



SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁSOK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN

Hargittai Magdolna

VÁLTOZATOS SZERKEZETEK



Terintetes Nagy 97

személyi szabályainak 32. és a leg szót:
újra újran választott tag, a külső kivétel
szabályába tartozó dolgozat felolvasását,
személyes megnevezés esetén beüld
legkelebb egy év alatt széklet foglalt; külsőben meg-
száza megnevezésén."

Lehetetlen esetek, melyekben kivált vidéken la-
gátolhatatlan a határidőt megtartani: de hallgat-
elűzni a szabály meg nem tartatását, amelyet
mint összes szabályzatunkat szőlőseink tekintetén
kivételre emelne figyelemre kellene J. Aladár
szükségtelen.

Indoklásba hozatik tehát, hogy egyelőre az
1861. ¹⁸⁶¹ig választott székletfoglatás által meg nem emel-
tekett tagok nevei a kivételből kitöröltesse, az 1861-
és 1865-ig választott a szabályokra emeltesse, jö-
vőre pedig a titokzáró hivatal oda utasítsa, hogy
evidenciában tartás végett az újban választottakat,
míg széklet nem foglaltak, a sorozatba fel ne vegye."

853
1865

Jan. 26. 1865.
Zollner Mór
Lugany Béla
Hollán Ernő

Kemény László
Königsberg László
Jóshörményi
r. tag Jolly János utaz
Gyengyósnál

Hargittai Magdolna

VÁLTOZATOS SZERKEZETEK

SZÉKFOGLALÓK
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIAÁN

A 2010. május 3-án megválasztott
akadémikusok székfoglalói

Hargittai Magdolna

VÁLTOZATOS SZERKEZETEK



Magyar Tudományos Akadémia • 2014

Az előadás elhangzott 2010. szeptember 21-én

Sorozatszerkesztő: Bertók Krisztina

Olvasószerkesztő: Laczkó Krisztina

Borító és tipográfia: Auri Grafika

ISSN 1419-8959

ISBN 978-963-508-755-6

© Hargittai Magdolna

Kiadja a Magyar Tudományos Akadémia
Kiadásért felel: Lovász László, az MTA elnöke
Felelős szerkesztő: Kindert Judit
Nyomdai munkálatok: Kódex Könyvgyártó Kft.

Előadásomban a levelező taggá választásom óta végzett munkánkról számolok be. Esetenként, amikor az új eredmények szorosan kapcsolódnak a korábbi munkákhoz, a teljesebb kép kedvéért azokat is megemlítem.

Bevezetés

A szerves kémia nagy kihívás a szerkezeti kémikus számára, többek között a lehető legváltozatosabb kötési viszonyai miatt, hiszen a teljesen ionostól a teljesen kovalensig és a gyenge kölcsönhatásokig minden változat előfordul vegyületei körében. Az elmúlt években a szerves rendszerek egyik jelentős csoportjával, a fémek halogénideivel foglalkoztam, amelyek felölelik a periódusos rendszer minden fémének minden halogénnel alkotott vegyületét. Előadásomban a fém-halogenideken keresztül tárgyalom a szerves szerkezetek néhány általános jellegzetességét.¹

Mint általában a szerves vegyületek többsége, a legtöbb fém-halogenid is közönséges körülmények között szilárd halmazállapotú. Erősen ionos jellegük miatt a fématomokat különböző koordinációban veszik körül a halogénatomok. A szerkezeti szerves kémiával kapcsolatos első Nobel-díjat, még 1913-ban, Alfred Werner kapta, aki felfedezte, hogy a szerves vegyületekben a fématomokat nagyobb számú más atom veszi körül, mint amennyit formálisan vegyértékük megengedne; általában vagy 4, egy tetraéder vagy 6, egy oktaéder csúcsainak megfelelően.

Az alumínium-halogenidek jól példázzák a fém-halogenidekre jellemző leggyakoribb kristályszerkezeteket. Az alumínium-trifluorid kristályában az alumíniumiont 6 fluoridion veszi körül, oktaéderez elrendeződésben. A koordináció ugyanilyen az alumínium-triklorid esetében is, azzal a különbséggel, hogy az már rétegrácsos szerkezet. Nyilvánvaló, hogy egyikben sem lehet közvetlenül molekulákat felismerni. Végül az alumínium-tribromid azon ritka fém-halogenidek egyike, amelyeknek olyan molekuláris kristályai vannak, amelyek dimer egységekből épülnek fel.

A szervesetlen vegyületek kristályainak térrácsos vagy rétegrácsos felépítése miatt a fázisváltozás drasztikus szerkezeti változással jár együtt. Tekintsük például a rétegrácsos vas-trikloridot – amelyben a kloridionok hatos koordinációban veszik körül a vasiont –, amely viszonylag alacsony hőmérsékleten szublimál, dimer molekulaként. Ezek a dimer molekulák további néhány száz fokkal magasabb hőmérsékleten monomer FeCl_3 -molekulákká disszociálnak. Számításaink szerint a nagyobb gázfázisú oligomerek között azok a stabilisabbak, amelyek szerkezetében fellelhető a szerkezeti kapcsolat a kristályéval, tehát tekinthetők mintegy átmenetnek a kristályszerkezet felé.²

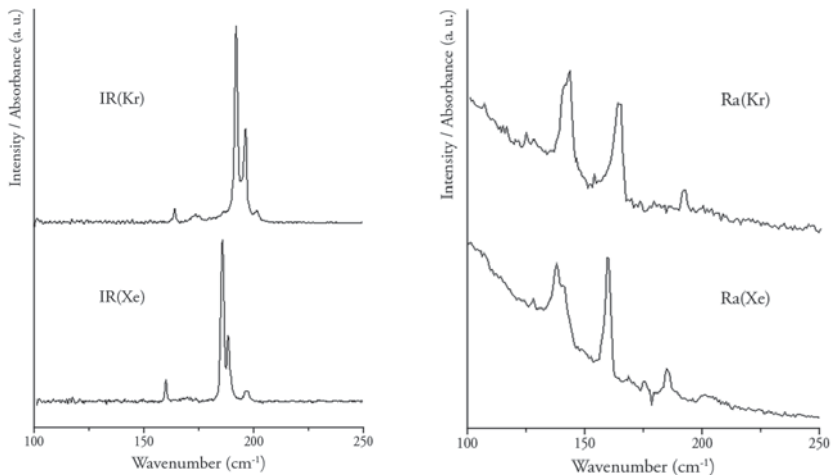
A már említett molekulakristályos alumínium-tribromidtól és a hozzá hasonló vegyületektől eltekintve, a legtöbb szervesetlen vegyület, köztük a fém-halogenidek többségének esetében is, csak a gázfázisban beszélhetünk a molekuláikról. Ezeket egyszerű képletek írják le, de az egyszerű képlet ebben az esetben megtévesztő, mert szerkezetük korántsem egyszerű. Erre azonban csak a legutóbbi időkben derült fény, köszönhetően a kísérleti és az elméleti szerkezetmeghatározási módszerek rohamos fejlődésének. A nagy pontossággal meghatározott szerkezetek sokszor váratlan eredményekhez vezetnek, amelyek arra utalnak, hogy egyszerű összegképletük ellenére is ezek a molekulák bonyolultabb felépítésűek. Előadásom fő témája ezek a sok esetben váratlan szerkezetek.

Bizonytalan szerkezetek

A szervetlen molekulaszervezetek kutatásában gyakran előfordul, hogy különböző módszerek különböző szerkezeteket állapítanak meg még viszonylag egyszerűnek tűnő molekulára is. Sok oka lehet ennek, így például a mérési módszerek alapjául szolgáló kölcsönhatások természetének a különbözősége, a kísérleti körülmények közötti eltérés vagy bizonyos szerkezeti részletek, amelyekre nem minden módszer egyformán érzékeny. Itt a lantanida-trihalogenidekkel kapcsolatos szerkezeti érdekességeket említem meg a diszprózium-trihalogenidek példáján. Elektron-difrakciós és különböző rezgési spektroszkópiai kísérletekkel vizsgáltuk őket, kiegészítve magas szintű kvantumkémiai számításokkal.^{3,4}

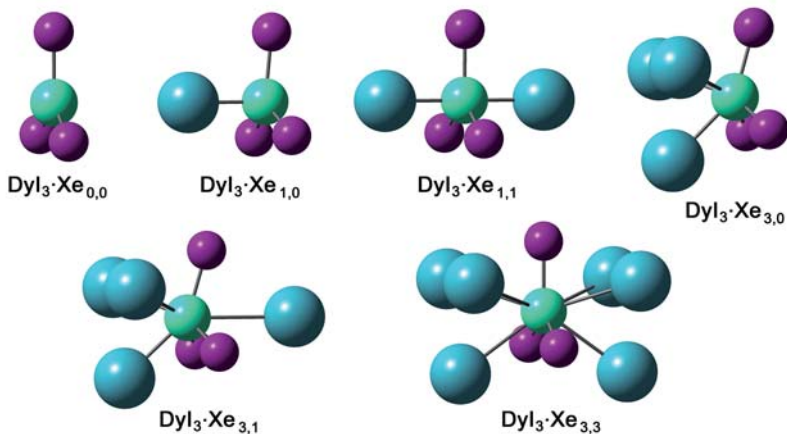
Az irodalmi adatok ellentmondásosak abban, hogy ezeknek a molekuláknak az alakja sík vagy piramisos. Saját számításaink szerint, legalábbis a DyCl_3 ,⁵ a DyBr_3 ³ és a DyI_3 ⁴ síkbeliek. Rezgési spektroszkópiai adataink viszont ellentmondásosnak bizonyultak. Az 1. ábrán bal oldalon látható a DyI_3 -mátrix izolációs infravörös spektruma kétféle mátrixban (Kr és Xe). Ezekben megjelenik egy sáv 160 cm^{-1} körül, amely a szimmetrikus kötésnyújtásnak felel meg. Ez a normálrezgés tiltott az infravörös spektrumban egy D_{3h} -szimmetriájú molekulára, ezért megjelenéséből arra lehet következtetni, hogy a molekula piramisos, C_{3v} -szimmetriájú. Az ábrán jobb oldalon láthatók az ugyanezen mátrixokban felvett Raman-spektrumok is, amelyekben a várokozásnak megfelelően ugyancsak megjelenik az erős ν_1 -szimmetrikus kötésnyújtási rezgés, ugyanott, ahol az infrában, és ez azt bizonyítja, hogy az előbbi jellegzetesség valóban piramisos szerkezethez tartozik.

Ugyanakkor, a mátrixizolációs Raman-spektrumokban egy másik erős sáv is megjelenik 140 cm^{-1} körül, amely a számított sík molekulához tartozó szimmetrikus kötésnyújtási frekvenciának felel meg (lásd az 1. ábrán, jobb oldalon). Lehetséges akkor, hogy mind sík, mind pedig piramisos DyI_3 -molekulák léteznek a mátrixokban? Számításokat végeztünk a DyI_3 -molekula és a külön-



1. ábra. A DyI_3 -mátrix izolációs spektrumai Kr- és Xe-mátrixokban⁴

böző számú nemesgázatomok által képzett komplexekre, és ezek azt mutatták, hogy a komplexek meglehetősen stabilisak, ezért valószínű, hogy a mátrixban valóban létrejönnek. Azt találtuk, hogy amennyiben a nemesgázatomok két oldalról szimmetrikusan kapcsolódnak a DyI_3 -molekulához, az síkbeli marad, míg aszimmetrikus kapcsolódás esetén piramisossá válik. A 2. ábra mutat néhány ilyen komplex molekulát; stabilizációs energiáikat az ábraaláírásban adtuk meg. Ez a megfigyelés arra figyelmeztet, hogy a mátrixizolációs spektroszkópiában nem szabad a mátrixként szolgáló nemesgázatomokat teljesen közömbösnek tekinteni. Mátrixhatást már korábban is megfigyelték; esetünkben az volt a különleges, hogy a mátrix anyagával létrejött komplexek képződése kétféle szerkezethez vezetett. Vizsgálatunk alapján érthető, hogy miért számolhattak be sokféle spektroszkópiai kísérlet nyomán piramisos szerkezetekről egyébként síkbeli lantanida-trihalogenid-molekulák esetében.



2. ábra. A DyI_3 mátrixizolációs rezgési spektroszkópiai vizsgálata során a nemesgázmátrixban képződő komplexek néhány lehetséges szerkezete.⁴ Stabilizációs energiák, első sor: 0, -29, -50, -45 kJ/mol és második sor: -53 és -51 kJ/mol (a különálló DyI_3 -egységek és az n darab nemesgázatom összen energiájához viszonyítva)

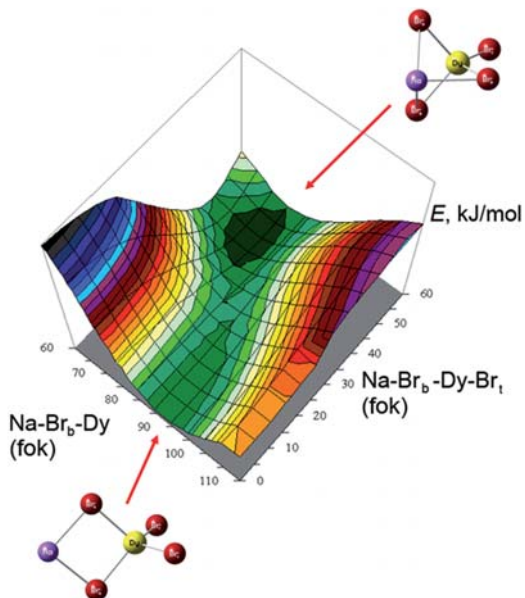
Továbbra is a lantanidavegyületeknél maradván, általánosan elfogadott az elképzelés, hogy a lantanidákban a 4f pályák olyan mélyen helyezkednek el az elektronhéjban (a lantanidákban a vegyértékhéj a 6. héj), hogy nem gyakorolnak hatást a molekulaszervezetre. Mi is így találtuk ezt a monomer molekulákra, amelyek alapállapotú és különböző gerjesztett elektronállapotú molekuláiban a kötéshossz azonos. Ezért volt meglepő, hogy dimer molekuláik egyes kötésszögei feltűnően, akár 4° -kal is, eltérhetnek az elektronállapottól függően – vagyis attól függően, hogy az elektronok hogyan osztoznak az üres 4f pályákon.^{5,3,4} Úgy tűnik, hogy ez összefüggésbe hozható a 4f pályák alakjával; vagyis mégsem annyira közömbösek a 4f elektronok, mint ahogy azt eddig hittük – és képesek arra, hogy befolyásolják a viszonylag könnyen változtatható kötésszögeket.

„Mozgékony” szerkezetek

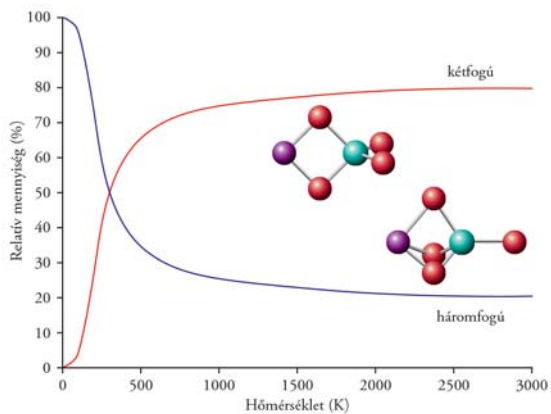
Mozgékonynak („floppy”) azokat a molekulaszerkezeteket nevezzük, amelyek könnyen változtatják az alakjukat. Ezeknek a molekuláknak a körébe sok ipari-
lag fontos rendszer tartozik. A lantanida-halogenideknek alkáli-halogenidekkel képzett komplexei gyakorlati szempontból azért fontosak, mert a fém-halogenid lámpákban is képződnek a lámpa magas, esetleg több ezer fokos működési hő-
mérsékletén. A molekula alapegysége az LnX_4^- anion, amely körül az alkáliion könnyen mozog, ezért többféle szerkezet is elképzelhető.^{6,7,8} A 3. ábra egy ilyen molekula potenciálisenergia-felületét mutatja; ezen látszik, hogy ebben az esetben a legkedvezőbb szerkezet az, amelyben az alkáliion három halogén-
atomhoz kapcsolódik. A rendszer azonban nagyon kis (már 10 kJ/mol alatti) energiabefektetéssel átfordulhat a kétfogú szerkezetbe, amely szintén stabilis. Az a szerkezet azonban, amelyben az alkáliatom csak egy halogénhez kapcsolo-
dódik, nem stabilis.

Megvizsgáltuk, vajon a lámpák magas hőmérsékletén melyik szerkezet a legstabilisabb, és azt találtuk, hogy ez már nem a háromfogú szerkezet. A hő-
mérséklet növelésével viszonylag hamar a kétfogú szerkezet válik uralkodóvá, és a gőzfázisban mintegy 80%-ban ez van jelen, ahogy a 4. ábra illusztrálja. A magyarázat a két szerkezetet jellemző entrópia eltéréseben található.

„Mozgékony szerkezetű” molekulának tekinthetők a stroncium-diklorid és a stroncium-dibromid is, mivel behajlításukhoz (vagy kiegyenesítésükhöz) nagyon kis energia is elégséges. Ezért nevezik a SrCl_2 - és a SrBr_2 -molekulát gyakran „kvázilineárisnak”. A kvázilineáris elnevezést olyan molekulákra alkalmaz-
ják, amelyekben a lineáris állapotnak megfelelő energiagát kisebb, mint a molekula hajlítási frekvenciája, vagy nagyjából azzal azonos mértékű; ezért a valódi alapállapot igen nehezen észlelhető. ElektronDIFFRAKCIÓVAL vizsgáltuk mindkét molekulát,^{9,10} a stroncium-dikloridot magas szintű kvantumkémiai

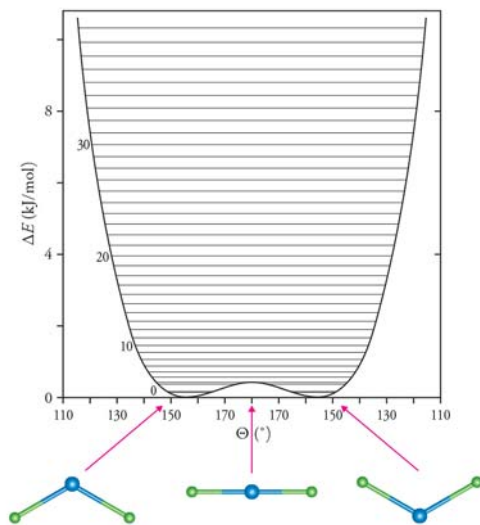


3. ábra. A NaDyBr_4 vegyes komplex potenciálisenergia-felülete a lehetséges szerkezetek helyének bejelölésével



4. ábra. A NaDyBr_4 -komplex szerkezetének változása a hőmérséklettel¹

számításokkal is. Az 5. ábra a molekula láthatóan erősen anharmonikus hajlítási potenciálfüggvényét mutatja be.



5. ábra. A SrCl_2 -molekula hajlítási potenciálisenergia-felülete (MP2//4f3g1h/ccpV5Z)⁹

A SrCl_2 elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklete $1500(50) \text{ K}^a$ volt. Ezen a hőmérsékleten a molekulák többsége hajlított, ezért ilyen esetben a kísérlet a sokféle „hajlítottságú” molekula átlagát észleli. Ugyanakkor, a számítások szempontjából is nehéz feladatot jelent egy ilyen változékonny rendszer, mert a nagyon kis energiakülönbségek miatt a számítás eredménye erősen módszer- és bázisfüggő. Végül, a kísérlet és a számítások együttes alkalmazásával sikerült megbízhatóan meghatározni a molekula szerkezetét, és a kétféle módszer

^a Itt és az alábbiakban az értékek mellett zárójelben tüntettük fel a hibahatárokat a paraméterérték utolsó jegyének megfelelően.

eredményei – természetesen azonos fizikai tartalomra konvertálva – egyeznek. Az egyensúlyi Sr–Cl-kötéshossz 2,606 Å a sűrűségfüggvény-számításból és 2,607(13) Å a kísérletből. A kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötéshossz 2,625(10) Å, és az ugyancsak kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötésszög pedig 142(4)° a kísérletből és 145° a számításból. A magas szintű számítások alapján a SrCl₂-molekula egyensúlyi állapotában is hajlított, 153,5(26)°-os kötésszöggel.⁹

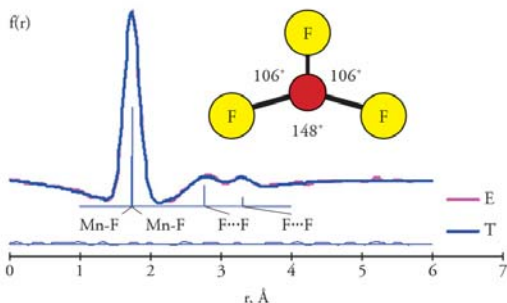
A Jahn–Teller-hatás

A Jahn–Teller-hatás eredeti megfogalmazása szerint egy nemlineáris, szimmetrikus, elfajult elektronállapotú molekula nem stabilis, és ezért kisebb szimmetriájú szerkezeté torzul, ezáltal az elfajultság megszűnik.^{11,12,13} Szemléletesen, ha egy nagy szimmetriájú molekulának vannak részlegesen betöltött elfajult elektronpályái, akkor az elektronsűrűség-eloszlás szimmetriája kisebb, mint a magkonfiguráció szimmetriája – vagyis a rendszer nincs egyensúlyban. Emiatt a magok kimozdulnak a nagy szimmetriájú állapotból, szimmetriájuk csökken, kisebb energiájú állapotba kerülnek, és a rendszer ily módon stabilizálódik.^{14,15}

A réz-diklorid és a mangán-trifluorid kristályai a Jahn–Teller-effektus tipikus példái. Mindkettőben a fémiot hatos koordinációban veszik körül a halogenidionok, de nem egyforma távolságban, mint ahogy ezt egy szabályos oktaédes elrendezésben várnánk, mert a hat halogenidion közül két egymással szemközti halogenidion jóval távolabb van, mint a másik négy, tehát a szerkezet tetragonálisan megnyúlt, D_{4h} -szimmetriájú.

Gázfázisú elektrondiffrakcióval és kvantumkémiaili számításokkal meghatároztuk a mangán-trifluorid molekulaszervezetét.¹⁶ Megállapítottuk, hogy a MnF₃ szabad molekuláiban is történik Jahn–Teller-torzulás, és ennek következtében a molekula a várható legnagyobb (D_{3h}) szimmetria helyett csak C_{2v} -szimmetriájú. Mindez szépen látszik a molekula úgynevezett elektrondiffrakciós radiális eloszlásán (a gőzben lévő molekulák atom-atom

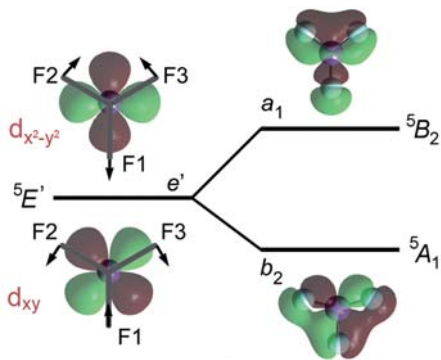
távolságainak valószínűségi sűrűségeloszlásán 6. ábra): az F...F nemkötő távolságnak megfelelő csúcs felhasad, annak következtében, hogy a molekula szögei a 120° -hoz képest erősen torzulnak (két 106° -os és egy 148° -os szög); emellett a Mn–F-kötések is egy rövidebb és két hosszabb kötésként jelentkeznek. A szimmetriacsökkenés stabilizálja a molekulát.



6. ábra. A MnF_3 -molekula elektrondiffrakciós radiális eloszlásgörbéje. A görbe egyértelműen illusztrálja azt, hogy a Jahn–Teller-hatás következtében a molekulában kétféle F...F távolság jelentkezik

A Jahn–Teller-hatás fellépését bizonyos csoportelméleti megfontolásokkal valószínűsíthetjük. Az effektus valójában nem más, mint a molekula elektron-hullámfüggvényének és rezgési hullámfüggvényének a csatolása, és ezért kivételt képez az egyébként általánosan érvényesülő Born–Oppenheimer-közelítés alól.¹⁷ A csoportelméleti megfontolások szerint a torzulás csak akkor lehetséges, ha a molekula alap-elektronállapota szimmetriájának önmagával képzett direkt szorzata felbontásakor kapunk olyan irreducibilis reprezentációkat, amelyek azonosak a molekula valamelyik normálrezgésének a szimmetriájával. A MnF_3 esetében könnyen levezethető, hogy az a közös irreducibilis reprezentáció, amely elvezethet a geometria torzulásához, e' szimmetriájú, és a megfelelő rezgés olyan torzuláshoz vezet, amely a molekula D_{3h} -szimmetriáját C_{2v} -szimmetriára csökkenti.

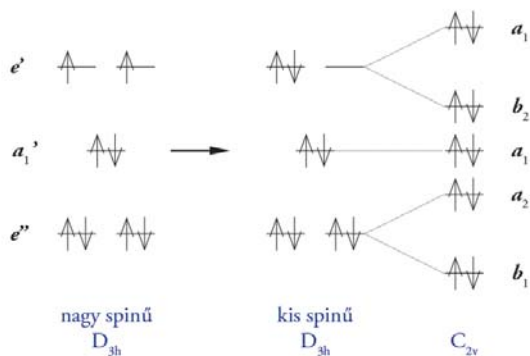
Más módon is beláthatjuk a Jahn–Teller-torzulás okát, ahogy ezt itt a MnF_3 példájával illusztrálom (7. ábra).^{1,14} A torzulatlan szerkezetben egy elektron van egy kétszeresen elfajult δ pályán, és attól függően, hogy a két idetartozó pálya (a d_{xy} és a $d_{x^2-y^2}$) közül melyikre kerül az elektron, más és más szerkezet várható. Ha az elektron a d_{xy} pályán van (lásd a 7. ábra alsó részén), ennek a pályának a töltéssűrűsége és az erősen negatívan töltött fluoridionok taszítják egymást, ennek következtében a két érintett kötés, a Mn–F2- és a Mn–F3-kötés, megnyúlik, és a köztük lévő szög kinyílik, miközben a harmadik, a Mn–F1-kötés, kissé megrövidül. Ez elvezet a C_{2v} -szimmetriájú 5A_1 alapállapothoz, ahogyan az ábrán látható. Ugyanakkor, ha az elektron a $d_{x^2-y^2}$ pályán van (7. ábrán felül), a fent említett elektrosztatikus taszítás miatt a Mn–F2- és a Mn–F3-kötés közti szög bezárul, és a kötések rövidülnek, míg az ebben az esetben kedvezőtlen helyzetű Mn–F1-kötés megnyúlik. Ennek a változatnak az 5B_2 átmeneti állapot felel meg.



7. ábra. A Jahn–Teller-hatás illusztrálása a MnF_3 -molekula példáján^{1,14}

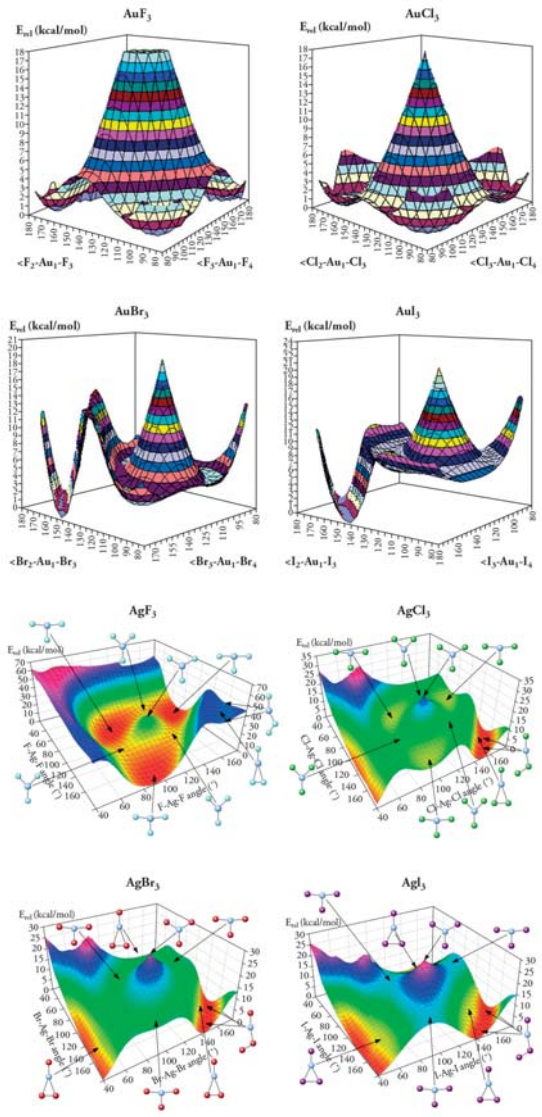
Erős és az előbbihez hasonló jellegű Jahn–Teller-hatást figyeltünk meg az arany- és az ezüst-trihalogenidekben is.^{18,19,20,21} Érdekes különbség van azonban a MnF_3 és a 11. csoport trihalogenidjei között, ami elektronszerkezetük külön-

bözőségére vezethető vissza. A mangán-trifluoridnak 4, míg az arany- és az ezüst-trihalogenideknek 8 d elektronja van. Ezért, amíg a MnF_3 -ban egyértelműen várható a pályafelhasadás, ez kevésbé egyértelmű a 11. csoport elemeinél. Ahogy a 8. *ábra* mutatja, az utóbbinál a Hund-szabállyal összhangban nagy spinű D_{3h} -szerkezet várható, és ennél az elektroneloszlásnál nem számíthatunk Jahn–Teller-torzulásra, hiszen az nem okozna energianyereséget. Ezekben a szerkezetekben Jahn–Teller-torzulás csak a kis spinű szerkezetre várható, amely viszont magasabb energiájú, mint a nagy spinű szerkezet. Számításaink viszont azt mutatták, hogy a Jahn–Teller-torzulás nyújtotta energianyereség olyan nagy, hogy ez bőven „fedezi” a spinpárosodást, és még így is energianyereség következik be. Ezt az érdekes jelenséget a Jahn–Teller-hatás által kiváltott „spin crossover”-nek, spinváltásnak nevezzük.



8. ábra. Az arany d elektronpályáinak betöltöttsége az arany trihalogenidjeiben

Kiszámítottuk az arany- és az ezüst-trihalogenidek teljes potenciálisenergia-felületét.^{20,21} Ezeket a 9. *ábra* mutatja. Az AgF_3 és különösen az AuF_3 és az AuCl_3 esetében tipikus, úgynevezett mexikói kalap alakú potenciálfelületet kapunk, amely jól érzékelteti, hogy a nagy szimmetriájú D_{3h} -szerkezet na-

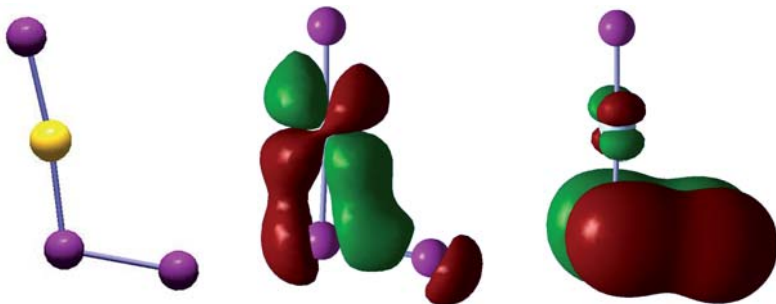


9. ábra. Az AuX₃- és AgX₃-molekulák potenciálisenergia-felületei^{20,21}

gyon magasan helyezkedik el, és a minimumszerkezetnek három egyforma mélységű völgy felel meg, köztük kissé nagyobb és egyforma energiájú átmeneti szerkezetekkel. Az AuF_3 , az AuCl_3 és az AgF_3 esetében ez az átmeneti szerkezeteknek megfelelő gát elég magas ahhoz, hogy egy kísérlet külön érzékelhesse a minimumszerkezeteket. Ezt a viszonylag ritka jelenséget *statikus* Jahn–Teller-hatásnak nevezzük. Ha a gát a minimumok között alacsony, és a rendszer ezért könnyen átfordul, *dinamikus* Jahn–Teller-hatásról beszélünk, és ilyen esetben a kísérlet nagy valószínűséggel csak a szerkezetek átlagát érzékeli, ami elképzelhető, hogy a torzulatlan nagy szimmetriájú szerkezetnek felel meg. Ezért is voltunk különösen szerencsések a MnF_3 -molekulával, amelyben elektrondiffrakciós kísérletünkkel egyértelműen kimutathattuk a statikus Jahn–Teller-hatást.

Az AuBr_3 - és az AuI_3 -molekulákban, valamint az AuF_3 kivételével az összes ezüst-trihalogenid esetében egy újabb, eddig ismeretlen szerkezethez tartozó minimumot találtunk a potenciálisenergia-felületen. Ez a minimum a Jahn–Teller-felületen kívül van, és mélyebb, mint annak bármelyik pontja (lásd 9. *ábra*). Az arany-tribromid esetében magas energiagát választja el ezt a minimumot a Jahn–Teller-felülettől, míg az arany-trijodidnál energiagát leküzdése nélkül el lehet ide jutni, és ugyanez érvényes a három ezüst-trihalogenidre is.

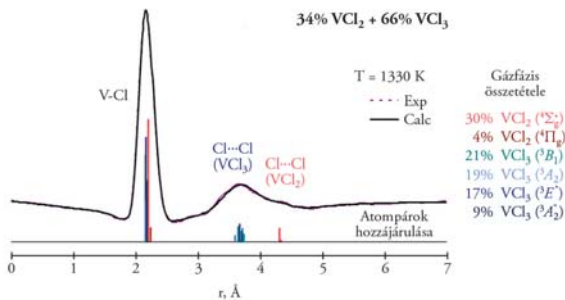
A mély minimumnak megfelelő szerkezetet a 10. *ábra* mutatja; ez a molekula valójában a nemesfém-monohalogenid és egy halogénmolekula donor-akceptor komplexe. A szintén bemutatott két molekulapálya jól illusztrálja a valóságos trihalogenidektől eltérő kötésviszonyokat. A termodinamikai számítások az AgI_2 - és az AuI_2 -molekulákat stabilisnak mutatják.^{20,21} A jód-molekula gyakran képez donor-akceptor komplexeket, amelyekben általában akceptorként szerepel, itt azonban más a helyzet. Számításaink egyértelműen azt mutatják, hogy ebben a rendszerben a jód a donor és az AuI - vagy az AgI -molekula az akceptor.



10. ábra. Az $\text{AgI}\cdot\text{I}_2$ - és az $\text{AuI}\cdot\text{I}_2$ -molekulák szerkezete és két molekulapályája^{20,21}

További példát találunk a Jahn–Teller-hatásra a vanádium-halogenidek körében.²² Eredetileg a VCl_2 molekulaszervezetét szerettük volna meghatározni, de az anyag elpárolgatásakor kiderült, hogy a vegyület a magas, 1060 K hőmérsékleten részben elbomlott VCl_3 -ra és klórra. A bonyolult gőzösszetétel miatt az elektrondiffrakciós kísérlet alapján egyedül lehetetlen lenne megbízhatóan meghatározni a molekulák szerkezetét. Ezért kvantumkémiai számításokat végeztünk mind a di-, mind a trihalogenidre. A VCl_2 -ben három, a VCl_3 -ban mindössze két elektron van a 10 elektront befogadni képes 3d pályán. Ez az egyik oka annak, hogy a különböző elektronállapotok között nagyon kicsi az energiakülönbség. Multireferenciás számításaink ezt igazolták is, különösen a VCl_3 -ra. Az alapállapot egy Jahn–Teller-torzult 3A_2 szimmetriájú állapot, de ez csak nagyon kis energiával stabilisabb, mint a ${}^3E''$ szimmetriájú szerkezet. Arra kellett számítanunk, hogy a gőzfázisban az alapállapotú molekulák mellett többféle gerjesztett elektronállapotú molekula is jelen van. Valóban, ahogy a 11. ábrán az elektrondiffrakciós radiális eloszlási görbe mutatja, négyféle VCl_3 - és kétféle VCl_2 -molekula jelenléte várható a gőzben. Nyilvánvaló, hogy ilyen sokféle és nagyon hasonló atom-atom távolságokat tartalmazó molekulára csak átlagszerkezetet lehetne a kísérletből meghatározni. Ugyanakkor, bizonyos paramétereket, így például a különböző molekulák kötэшosszai-

nak a különbségét, átvéve a számításból az analízis jó egyezést eredményezett a kísérleti és az elméleti eloszlások között, és ez alátámasztja a többféle módszer együttes alkalmazásának az előnyeit különösen bonyolult rendszerek esetében.



11. ábra. A vanádium-diklorid elpárolgatásakor képződő gőz összetétele az elektrondiffrakciós vizsgálat és kvantumkémiai számítások alapján²²

Renner–Teller-hatás

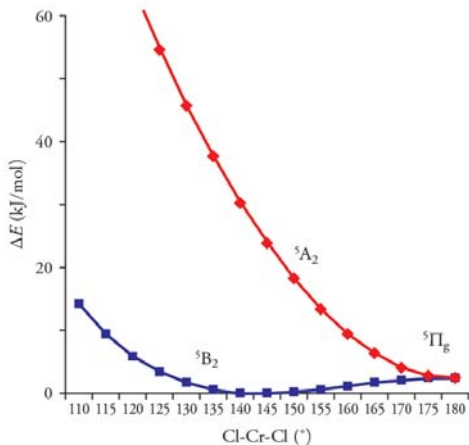
A Renner–Teller-hatás szorosan kapcsolódik a Jahn–Teller-hatáshoz.^{14,15} Az utóbbi jellemzésekor mindig megemlítjük, hogy „nemlineáris molekulákra” érvényes. Könnyű belátni, hogy miért van ez a megkötés. Tekintsünk egy lineárisnak várható háromatomos molekulát, mint amilyen például a CrCl_2 . Ebben a króm d elektron konfigurációja d^4 , a lehetséges elektronállapotok közül a Π elektronállapotban várhatnánk Jahn–Teller-hatást. Az egyetlen normálrezgés, amely csökkentheti a molekula szimmetriáját, a degenerált π szimmetriájú hajlítás. A csoportelmélet szabályai szerint azonban nincs lehetőség torzulásra, mivel nincs megfelelő $-\pi$ szimmetriájú – irreducibilis reprezentáció a Π elektronállapotnak önmagával való direkt szorzatában. Ezért az elektronrezgési kölcsönhatásban a lineáris tag eltűnik. Ugyanakkor, ez nem jelenti azt, hogy nem lehetnek akár jelentős négyzetes tagok; és ha igen, bekövetkezhet torzulás, és ez a Renner–Teller-hatás.

Egyszerű megfontolásokkal is könnyű ezt belátni. A Π elektronállapotban egy elektron van egy elfajult π pályán; ami ebben az esetben vagy a d_{xz} vagy a d_{yz} pálya. Egy lineáris háromatomos molekula esetében a molekula szimmetriáját a hajlítási rezgés csökkentheti, amely egy kétszeresen degenerált rezgés. Nyilvánvaló, hogy ha abban a síkban próbáljuk a molekulát behajlítani, amelyben az elektron van, ez nehezebb lesz, és nem ugyanakkora energiát igényel, mint az arra merőleges síkban, amelyikben a d pálya üres. Ezáltal a hajlítási rezgés többé már nem elfajult, a molekula behajlik, szimmetriája csökken.

A Renner–Teller-hatás természeténél fogva gyengébb, mint a Jahn–Teller-hatás, és ezért sokszor csak dinamikus jellegű, és ezáltal kísérleti módszerekkel nehezen érzékelhető. Ezért különösen szerencsések voltunk, hogy két rendszerben is ki tudtuk mutatni a Renner–Teller-hatást. A CrF_2 -molekulára végzett kvantumkémiai számításaink igazolták a Renner–Teller-hatás megjelenését, amennyiben a lineáris Π elektronállapot nem a legstabilisabb szerkezet.²³ Szétválík két nem elfajult szimmetriájú szerkezetre, amelyek közül a $140\text{--}150^\circ$ -os kötőszögű 5B_2 elektronállapot valamivel stabilisabb, mint a Π állapot. Ugyanakkor, az energiakülönbség a lineáris és a hajlított szerkezet között olyan kicsi és módszerfüggő, hogy nincs esély arra, hogy kísérlettel az energiaminimumhoz tartozó szerkezetet meghatározhassuk. Ezek mellett a szerkezetek mellett van még egy másik szerkezet is energetikailag közel, ezért annak a jelenlétére is számítani kell az elektrondiffrakciós kísérlet körülményei között. A számított bonyolult összetételnek megfelelő modell kiválóan egyezik a kísérleti eloszlással, de ez nem tekinthető bizonyítéknak, és csak annyit mondhatunk, hogy a számítások által javasolt szerkezetek és a gőzösszetétel összhangban van a kísérleti megfigyelésekkel.

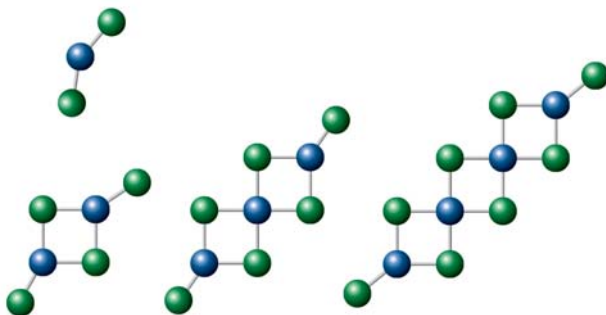
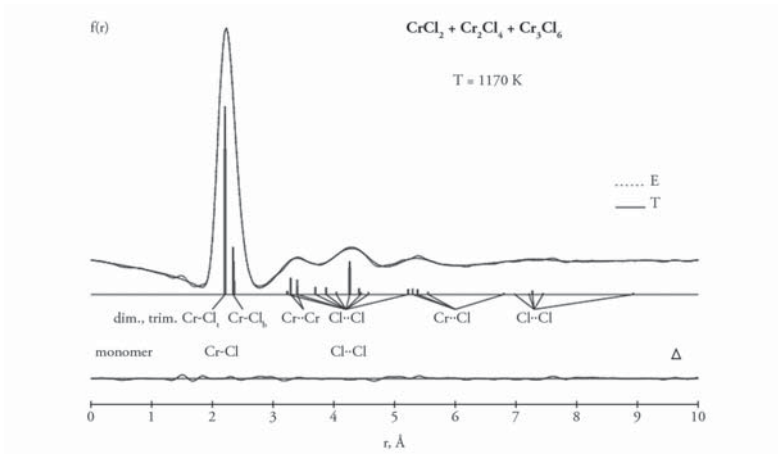
A króm-diklorid valamivel egyértelműbb eset.²⁴ Itt a különböző szintű számítások egyértelműen jelzik a Renner–Teller-torzulást (lásd 12. ábra), a számított kötőszög 147° . Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis szintén arra

utalt, hogy a CrCl_2 -molekula hajlított $149,9(9)^\circ$ -os szöggel; a lineáris molekulára számított modellt nem egyezik a kísérleti eloszlásokkal. A számított és kísérleti kötéshosszak is jól egyeznek, az egyensúlyi kötéshossz a számításból $2,193 \text{ \AA}$, a kísérletről pedig $2,196(20) \text{ \AA}$, míg a hőmérsékletre átlagolt kötéshossz $2,214(13) \text{ \AA}$.



12. ábra. A CrCl_2 -molekula Renner–Teller-torzulását mutató potenciálgörbe²⁴

A króm-diklorid elektrondiffrakciós kísérletének analízise szerint a gőzben többféle molekula van jelen, a monomer mellett dimerek és trimerek is (lásd 13. ábra). A dimer két halogénhidas szerkezet, amely a várható D_{2h} -szimmetria helyett kisebb, C_{2v} -szimmetriájú, feltehetően az úgynevezett pszeudo-Jahn–Teller-hatás következtében. Erről a jelenségről akkor beszélünk, ha egy molekula két elektronállapota kerül közel egymáshoz, és azok keverednek. A trimermolekulára végzett számításaink szokatlan szerkezethez vezettek, a megszokott hatos gyűrű helyett két négyes gyűrű összekapcsolódásával alakul ki a szerkezet. Ez a négyes gyűrűkből álló egység szerepel ezután a nagyobb oligomerekben, és végül a króm-diklorid kristályrácsában is, amely ilyen né-



13. ábra. Felül: a króm-diklorid gőzében lévő molekulák radiális eloszlásgörbéje és alul: a monomer és a kisebb oligomerek szerkezeti modelljei²⁴

gyes gyűrűs láncokból épül fel. Így a monomer molekulától kezdve a kristályig a kapcsolat egyértelmű. A kristály, éppen a láncszerkezet miatt, amint az várható, Jahn–Teller-hatást mutat. Ezáltal a króm-diklorid-rendszer egészen különleges annyiban, hogy az összes elektronrezgési kölcsönhatás megjelenik benne: a Renner–Teller-hatás (monomer molekula), a pszeudo-Jahn–Teller-hatás (dimer) és végül a Jahn–Teller-hatás (kristály). Még egy érdekességet ér

demés megemlíteni: a dimerektől kezdve a kristályszerkezetig, a krómatomok 4 azonos spinű d elektronjának iránya a szomszédos krómatomokon ellentétes, tehát antiferromágneses csatolást mutat.

Relativisztikus hatás

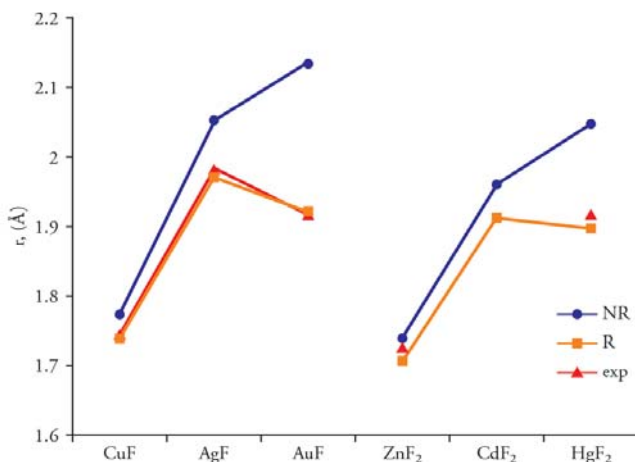
A molekulákban a relativisztikus hatás következménye az s pályák összehúzódása, a d pályák kiterjedése és a spin-pálya csatolás. Az elektron tömegének relativisztikus növekedése folytán az 1s pálya – és az ortogonalitás következtében az összes többi héj s pályája is – összehúzódik, ez az elsődleges effektus. Az s pályák összehúzódásuk következtében közelebb kerülnek a maghoz, ezáltal jobban árnyékolják a magtöltést, és ez arra vezet, hogy a d és kisebb mértékben az f pályák is lazulnak, energetikailag destabilizálódnak, és kiterjednek – ez a másodlagos hatás. Végül a harmadik következmény a spin-pálya csatolás.

Természetesen, nincs szó valóságos összehúzódásról és kiterjedésről, hiszen a valóságban nem relativisztikus atom nem létezik. Amiről itt szó van, az csak a nem relativisztikus Schrödinger-féle és a relativisztikus Dirac-féle *leírás különbsége*; tehát az egyszerűsített nem tökéletes leíráshoz képest beszélhetünk csak az s pályák összehúzódásáról és a d pályák kiterjedéséről.

A jelenség legszembetűnőbb megnyilvánulása az arany sárga színe, ami annak a következménye, hogy az aranyban az 5d–6s átmenet sokkal kisebb energiájú, mint az ezüstben a 4d–5s átmenet. Relativisztikus hatás nélkül az arany ugyanígy szürke-szürkésfehér lenne, mint az ezüst. Hasonlóan, a higany cseppfolyós halmazállapota is a 6s héj összehúzódásának tulajdonítható.

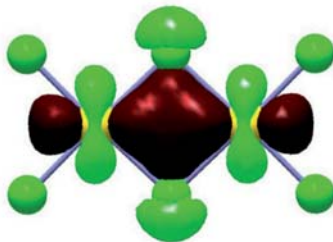
Molekulák szerkezetében a relativisztikus hatás legegyszerűbb megnyilvánulása a kötések rövidülése a feltételezett nem relativisztikus modellhez képest. A periódusos rendszer oszlopaiban lefelé haladva azt várjuk, hogy az atomok méretnövekedésével együtt azok kötéhossza is nő a különböző mole-

kuláikban. A 14. ábra a 11. és a 12. csoport mono- és dihalogenideiben mutatja a kötéshossz változását. A réztől az ezüstig valóban nő a kötéshossz. Ugyanez történik az ezüst és az arany viszonyában, ha nem relativisztikus számításokat végzünk. A relativisztikus számítások azonban mást mutatnak – és ezek egyeznek meg a kísérleti értékekkel. A jelenség hasonló a 12. csoportban is, ha nem is ennyire erősen jelentkezik (az arany különleges helyet foglal el a legnagyobb mérvű relativisztikus hatással; az effektus nő a 4f [lantanidakontrakció] és az 5d pályák [3. átmenetifém-sor kontrakció] feltöltődésével, amely az aragnál fejeződik be).



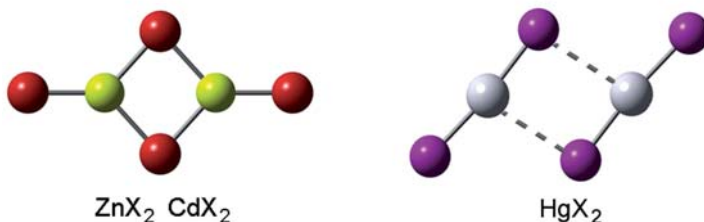
14. ábra. A Cu–Ag–Au és a Zn–Cd–Hg sorában a kötéshosszak változása. NR: nem relativisztikus számítás, R: relativisztikus számítás, exp: kísérlet

Korábban már tárgyaltuk a relativisztikus hatás geometriai jelentekését az arany-trihalogenidek dimerjeinek szerkezetében.²⁵ Annak következtében, hogy az arany 6s héja összehúzódik, és az 5d héja kitágul, az 5d pályák a vegyértékhéj részévé válnak – és ez sík molekulaalakhoz vezet, ahogy ezt a 15. ábra illusztrálja.



15. ábra. A d pályák kötésben való részvételének illusztrálása egy molekulapályával az arany-trifluorid és -triklorid dimerjeiben^{19,20}

A higany-dihalogenidek dimerjei is „szokatlan” szerkezetűek. Más M_2X_4 -dimerek általában D_{2h} -szimmetriájú molekulák, ahogy a Zn_2X_4 - és Cd_2X_4 -szerkezetek mutatják (16. ábra).²⁶ A higany-dihalogenidek dimerjei ugyanakkor C_{2h} -szimmetriájúak, viszonylag gyenge kölcsönhatással (16. ábra). Ennek is a relativisztikus hatás az oka; a higany elektronegativitása jóval nagyobb, mint a cinké és a kadmiumé, ezért kötése nagyobb mértékben kovalens jellegűek, ugyancsak rövidebbek és erősebbek, a monomerjeik pedig sokkal merevebbek, mint a cink- és kadmium-dihalogenidek esetében. Ennek következtében kevésbé hajlamosak arra, hogy dimereket képezzenek. Ugyanezen okok miatt nem alkotnak ionos kristályrácsot (kivéve a higany-difluoridot), és a fém-halogenideknél meglehetősen ritka molekulárcsallal kristályosodnak.²⁶



16. ábra. A cink- és kadmium-dihalogenidek és a higany-dihalogenidek dimerjeinek a szerkezete²⁶

Befejező gondolatok

Kutatásaink alapkutatások. Ugyanakkor, a fém-halogenid-gőzöknek igen sokféle szerepe van különböző ipari folyamatokban. Megjelennek közvetlenül (lámpaipar, halogénmetallurgia, kémiaigőz-transzport) vagy közvetve, mint köztes vagy melléktermékek (pl. fémek viselkedése halogének jelenlétében, égési folyamatokban). Bármelyik esetről is van szó, a gőzben jelen lévő vagy ott képződő molekulák szerkezetének és termodinamikai viselkedésének ismerete fontos, és eredményeinket a gyakorlatban is alkalmazzák.

Előadásomban változatos molekulaszervezetekről beszéltem. Az itt szereplő hatások között vannak olyanok, mint például a relativisztikus hatás, amelyek jelentősen befolyásolják a molekulageometriát. Mások, mint a Renner–Teller-hatás vagy sokszor még a Jahn–Teller-hatás is, sokkal finomabb változásokat jelentenek az egyébként várható szerkezethez képest. Kérdezhetnénk; miért érdekes vagy érdemes egyáltalán ilyen kismértékű szerkezeti változásokkal foglalkozni? Csak egy példát említek annak illusztrálására, hogy ezek a kis szerkezeti változások is mennyire fontos következményekkel járhatnak. A Jahn–Teller-hatást felfedezésekor szerkezeti „különccségnek” tekintették, és hosszú évekig alig jelentek meg róla közlemények. Később is főleg csak kismolekulákban, a vártnál bonyolultabb spektrumok magyarázatára vagy az átmenetifém-vegyületek kristályaiban a vártnál alacsonyabb szimmetriájú szerkezetek magyarázatára alkalmazták. Mindez gyökeresen megváltozott az 1980-as években, amikor Alexander Müller és Georg Bednorz felfedezték a magas hőmérsékletű szupravezetést bizonyos kuprátokban – és rámutattak arra, hogy a jelenség a Jahn–Teller-effektushoz kapcsolható. A felfedezés jelentőségét mi sem mutatja jobban, mint az, hogy a Nobel-díjak történetében ritka esetként, a felfedezés után egy évvel már Nobel-díjjal tüntették ki a két felfedező. Nobel-előadásukban hangsúlyozták a Jahn–Teller-hatás szerepét

elképzelésük kialakításában, és ábrával is illusztrálták a Jahn–Teller-hatás megjelenését a szerkezeteikben.²⁷

Befejezésül, tisztelettel adózom azoknak a nagy elméknek és munkatár-
saiknak, akik a legtöbbet tették az általam kutatótt jelenségek felismerésében
és magyarázatában. Paul Dirac a relativisztikus effektusok kutatásában játszott
úttörő szerepet, Teller Ede, akinek meghatározó része volt a Jahn–Teller- és
Renner–Teller-hatások felismerésében, és végül Hermann Jahn és Rudolf
Renner, akik a jelenségeket leírták csoportelméleti alapon.



Paul Dirac



Teller Ede



Hermann A. Jahn



Rudolf Renner^b

^b Néhai Marx György, Michael Jahn és Margaret May (London) és Beate Bauer-Renner (Dorum, Németország) szívességéből.

Köszönet

A modern szerkezetkutatás elképzelhetetlen tudományos együttműködések nélkül. A különböző szerkezetvizsgálati módszerek a molekulák más és más tulajdonságairól adnak információt, ezért hatékonyan kiegészítik egymást. Csak akkor tudjuk a molekulák szerkezetét és az azokat meghatározó természeti törvényeket megismerni és megérteni, ha minél több módszert alkalmazunk együtt.

Megköszönöm munkatársaim és diákjaim lelkes és odaadó munkáját. Az elmúlt hat évben végzett munkánkban való részvételéért köszönetet mondok különösen Dr. Varga Zoltánnak és Kolonits Ferencnének, valamint a következő munkatársaimnak itthon és külföldön: Dr. Donald Kelling, Dr. Peter Groen, Prof. Roald Hoffmann, Prof. Giuseppe Lanza, Prof. Joel Liebman, Dr. Hans-Christian Müller-Rösing, Prof. Kirk Peterson, Prof. Axel Schulz, Prof. Peter Schwerdtfeger és Dr. Brian Vest. Megköszönöm Hargittai István tanácsait és azokat az izgalmas és nagy kihívást jelentő, gyakran a kutatásainkból kiinduló, de azokon messze túlmutató projekteket, amelyek egész életünket végigkísérik.

Hivatkozások

1. Hargittai, M. *Accounts Chem. Res.* **2009**, 42, 453–462.
2. Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1039–1045.
3. Groen, C. P.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Peterson, K. A.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 4143–4153.
4. Varga, Z.; Groen, C. P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 6221–6230.
5. Lanza, G.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 074301–14.
6. Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2006**, 17, 225–233.
7. Liebman, J. F.; Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2007**, 18, 269–271.
8. Groen, C. P.; Kovacs, A.; Varga, Z.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 543–556.
9. Varga, Z.; Lanza, G.; Minichino, C.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 8345–8357.
10. Hargittai, M.; Kolonits, M.; Knausz, D.; Hargittai, I. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8980–8985.
11. Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1937**, 161, 220–235.
12. Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
13. Bersuker, I. B. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1067–1114.
14. Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2009**, 20, 21–30.
15. Hargittai, M.; Hargittai, I. *Struct. Chem.* **2009**, 20, 537–540.
16. Hargittai, M.; Réffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C. J.; Heully, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9042–9048.
17. Hargittai, M.; Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*. 3rd Edition; Springer, London, 2009.
18. Réffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapotke, T. M.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3127–3134.
19. Hargittai, M.; Schulz, A.; Réffy, B.; Kolonits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1449–1458.
20. Schulz, A.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* **2001**, 7, 3657–3670.
21. Muller-Rosing, H. C.; Schulz, A.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8133–8145.
22. Varga, Z.; Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2816–2821.
23. Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 468, 143–147.
24. Vest, B.; Varga, Z.; Hargittai, M.; Hermann, A.; Schwerdtfeger, P. *Chem.-Eur. J.* **2008**, 14, 5130–5143.
25. Hargittai, M. *Molekulaszerkezetek a szervetlen kémiában*. Magyar Tudományos Akadémia, Budapest, 2014.
26. Donald, K. J.; Hargittai, M.; Hoffmann, R. *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 158–177.
27. Bednorz, J. G.; Müller, K. A. In: *Nobel Lectures, Physics 1981–1990*. Frangsmyr, T., Ekspang, G. (eds.). World Scientific Co., Singapore, 1993.

Erdy János
Bochtovich Ruffözse

Wenzel Gusztáv

Jábiar Gabon
Nagy János

Terintetes Nagygyűlés! Arany János

Minia felemelő szabályainak 32. §-a egy szót:
Mindem sijnomán választott tag, a külsőből kivétel
lével, osztályába tartozó dolgotat felolvasásával,
vagy személyes meg nem jelenhetés esetén beüldé
sével, legfeljebb egy év alatt sörét foglat; külsőben meg
választása meg nem működően:

Tehetnek esetek, melyekben kivált vidéken la
kolé gátolhatna a határidőt megtartani: de hallga
tag elvérsni e szabály meg nem tartatását, amlyet
tesz, mint örves szabályzatunkat erőlköndt terintetes
át söröségteleu.
Judithányba koratit tehát, hogy egyelőre a
határidőt s sörfoglalás által meg nem
határidőket, az 186

