

EINSTEIN TÉVEDÉSE avagy POLÁNYI MIHÁLY ADSZORPCIÓS EREDMÉNYEINEK SORSA

FÜSTÖSS LÁSZLÓ

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Intézet
fustoss@hotmail.com

ABSZTRAKT

Polányi alapvető felismerését az adszorpciós potenciálról maga Einstein is elvetette, mert az megindokolhatatlannak tűnt az akkor érvényes Bohr-elmélet alapján. Később azonban London kvantummechanikai eredményei megalapozták Polányi feltevését. Bár Polányi nem folytatta adszorpciós kutatásait, módszere napjainkban is széles körben alkalmazott, és sokan dolgoznak a továbbfejlesztésén.

Kulcsszavak: adszorpció, tudományos tekintély, sikeresség.

Gázok és gőzök elnyelése szilárd felületeken a 20. század elején ipari szempontból érdekes kérdésként jelentkezett; gondoljunk a legkézenfekvőbbre, gázálcok hatásos szűrőbetétének kialakítására. Táblázatok és grafikonok mutatták, hogy különböző gázokból mennyit köt meg felületén a faszén, a habkő, az üvegpor vagy az acél egy-egy gyakorlatilag érdekes hőmérséklet-tartományban. A kérdéses felület (adszorbens) és a vizsgált gáz kölcsönhatásának jellemzésére a gáztalanított adszorbens hőmérsékletét változtatlanul tartva meghatározott térfogatú adszorbeálandó gázt kell a rendszerbe juttatni. A nyomáscsökkenést az egyensúlyi állapot beálltakor kell leolvasni. Ha állandó hőmérsékleten az elnyelt térfogatot a nyomás függvényében ábrázoljuk, adszorpciós izotermát kapunk. A közvetlen felhasználás szempontjából igen hasznosak voltak a legtekintélyesebb fizikai és kémiai folyóiratokban megjelent adszorpciós izotermák, pl. nitrogén kókuszdió-szénen¹ vagy különböző gázok sima ezüst felületen.

Az adszorpció elméletében található néhány különösen gyakran hivatkozott, nevezetes közlemény: Polányi Mihályé 1914-ből, Irving Langmuiré 1918-ból, valamint a „BET” trióé, vagyis Stephen Brunaueré, Paul Emmetté és Edward Telleré 1938-ból.

A kísérleti görbék értelmezésére először egyszerű algebrai kifejezésekkel próbálkoztak. Freundlich 1909-ben különböző paraméterekkel jellemzett

¹ A kókuszdióhéjból gyártott aktív szén nagyon kemény, ezért kiválóan ellenáll a kopásnak, így jól bírja a többszöri visszamosást. Az adszorpciós vizsgálatok egyik kedvelt anyaga volt.

parabolákkal kísérletezett szép sikerrel. Egészen más háttere volt a hiperbolás közelítésnek; ebben az esetben ui. Langmuirnak a szilárd anyagok felületén fellépő erőkre vonatkozóan voltak feltevései. Szerinte:

„...a molekulák a felületen meghatározott irányba állnak be, mert rájuk olyan felületi erők hatnak, amelyek az adszorbeált molekula bizonyos atomja, vagy atomcsoportja és a felület között lépnek fel.” (Langmuir 1918)

Ezzel összefüggésben Langmuir 1918-ban monomolekulárisnál kisebb borítottságot tételezett fel, és az időegység alatt a felületre érkező és onnan távozó atomok számának egyezéséből kapott egy formulát az adszorpciós izotermára, amely hiperbolikus függést adott a nyomás és az adszorbeált térfogat között.

A Langmuir izoterma egyszerűsége és széleskörű alkalmazhatósága miatt sikertörténet volt évtizedeken keresztül, mert:

„...sík adszorbens, sőt több porózus adszorbens esetén is nem túl nagy nyomáson a Langmuir egyenlet a mérési eredményeket igen jól megközelíti. Igaz, hogy az egyenletben szereplő állandók továbbra is empirikus természetűek, sőt ezek értékeit a Langmuir által javasolt mechanizmus alapján levezetni nem lehet, mégis más megfontolások alapján az általános vélemény az, hogy a Langmuir-féle mechanizmus igen valószínű. A Langmuir által bevezetett legfontosabb fogalomra – az egy molekula vastag adszorpciós rétegre – vonatkozó mérések, amelyeket a kis és közepes koncentráció-tartományban végeztek, ezt az általánosan elfogadott nézetet erősítik meg.” (Gregg 1934:66)

Polányi abból indult ki, hogy a felület vonzóerőt fejt ki az adszorbeálандó atomokra, amely vonzóerő nem függ a hőmérséklettől. A közelebről nem jellemzett erő hatását a potenciális energia felületközeleli változásával lehet jellemezni: az adszorpció leírható azzal, hogy megadjuk a potenciális energiát mint az adszorbeált gáztérfogat függvényét. Egy kísérletileg felvett adszorpciós izotermából megszerkeszthető ez a függvény, amelynek ismeretében a vizsgált felület-gáz rendszer adszorpciós izotermái más hőmérsékleteken is kiszámíthatóak lesznek.

Kissé részletesebben Wigner Jenő Polányi életrajzában olvashatunk az eljárásról:

„Polányi a legtermészetesebb feltevést hívta segítségül: azt, hogy a szilárdtestek felülete és a gázok molekulái vagy atomjai között vonzóerő működik. A vonzóerő természetét és nagyságát azonban ebben az időben nem lehetett az alapelvekből levezetni. Le lehetett írni azonban úgy, hogy kapcsolatot posztulálunk az adszorpciós potenciál ε nagysága és azon ϕ térfogat között, amelyben a potenciál jelen van, vagyis a két mennyiséget összekapcsoló $\varepsilon = f(\phi)$ függvényként. Fogalmilag persze természetesebb lenne ϕ -t, vagyis azt a térfogatot, amelyben az abszorpciós potenciál ε , az utóbbi függvényének tekinteni, de a számítás eredménye könnyebben kifejezhető, ha az ε

potenciált úgy tekintjük, mint ami azon térfogat nagyságának a függvénye, amelyben fennáll. Polányi feltételezte továbbá, hogy a potenciál független az adszorpciós fal hőmérsékletétől, és hogy az adszorbeált anyagnak a környezetre gyakorolt nyomása azonos azzal a hatással, amelyet az anyag, a szóban forgó sűrűség és hőmérséklet mellett szabadon, vagyis nem megkötött állapotban kifejtene. A külső adszorbeált rétegekre ható erő természetesen közelebb hozza a rétegeket a nyomás alatt lévő adszorbens felületéhez. Ha a gáz nyomását mint a sűrűség és a hőmérséklet függvényét ismerjük, az $f(\phi)$ függvény meghatározza a teljes megkötött mennyiséget. Polányi, bár kissé mesterkélt, de levezette az $f(\phi)$ és ezen mennyiség közötti kapcsolatot, amely természetesen függ az adszorbenst körülvevő gáz sűrűségétől és a rendszer hőmérsékletétől. Kimutatta, hogy miként az $f(\phi)$ függvény meghatározza a megkötött mennyiség nyomásfüggését, úgy annak a nyomásfüggése lehetővé teszi, hogy megkapjuk $f(\phi)$ -t. Ez azután meghatározható a megkötött mennyiség egy bizonyos hőmérsékleten megfigyelt nyomásfüggéséből. Ezt követően, $f(\phi)$ ismeretében, a megkötött mennyiség nyomásfüggése minden más hőmérsékletre kiszámítható és összehasonlítható a kísérleti adatokkal.” (Wigner 1977)

Polányi alkalmazta is módszerét a rendelkezésére álló kísérleti izotermákra, és igen jó egyezést tapasztalt (Polányi 1914).

Azt gondolnánk, hogy egy kellőképpen általános és megfelelően eredményes modell sikeres lesz. A valóságban a szakmai közvélemény elutasító volt. Míg elismeréssel fogadta azokat a próbálkozásokat, amelyek során a kísérleti görbéknek valamilyen egyszerű függvényt feleltettek meg, a többréteges adszorpció feltételezését elvetették. Nem fogadták el a közelebről nem jellemzett erő felvételének jogosságát, mondván, hogy az erő vagy kémiai, vagy elektromos természetű. Az első esetben telítődés, a másodikban az elektrosztatikus árnyékolás akadályozza meg további atomok vagy molekulák adszorpcióját. Wigner visszaemlékezése szerint:

....ez a hit annyira erősen élt, hogy még Polányira is hatással volt. E sorok írója még emlékszik arra, hogy amikor olyan kísérleti adatokra hívta fel a figyelmet, amelyek az adszorpció többrétegségét támasztották alá, Polányi egészen meg volt lepve.”
(Wigner 1977)

Az elutasítás nem magától értetődő, hiszen egy adszorpciós mechanizmust egyszerű eszközökkel leíró modell állt szemben a pusztá formalizmussal, azaz tetszetős matematikai formulákkal, amelyek jól illeszthetők voltak a kísérleti görbékhez. Langmuir elméleti megfontolásaira még békeidőben is négy évet kellett volna várni, ám a háborús viszonyok a tudományos eredmények szabad áramlását (különösen az ellenség oldaláról származó érveket) erősen gátolták. Így történhetett, hogy az Egyesült Államokban időközben széleskörű elismertséget szerzett Langmuir modell ismeretlen maradt Polányi előtt. Később azután, mint minden elfogulatlan szemlélő, Polányi számára is szembeszökő volt Langmuir formulájának előnye és

hátránya; a benne szereplő két paraméter szemléletes jelentése a nyilvánvalóság érzetét keltette, miközben a gyakorlatban a kísérleti görbékhez történő illesztést szolgálták, számértékük pedig izotermáról izotermára változott.

1920-ban Polányi felfogása széleskörű igazolást nyert Berényi L. mérési eredményeiben. Ugyanakkor Berényi kísérlete az adszorpció során ható erő azonosítására sikertelen maradt. Az érvényben lévő Bohr-féle atommodell minden közvetlen elektromos természetű kölcsönhatást kizárt, hiszen az atomot kitöltő mozgékony elektronok minden vonzást és taszítást pillanatszerűen leárnyékolnak. Egyetlen lehetőségként az indukált dipól-dipól kölcsönhatás² kínálkozott, ám a kezdeti dipólnyomaték fellépése a Bohr modellben nem volt indokolható. Így történt, hogy amikor Polányi 1921-ben Berlinben előadta elméletét, Haber és Einstein ellenvéleményüket arra hivatkozva fogalmazták meg, hogy az akkor általánosan elfogadott Bohr-féle atomelmélet alapján nem értelmezhetők a Polányi által feltételezett hosszú hatótávolságú erők, így az elmélet nyilvánvalóan hibás. Évekkel később Polányi azt írta, hogy ez a szeminárium tudományos pályájának majdnem a végét jelentette.

A tudományos megismerés egy alig kikerülhető csapdáját demonstrálja Polányi pályakezdése a fizikai kémiában: A kiemelkedően tekintélyes tudósok véleményének sokszor döntő befolyását az egyes kutatók pályájára. Széles körben ismert, hogy amikor Polányi egyik első termodinamikai dolgozatáról Einstein elismerően nyilatkozott, a szerző joggal érezhette, hogy pillanatszerűen tudóssá avatták („Bang, I was created a scientist”; Wakeman 1975). Néhány évvel később ugyanaz az Einstein Polányi egy másik eredményét az aktuális tudomány álláspontjának megfelelően hibásnak nevezte. Szerencsére Polányi esetében a befogadás jogos volt, az elutasítás pedig csupán múló sokkot okozott, így a tudományos tekintély működését érzelmi megrázkódtatás nélkül szemléltetik Polányi tanulóévei.

Érdekes ezzel kapcsolatban Polányi 1963-ban megjelent írása az elmélet történeti vonatkozásairól.

„Ebben azt a véleményét fejtette ki, hogy az uralkodó felfogáshoz való túlzott ragaszkodás bizonyos körülmények között megakadályozhatja a helytálló új nézetek elfogadását. Polányi nem neheztelt azokra, akik kritizálták nézeteit, bár megjegyezte, 'csak egy hajszálon múlt, hogy szakmailag túléltem ezeket a támadásokat' (Polányi 1963). Rájött, hogy mindazok a támadások, amelyeket elméletére zúdítottak, az uralkodó felfogás megkérdőjelezhetetlenségébe vetett hit következményei, s ez a hit elengedhetetlenül szükséges a tudomány folyamatos fejlődésének fenntartása érdekében.” (Wigner 1977)

² Indukált dipól-indukált dipól kölcsönhatás; diszperziós erőknek is hívják. Apoláris atomok vagy molekulák közötti vonzóerő. Ezt a molekulák pillanatnyi polarizációja okozza. A polarizációt az elektronfelhő mag körüli rezgései alakítják ki. Csak kvantummechanikai alapon magyarázható.

Hozzá kell tenni, hogy ennek a véleménynek a kialakításához a *hajszálon múlt túlélést* követően negyven éve volt Polányinak. Valószínűleg az elutasítás idején a tekintélyes kutatók szavának meghatározó súlya jobban zavarta, és *az uralkodó felfogás megkérdőjelezhetetlenségébe vetett hit* kialakulásához még idő kellett.

Beck Mihály összevetése szerint:

„Ezzel szemben Langmuir 1932-ben Nobel-díjat kapott. Bár Polányi későbbi anyagszerkezeti és reakciókinetikai munkássága széleskörű elismerést kapott, talán ez az aszimmetria a teljesítmény és értékelése között is hozzájárult ahhoz, hogy alkotóereje teljében abbahagyta kémiai kutatásait.” (Beck 2001:17)

(Polányi valószínűleg fontosabbnak tartotta a szimmetriát, de legalábbis bizonyos párhuzamokat, amelyek a zsenialitás sokoldalúságában közte és a nála tíz évvel idősebb Langmuir között jól érzékelhetőek voltak. Langmuir 41 évet töltött a General Electric kutatólaboratóriumában, és felfedezései az izzólámpa, a vákuumtechnika körül sűrűsödtek: tökéletesítette a diffúziós szivattyút, megcsinálta a gáztöltésű izzólámpát, nemcsak nevet adott a plazmának, de a hidrogénes plazmahegesztést is kidolgozta. A meteorológiában sem véletlenül beszélünk Langmuir cirkulációról, valamint sikeresen különböztette meg a patológikus tudományt (repülő csészéaljak) az áltudománytól (polivíz)³. Polányi, amikor részt vett az Egyesült Izzó kripton-előállítási programjában, egész közel került a példakép és rivális GE kutatólaboratórium tudományos irányítójának gondjaihoz és eredményeihez.)

A mindennapi adszorpciós gyakorlatban a kutatókat az elméleti szakértők szigorú elutasítása nem gátolta abban, hogy alkalmazzák Polányi módszerét, hiszen ez tette lehetővé az adszorbeált anyag legmegbízhatóbb kiszámítását különböző hőmérsékleteken. Polányinak azonban szüksége volt a röntgensugaras szerkezetvizsgálat terén elért szakmai sikerekre ahhoz, hogy szakmai reputációját megőrizze.

Polányi a húszas évek végén tért vissza az adszorpció kérdésére, most már saját laboratóriumában végzett kísérleti munkáira támaszkodva, elméletét is jelentősen kibővítve. A kibővített elmélet az egyréteges adszorpciót megelőző felületi atomszigetek kialakulásától a tetszőlegesen sok adszorbeált réteget megengedő állapotig írta le az adszorpció jelenségét, valamelyest közeledve Langmuir felfogásához. A potenciállal történő jellemzésről azonban nem mondott le. Annál kevésbé, mert ekkor váltak ismertté Fritz London számításai, amelyek a kvantummechanikában találták meg az indukált dipól-dipól kölcsönhatás magyarázatát, számíttással

³ A polivíz 1962-ben felismerni vélt különleges víz módosulat, amiről a későbbi vizsgálatok kimutatták, hogy nem létezik.

határozva meg a diszperziós erőket jellemző potenciálnak a távolság harmadik hatványával fordítva arányos távolságfüggését.

Mindezek ellenére a szakirodalom nem sok figyelmet fordított Polányi eredményeire az adszorpció területén. Munkái jelentőségének megítéléséhez kellett az a húsz év távlat, amely Brunauer rendelkezésére állt, amikor összefoglalta az adszorpció addigi történetét. Polányi elméletét úgy jellemezte, mint amelyik:

„...kiemelkedő sikerességgel ad számot a fizikai adszorpció hőmérsékletfüggéséről. ...az egyetlen elmélet, amely kvantitatív módon képes kezelni az adszorpciót erősen heterogén felületeken.” (Brunauer 1945)

A kiváló képességekkel megáldott Brunauer István (de a fenti sorok leírásakor már Stephen Brunauer) szavaira azért érdemes odafigyelni, mert 1938-ban Teller és az amerikai Emmett társaságában megalkotta a többrétegű adszorpció leírására is alkalmas BET egyenletet, amely a későbbiekben az adszorpció irodalmában a legeredményesebb, azaz leggyakrabban használt összefüggésnek bizonyult.

Hasonlóan eredményesnek mondható Polányi elméletének jellemzése, mert a negyvenes évektől napjainkig a Polányi-Dubinyin potenciál elméleten alapuló adszorpciós összefüggések uralják az erősen heterogén felületek gázmegkötési tulajdonságait. Dubinyin 1947 és 1971 között szerteágazó iskolát teremtett, és mesterségesen kialakított nagy elnyelő képességű szén, zeolit és kerámiafelületek adszorpciós izotermáit értelmezte Polányi potenciálméletének empirikus alapú továbbfejlesztésével (Dubinin et al. 1947). De ez már egy kiterjedt kutatói hálózat, amelynek közleményei kvantummechanikai, statisztikus fizikai megalapozásokat, számítógépes szimulációkat is felvonultatnak. Találomra válasszunk ki egy idézetet az Electronic Journal of Biotechnology 2008. áprilisi számából:

„Gázok adszorpciójára Dubinin és Radushkevitch posztulálták a mikropórusok térfogatát kitöltő elméletüket Ez az egyenlet az adszorpció Polányi-féle potenciál elméletén alapul. Az egyenletek részletes magyarázata és a hivatkozások ezekre az elméletekre (Polányi és Dubinin-Radushkevich) megtalálhatók az alapvető kézikönyvekben és az adszorpcióról és porozitásról írt egyes közleményekben.” (Cavas 2008)

Az elágazás a szokásos módon történik: a Polányi-Dubinin egyenletekből a közlemények hosszú sorában Polányi-Manes, Polányi-Dubinin-Manes, Dubinin-Astakhov, Dubinin-Serpinski egyenletek lesznek, mint pl. egy 1994-es, azóta sokat idézett közleményben: „Water adsorption in carbons described by the dubinin–astakhov and dubinin–serpinski equations” (Stoekli et al. 1994).

Egy ideje egyre több cikk és disszertáció születik a Dubinin-Radushkevich egyenletek módosított változatairól, majd hamarosan a tudománytörténészek fogják kimutatni, hogy mindezek mögött Polányinak a maga idejében nem kimondottan dédelgetett potenciálmélete áll.

Polányi ezekhez a vizsgálatokhoz a modellt szolgáltatotta, de személyes kapcsolatot nem tartott a kutatókkal, hiszen már az ötvenes években eltávolodott az aktív kémiai, fizikai kutatásoktól.

Ugyancsak Polányi természettudományos kutatásait érintik a molekulásugaras kísérletek. Manapság a molekulásugaras technika az, amely az atomok és a felület kölcsönhatását közvetlenül vizsgálja. A kutatások célja a felületi potenciál kimérése, illetve kiszámítása kvantummechanikai eszközökkel. Senki nem vitatja, hogy az adszorpciós jelenségek megértésének ez a kulcsa, azaz Polányi több mint 80 éves elképzelése az illető tudományág alapjának bizonyult. És hozzáfűzhetjük a molekulásugaras technikák történetének epizódjaként, hogy az 1986-os kémiai Nobel-díjat az elemi kémiai folyamatok dinamikájáért, a keresztezett molekulásugaras technika kifejlesztéséért három kutatónak adták, közülük John C. Polanyinak az infravörös kemilumineszcencia révén a potenciális energia-felület meghatározásáért. Némi hatásvadászattal adhattuk volna ennek a rövid írásnak azt a hosszú címet, hogy „Apák és fiúk, avagy az adszorpciós potenciáltól a potenciális energia-felületekig”.

IRODALOM

- Beck Mihály. 2001. A kémikus Polányi indulása. *Polanyiana* Vol. 10(1-2):17–21.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and E. Teller. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.* 60:309–19.
- Brunauer, S. 1945. *The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. 1*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.
- Cavas, Levent. 2008. Comment on equilibrium... *Electronic Journal Of Biotechnology* Vol. 11. No. 2.
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and L. V. Radushkevich. 1947. Adsorption cycle modelling. *Zh. Fiz. Khim.* 1351–62.
- Gregg, S. J. 1934. *The Adsorption of Gases by Solids*. New York: D. Van Nostrand Company.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40:1361–403.
- Polányi Mihály. 1914. Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Warmesatzes. *Verh deut. phys. Ges.* 16:1012–6.
- Polányi Mihály. 1963. The potential theory of adsorption: authority in science has its uses and dangers. *Science* 141:1010–3.
- Stoeckli, Fritz et al. 1994. Water adsorption in carbons described by the dubinin–astakhov and dubinin–serpinski equations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90:3689–91.
- Wakeman, John, szerk. 1975. *World Authors, 1950-1970*. New York: H. W. Wilson.
- Wigner E. P. és M. A. Hodgkin. 1977. Michael Polanyi 1891–976, Elected F. R. S. 1944. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* Vol. 23:413–48.