футбольном матче, когда он состоялся и с каким счетом закончился. “Кто играл” — это

аналог исходных веществ, “конечный счет” — аналог продуктов реакции. Какова же цена такой информации? По счету можно примерно предположить, кто лучше играл, т.е. сделать некоторые выводы о течении реакции. Однако этого совершенно недостаточно, чтобы подробно представить ход матча (т.е. реакции). Любой болельщик захочет знать, как проходила игра в решающие моменты, кто забивал голы и, самое главное, на каких минутах (это — аналог информации о переходном состоянии). В переводе на язык химической динамики, это означает, что нужно получить информацию об изменениях в положении ядер в каждый момент времени, а следовательно, необходимо иметь измерительную технику с высоким временным разрешением, которое в случае элементарных реакций имеет порядок фемтосекунд.

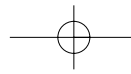
Зевейл и его сотрудники достигли в этом успеха — разработали методы временного анализа элементарных реакций с помощью последовательности лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

В простейшей схеме фемтосекундного эксперимента на реагенты, приготовленные в виде молекулярных пучков, действуют два световых импульса: первый (импульс накачки) инициирует элементарную реакцию, а второй (зондирующий), стартующий с некоторой задержкой относительно первого, считывает информацию о строении переходного комплекса в момент воздействия на него. Второй импульс как бы фотографирует переходный комплекс с очень короткой “экспозицией”. Варьируя время задержки между двумя импульсами, можно получить подробную “покадровую” информацию о протекании химической реакции (с точностью до нескольких фемтосекунд).

Поясним эту схему на примере реакции фотодиссоциации иодциана:



Пусть потенциальная энергия



ХИМИЯ

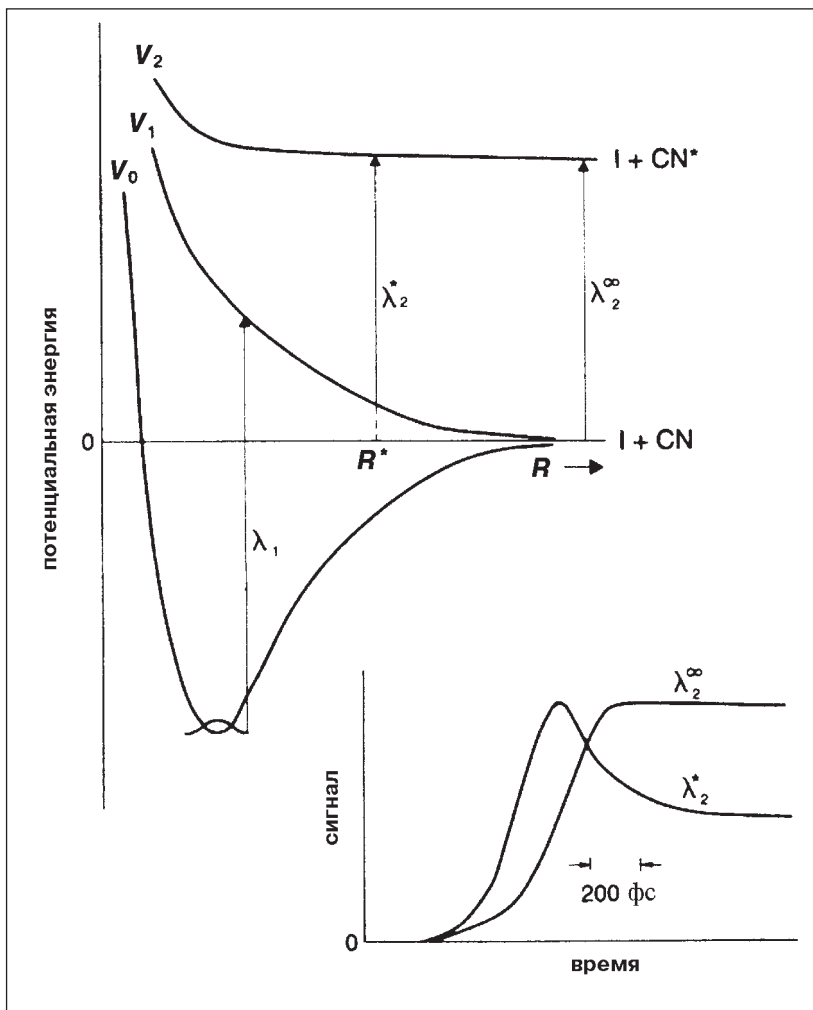


Диаграмма потенциальной энергии молекулы ICN (в в е р - х у) и зависимость сигнала флуоресценции CN\* от времени при разных длинах волн зондирующего импульса.  $R$  — расстояние между атомом I и центром масс фрагмента CN.  $V_0(R)$ ,  $V_1(R)$  и  $V_2(R)$  — потенциальные энергии молекулы и активированного комплекса в различных возбужденных состояниях.  $\lambda_1$  — длина волны лазерного импульса накачки. Зондирующий импульс с длиной волны  $\lambda_2^*$  возбуждает ("фотографирует") только переходное состояние  $[I \cdots CN]^*$ , в котором межъядерное расстояние равно  $R^*$ . Зондирующий импульс с длиной волны  $\lambda_2^\infty$  возбуждает только продукты реакции. (Bernstein R.B., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. 1989. V.90. P.829—836.)

молекулы в обычном связанном состоянии —  $V_0(R)$ , в возбужденном неустойчивом состоянии переходного комплекса —  $V_1(R)$ , в переходном состоянии, но с возбужденным компонентом CN\* —  $V_2(R)$ . Координата  $R$  — расстояние между атомом иода и центром масс фрагмента CN. Если сначала молекула находится в основном состоянии (отмеченном на рисунке вблизи дна потенциальной ямы), то после ее облучения световым импульсом с правильно подобранной длиной волны  $\lambda_1$  она перейдет в переходное состояние с потенциальной энергией  $V_1(R)$ . В этом состоянии молекула неустойчива и начинает распадаться на фрагменты I и CN, что сопровождается удалением их друг от друга. Облучая активированный комплекс зондирующим импульсом с длиной волны  $\lambda_2^*$ , можно

перевести фрагмент CN в возбужденное состояние CN\*, которое самопроизвольно излучает свет (флуоресцирует). Интенсивность сигнала флуоресценции CN\* и есть экспериментально измеряемая величина.

Самое главное заключается в том, что за время действия световых импульсов ядра практически заморожены и межъядерное расстояние не изменяется; при этом импульс  $\lambda_2^*$  с большой вероятностью возбуждает фрагмент CN только в тот момент, когда расстояние  $R$  обеспечивает разность энергий  $V_2(R) - V_1(R)$  равную частоте, которая соответствует длине волны  $\lambda_2^*$ :

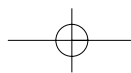
$$V_2(R^*) - V_1(R^*) = hc/\lambda_2^*,$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  —

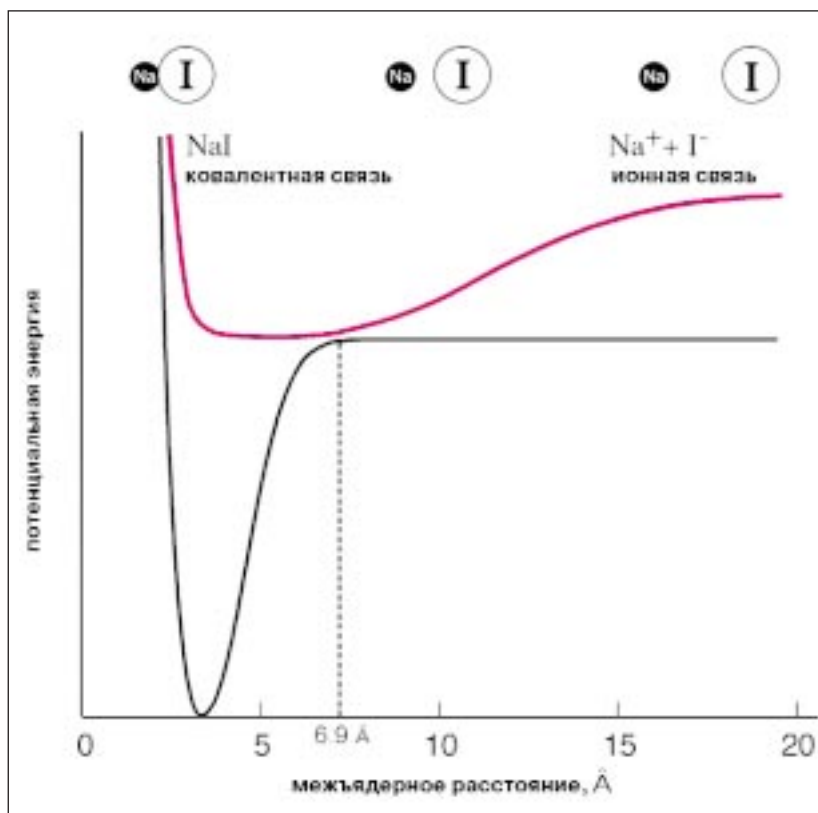
скорость света. Это — одно из проявлений принципа Франка—Кондона для электронных переходов в молекуле. Таким образом, максимум сигнала при длине волны зондирующего импульса  $\lambda_2^*$  показывает, в какой момент времени длина переходного комплекса равна  $R^*$ . Если зондирующий импульс имеет длину волны  $\lambda_2^\infty$ , которая соответствует разности между предельными (асимптотическими) значениями потенциалов  $V_1$  и  $V_2$

$$\lambda_2^\infty = hc/[V_2(\infty) - V_1(\infty)],$$

то такой импульс может возбудить молекулу CN только после окончания реакции распада, т.е. он зондирует только продукт реакции и таким образом фиксирует момент ее окончания. Изменение длины волны зондирующего импульса от  $\lambda_2^*$



Кривые потенциальной энергии молекулы NaI и переходного комплекса  $[Na \cdots I]^*$  (показана цветом). В возбужденном состоянии атомы натрия и иода, колеблясь, могут удаляться друг от друга на большие расстояния и тогда связь — ионная; когда они сближены, — связь ковалентная. При прохождении (слева направо) расстояния 6.9 Е переходный комплекс может с заметной вероятностью перейти либо в состояние обычной молекулы, либо остаться в активированном. В последнем случае (вероятность которого около 20%) молекула распадется на отдельные атомы.

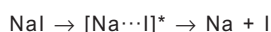


до  $\lambda_{2}^{\circ}$  позволяет просканировать аналогичным образом всю шкалу изменения  $R$  от  $R^*$  до  $R \rightarrow \infty$  и найти зависимость  $R(t)$  в процессе реакции, т.е. определить динамику реакции распада.

Этот эксперимент вошел в историю науки как первое исследование химической реакции в реальном масштабе времени с фемтосекундным разрешением и стал началом большой серии работ, принесших Зевейлу в 1999 г. Нобелевскую премию. Интересно, что рецензент его первой статьи<sup>1</sup> (она написана в соавторстве и в переводе на русский называется "Фемтосекундное зондирование переходных состояний химических реакций в реальном времени"), по-видимому, имел хорошее научное чутье. Он написал в своем отзыве: "Похоже, что авторы попали на чрезвычайно захватывающий путь... Статья может стать классической. Ее необходимо опубликовать со всей возможной быстротой"<sup>2</sup>.

Другой, ставший знаменитым, эксперимент был проведен спустя год<sup>3</sup>. В нем изучалась динамика

разрыва связи в молекуле иодио-натрия NaI:



Импульс накачки, действуя на молекулу, находящуюся в основном, ионном, состоянии  $Na^+I^-$ , переводит ее в возбужденное ковалентное состояние NaI.

В возбужденной молекуле ядра Na и I начинают двигаться относительно друг друга и, когда расстояние становится равным примерно 6.9 Е, потенциальные энергии ионного и ковалентного состояний выравниваются. После этого молекула имеет две возможности: остаться в неустойчивом ковалентном состоянии и вскоре распасться на нейтральные атомы Na и I или перейти обратно в устойчивое ионное состояние, в котором будут продолжаться колебания ядер. При каждом сбли-

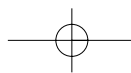
жении атомов на критическое расстояние часть молекул распадается на атомы, а часть остается в связанном виде.

Если второй, зондирующий, импульс возбуждает продукт реакции — свободные атомы натрия, — последующий затем сигнал флуоресценции имеет ступенчатую форму: при каждом критическом сближении фрагментов он возрастает за счет распада молекул и появления новых атомов натрия. Если же зондирующий импульс возбуждает переходный комплекс, т.е. колеблющуюся молекулу, сигнал флуоресценции приобретает вид затухающей последовательности всплесков, каждый из которых соответствует критическому сближению ядер при колебаниях. Уменьшение высоты всплесков при каждой последующей бифуркации позволяет определить вероятность распада активированного комплекса. Она составляет около 20%. Кроме того, расстояние между пиками-всплес-

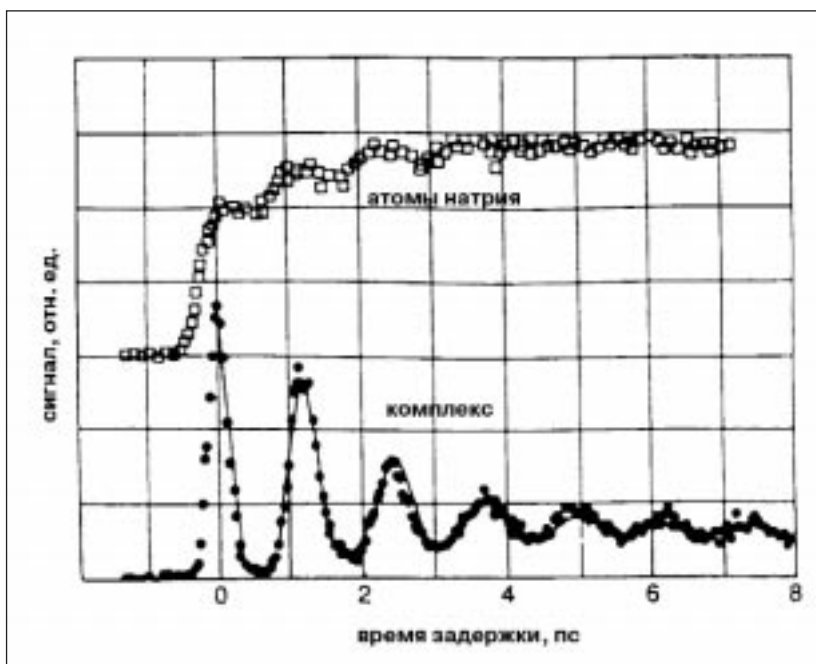
<sup>1</sup> Dantus M., Rosker M.J., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. 1987. V.87. P.2395—2397.

<sup>2</sup> Цитируется по: Zewail A.H. // J. Phys. Chem. 1993. V.97. P.12427—12446.

<sup>3</sup> Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H. // J. Chem. Phys. 1988. V.88. P.6672—6681.



## ХИМИЯ



Динамика распада активированного комплекса  $[Na \cdots I]^*$ . Ступенчатое увеличение интенсивности флуоресценции  $Na^*$ , наблюдаемое при возбуждении продукта реакции — свободного атома натрия, отражает накопление этих атомов при периодической диссоциации переходных комплексов. Последовательное уменьшение амплитуд всплесков при возбуждении активированного комплекса свидетельствует о понижении концентрации возбужденных молекул  $NaI$  за счет их периодического распада. (Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H., 1988.)

ками показывает период (он составляет около 1.25 пс) колебаний и распадов этого комплекса. Наконец, можно рассчитать и время жизни колеблющейся молекулы: она существует примерно в течение 10 колебаний. Таким образом, меняя время задержки между импульсами и длину волны зондирующего импульса, удастся в реальном времени наблюдать переходы между ионным и ковалентным состояниями молекулы  $NaI$  и образование атомов натрия при ее диссоциации.

Главный результат работ Зевейла — возможность следить за протеканием элементарных химических реакций в реальном масштабе времени. По сути, им создан новый раздел химии — фемтохимия, которая изучает химические процессы в фемтосекундном временном диапазоне.

Работы Зевейла привели к настоящему взрыву исследований динамики химических реакций. Вот перечень некоторых основных типов реакций, иллюстрирующий возможности фемтосекундной им-

пульсной спектроскопии в исследовании химической динамики:

реакции фотодиссоциации ( $HgI_2$ ,  $CH_3I$ ,  $NaI$ );  
 бимолекулярные реакции ( $Brg + I_2 \rightarrow BrgI + I$ );  
 реакции изомеризации (*цис*- $C_6H_5CH=CHC_6H_5 \rightarrow$  *транс*- $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ );  
 реакции элиминирования ( $CF_2ICF_2I \rightarrow C_2F_4 + I_2$ );  
 реакции Дильса—Альдера;  
 реакции с переносом заряда;  
 реакции внутримолекулярного и межмолекулярного переноса протона (кислотно-основные реакции);  
 реакции таутомеризации.

Во всех этих случаях удалось полностью описать динамику образования и распада переходного комплекса в реальном масштабе времени.

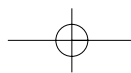
Современные достижения фемтохимии уже подробно изложены в обзорных монографиях<sup>4</sup>.

Сжатие лазерных импульсов до 4 фс означает, что в исследовании химических процессов достигнут

нижний временной предел. Дальше укорачивать импульсы бессмысленно, так как даже самые быстрые элементарные реакции длятся не меньше 10 фс. Поэтому развитие метода фемтосекундной спектроскопии будет происходить не вглубь, а путем расширения круга изучаемых объектов.

Созданный Зевейлом метод исследования сверхбыстрых процессов может быть использован не только для анализа реакций в газовой фазе и в молекулярных пучках, но и для изучения процессов в растворах и на межфазных границах. Выяснение механизмов перераспределения энергии в сложных молекулах позволит предсказывать их реакционную способность и создавать новые синтетические методы. Анализ динамики реакций на поверхности может прояснить многое в механизмах действия гетерогенных катализаторов, а применение фемтосекундных импульсов в биохимии — выявить тонкие детали механизмов действия биологически активных молекул.

Другой важный аспект изучения



сверхбыстрых процессов связан с возможностью управления ими. Уже первые успехи в изучении динамики реакций в реальном времени навели на мысль, что можно пускать химическую реакцию по заранее запланированному пути и с заданной скоростью. Расчеты дали обнадеживающие результаты: подбирая в сложных последовательностях лазерных импульсов длины их волн и времена задержек, можно концентрировать элементарное возбуждение в любой части молекулы. В некоторых простых случаях удалось экспериментально осуществить селективный разрыв химической связи. Это означает, что в химической динамике появилось новое направление — *химия отдельных связей*.

Прежде чем техника селективного разрыва или образования отдельных связей найдет примене-

ние в практическом химическом синтезе, пройдет еще много времени. Но есть надежда, что лазерное управление химической динамикой когда-нибудь станет общедоступной техникой синтеза, с помощью которой можно будет «вытворять химические чудеса», недоступные обычным препаративным методам. И химики, пользуясь своей самой быстрой в мире фемтосекундной «камерой», смогут снимать неординарные «химические фильмы».

© **В.В.Еремин**,  
кандидат физико-математических наук  
химический факультет Московского  
государственного университета  
им.М.В.Ломоносова ■

<sup>4</sup> Femtosecond Chemistry / Ed. J.Manz and L.Woste. Weinheim, 1995; Femtochemistry: Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems / Ed. M.Chergui. Singapore, 1996; Femtochemistry and Fentobiology / Ed. V.Sundstrom. Singapore, 1997.

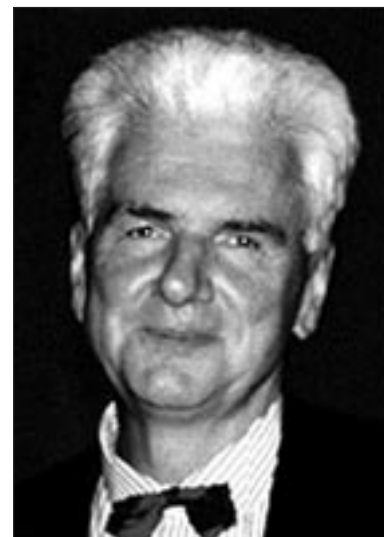
**Н**обелевская премия по физиологии и медицине за 1999 г. присуждена Г.Блобелю за открытие «у белков внутренних сигналов, которые определяют их транспорт и локализацию в клетке».

Гюнтер Блобель (Günter Blobel) родился 21 мая 1936 г. в Вальтерсдорфе (Германия). В 1960 г. он закончил университет в Тюбингене и получил звание врача, а свою научную карьеру сделал в США. Несколько лет Блобель занимался онкологией в Висконсинском университете (г.Мадисон), здесь защитил кандидатскую диссертацию. С 1967 г. и по настоящее время работает в Рокфеллеровском универси-

тете в Нью-Йорке.

Труды Блобеля высоко оценены и американским, и международным научным сообществом: он — член Национальной академии наук США и ряда престижных обществ; имеет множество наград, в том числе медаль Варбурга, премии Макса Планка, Альберта Ласкера, короля Фейсала. Блобель прославился также меценатством в Германии — помогает восстанавливать архитектуру и искусство Дрездена.

В конце 60-х годов Блобель работал в Рокфеллеровском институте — в знаменитой лаборатории Дж.Палладе, где изучались структура клетки и механизмы секреции вновь синтезированных белков.



Г.Блобель