

A kémia újabb eredményei

1998

Pungor Ernő

Az ionszelektív elektródok elmélete

Csákvári Béla és Pongor Gábor

Az átmenetifémek és
fémorganikus vegyületek sztereokémiája

Császár Attila és Szalay Viktor

Molekularezgések elméleti vizsgálata

AKADÉMIAI KIADÓ

29786

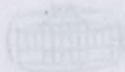
A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

CEKÁRYI BÉLA

A kémia újabb eredményei

BÜCK MICHÁLY, BECHER TIBOR, BUCKLE TIBOR, BODOR GÉZA,
BURGER KÁLMÁN, GOROD SÁNDOR, HLAVAY JÓSEF, HOLLO JÁNOS,
LITKÁ ANTON, MARKÓ LÁSZLÓ, MEDYBIRÁDZSKY KÁLMÁN,
PUNGÖR ERNŐ, SZABAY CSABA, TÖKE LÁSZLÓ, VERTES ATTILA

ALTA



A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

83. kötet

Szerkeszti
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai

BECK MIHÁLY, BÉRCES TIBOR, BILCKLE TIBOR, BODOR GÉZA,
BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR, HLAVAY JÓZSEF, HOLLÓ JÁNOS,
LIPTÁK ANDRÁS, MARKÓ LÁSZLÓ, MEDZIHRADSKY KÁLMÁN,
PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA, TÖKE LÁSZLÓ, VÉRTES ATTILA



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

29786

183504

183504

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI 83

MTAK



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

018584

Megjelent a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával

Magyar
Tudományos Akadémia
Könyvtára

ISBN 963 05 7549 3

Kiadja az Akadémiai Kiadó
1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35.

© Akadémiai Kiadó, 1998

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

M. TUD. AKADEMIA KÖNYVTÁRA
Könyvteltár7445/19 98.. sz.

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Pungor Ernő: Az ionszelektív elektródok elmélete</i>	7
<i>Csákvári Béla és Pongor Gábor: Az átmenetifémek és fémorganikus vegyületek sztereokémiája</i>	39
<i>Császár Attila és Szalay Viktor: Molekularezgések elméleti vizsgálata</i>	213

AZ IONSZELEKTÍV ELEKTÓDOK ELMÉLETE

PUNGOR ERNŐ

1.	Bevezetés	11
2.	Kísérleti módszerek	13
2.1.	Szénhidrogén-elektóda	13
2.2.	Változó-áramú módszer	13
2.3.	Redox-elektroda használata	13
2.4.	Az ionok szállási sebesség meghatározása	13
3.	Kísérletfeladat	17
3.1.	Az O_2 diffúzió állandó meghatározása	17
3.2.	Az elektrolízis állandó meghatározása	17
3.3.	A hidrogén-áramú módszer alkalmazása	17
3.4.	Demonstrációs feladat	17
4.	Folyó mérlegelés	17
4.1.	Az ionszelektív elektóda használata	17
	Írások	17
	Tárgymutató	17

TARTALOM

1.	Bevezetés	11
2.	Kísérleti vizsgálatok	15
2.1.	Szendvicelektrodok	15
2.2.	Válaszidő-vizsgálatok	15
2.3.	Redoxireakciók hatása az elektródra	18
2.4.	Az ionok mélységi behatolása a membránba	23
3.	Következtetések	27
3.1.	Az új elmélet következményeinek vizsgálata	28
3.2.	Az elektródok működésének termodinamikája	32
3.3.	A Nikolsky-összefüggés jelentősége	33
3.4.	Donnan-kizárási hatás	34
4.	Egyéb megjegyzések	35
4.1.	Az ionszelektív elektródok új csoportosítása	35
	Irodalom	37
	Tárgymutató	38

1. BEVEZETÉS

A tudomány történetében kivételesen érdekes terület az üvegelektródok elmélete és az azzal összefüggő tudományok következtetései. Megállapítható volt, hogy bizonyos összetételű üvegelektród az oldatok savasságára ad jelzést (akkor még a pH definíciója nem volt meg). Az 1900-as évek első évtizedében HABER és KLEMENSIEVICZ [1] mutatta ezt ki. A jelenség értelmezése előtt értetlenül álltak az akkori elektrokémikusok. Előtte ugyanis a Nernst-szerinti felfogás teljesen elfogadott volt, hiszen a fém-fémion közötti reakció értelmezése elektronátlépéssel történt. Ebbe a képbe egyáltalán nem illett bele az üvegelektródnál talált jelenség, mivel itt elektronátlépéses magyarázat nem volt alkalmazható.

Természetes az, hogy egy új jelenségre és annak értelmezésére indoklást keresnek. Az is természetes, hogy olyan módon kell az utóbbira törekedni, hogy minél sokoldalúbbak legyenek azok az ismeretek, amelyekre fel lehet építeni az új jelenségek magyarázatát.

Az 1900-as évek második tizedében DONNAN [2] egy igen érdekes kísérletet hajtott végre. Elválasztott egymástól egy membránnal két oldatot. Az egyik a nátrium-klorid vizes oldata, a másik pedig proteint tartalmazó oldat volt. Mivel a membránon keresztül nem képes a protein átdiffundálni, olyan módon tudott a másik oldatból átdiffundáló ionokkal az elektrokémiai egyensúly beállni, hogy a proteinoldat negatív töltésű, nagy ionjai gátolták a klorid-ionok diffúzióját. Ezen keresztül mérhető lett tehát egy feszültség a membrán két oldala között. Az erre a fűrés kísérletre épített összes teóriát, mint Donnan-elméletet tartják számon. Ezen kísérlet alapján világossá vált, hogy a membránon keresztül a kisebb ionok transzportja következtében olyan elektrokémiai egyensúly tud létrejönni, mely töltéskülönbséget okoz, amit potenciálkülönbség formájában

mérhetünk. Ezt alapvetően fel lehetett használni azon következtetésre, hogy az ionok gátolt transzportja a membránon keresztül okozza a potenciálkülönbség létrejöttét, tehát az elektronátmenetre vonatkozó Nernst-féle egyenletről eltérően egy új kísérleti tapasztalat adódott, ahol ionátmenetek hozzák létre a potenciálkülönbséget.

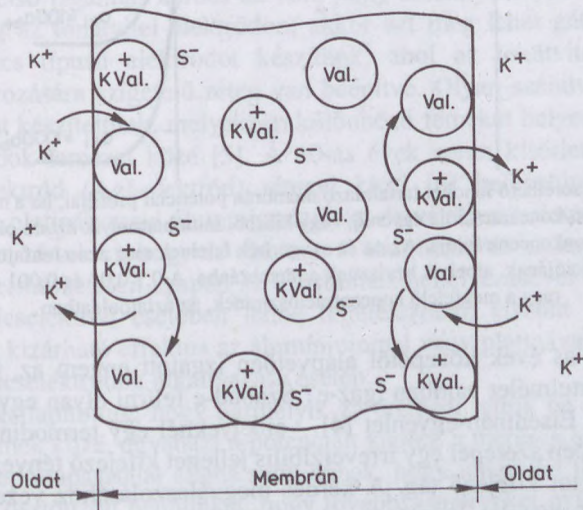
Itt következett be az a helytelen lépés, hogy az üvegelektrodok működésének értelmezésére ezt a Donnan-kísérletet használták, amelyik alapjaiban különbözött azoktól a reakcióktól, melyek az üvegelektrodon jelentkeznek. Ezen értelmezés szerint úgy tűnt, mintha az üvegelektrod felületén lenne egy membrán, melyen keresztül ionok tudnak átvándorolni a membrán belsejébe. Azt természetesen kiderítették, hogy a proton, amire az elektrod jelez, nem mehet át a szilikátrétegen és ezért feltételezték, hogy egy másik ion, alapvetően nátriumion átveszi ezt a vezetést.

Ezeknek a feltételezéseknek a következtében igen sok kutatómunkát folytattak annak a kiderítésére, hogy az üvegelektrod belsejében milyen jelenségek játszódnak le, vizsgálva többfajta ion hatását. Az üvegelektrod működésének értelmezésére tehát azt a modellt alkalmazták, miszerint az elektromos potenciálkülönbséget az üvegelektrodon áthatoló ionok hoznák létre. Ennek a képnek további alkalmazását továbbfejlesztette az a kutatómunka, melyet a 60-as években indítottak el a világ több részén. Különösen a polimerekből felépített elektrodoknál talált megfontolást az üvegelektrodoknál felvetett gondolat. Mint az 1. ábra erre rámutat, az volt az előbbieken vázolt elmélet alkalmazása, hogy a potenciált létrehozó ion belép az elektrodokba, és belső cserereakciókon keresztül meghatározza az ionkilépést a membrán másik oldalán.

Az elektrodok működésének értelmezésére GUGGENHEIM [3] egy olyan elméletet alkotott, mely szerint a végtelenből jövő töltés alapján vezette le az elektrokémiai potenciált, és megfogalmazta ennek értékét a membrán két oldalán, vagyis a kettő különbsége hozza létre a mérhető potenciálkülönbséget:

$$\xi_i = \mu_i^0 + RT \ln (a_i) + z_i F \varphi,$$

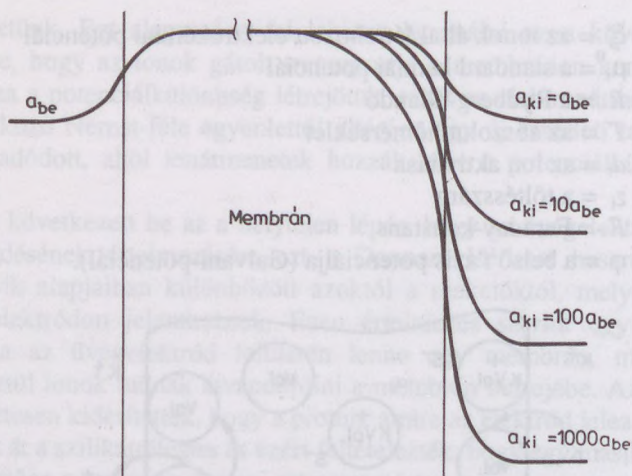
ahol ξ_i = az ionok által létrehozott elektrokémiai potenciál
 μ_i^0 = a standard kémiai potenciál
 R = a Rydberg-állandó
 T = az abszolút hőmérséklet
 a_i = az ion aktivitása
 z_i = a töltésszám
 F = Faraday-konstans
 ϕ = a belső fázis potenciálja (Galvani-potenciál).



I. ábra. Az iontranszport modellje negatívra töltött membránon keresztül. A modell semleges valinomycin komplexképzőt tartalmaz, amely szelektíven alkot komplexet K^+ -ionokkal. (Val: valinomycin, K^+Val : a valinomycin káliumkomplexe, S^- a negatív töltésű ellenion, fixált vagy vándorló helyekkel a membránban)

Világos, hogy abban a függvényben, amelyikben két változó párhuzamosan változik, az egyenlet nem meghatározott.

A 2. ábrán bemutatjuk a trajektóriákat, melyek kifejezik a Gugenheim-elmélet alkalmazását. Mivel csak a feltevést alkalmazták a trajektóriákat nem mérhette senki, így csak az elvi gondolatot ábrázolták.



2. ábra. Cserélhető ionokat tartalmazó membrán potenciál profiljai, ha a membrán kation-koncentrációja egyenlő, vagy kisebb, mint bármelyik áztató oldat kationkoncentrációja. Az a_{ki} és a_{be} görbék felelnek meg azon ionfajták koncentrációjának, amelyet beviszünk a membránba. A 0,1 0,01 és 0,001 a_{be} felel meg a megfelelő koncentrációsintnek, az áztatóoldatban

A 60-as évek közepétől alapvetően izgatott engem az, hogy a transzportelmélet valóban igaz-e? Szabad-e felírni olyan egyenleteket – pl. Eisenman-egyenlet [4] – amelyeknél egy termodinamikai egyenletben szerepel egy irreverzibilis jelleget kifejező tényező is, a transzportot kifejező tag. A kérdés megválaszolásához vezethetett az olyan kísérlet amely tisztázza, hogy vajon milyen gyorsan működik az elektród. A válaszidők meghatározására a 60-as évek második feléig nem volt berendezés. Az ilyen, szakirodalomban közölt, vizsgálatok ebben az időben áramló rendszerekben történtek, de a mérés feltételei alkalmatlanok voltak a tényleges válaszidők mérésére, mivel a mérés magában hordozta a csövekben létrejött keveredések hatását is.

1967-ben dolgoztuk ki azt az első berendezést, amelyikkel megtudtuk mérni a valódi válaszidőket, és ez a kutatás indította el a továbbiakban azokat a vizsgálatokat és vezetett olyan eredményekhez, melyek a következő részben találhatók.

2. KÍSÉRLETI VIZSGÁLATOK

2.1. SZENDVICSELEKTRÓDOK

Az első izgalmas kérdés az volt, hogy amennyiben az alapvető jelenség az ionátvitel elektródon, akkor azt meg lehet gátolni, ha szendvics típusu elektródot készítünk, ahol az ionátvitel megakadályozására szigetelő réteg van beépítve. Olyan szendvicselektrodokat készítettünk, melyekben különböző fémeket helyeztünk az elektrodok lemezei közé [5]. A 60-as évek során kísérleteinkben jodidelektrod (AgI-elektrod) rétegei közé [6] helyeztünk egyik esetben platinát, majd alumíniumlemez, és végül ezüstlemez. Elvben nem zártuk ki, hogy az ezüstion át tud menni az elektródfalon, de ez természetesen csupán az ezüstlemez behelyezésével készített szendvicselektrod esetében lenne feltételezhető, viszont mindenképpen kizárható effektus az alumíniummal vagy platínával készült szendvicselektrodok alkalmazása esetén.

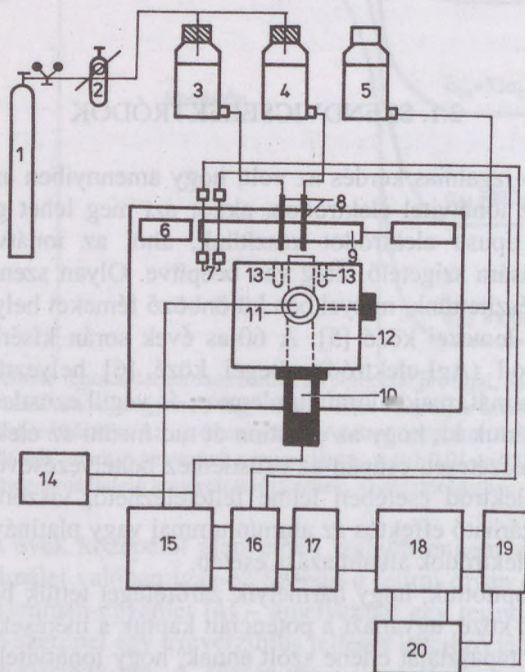
Megállapítottuk, hogy bármelyik záróréteget tettük be a szendvicselemek közé, ugyanazt a potenciált kaptuk a mérések során. Ez a meglepő tapasztalat ellene szólt annak, hogy ionátvitel történhet, és arra ösztönzött bennünket, hogy további ismérveket gyűjtsünk a Donnan-elmélet alkalmazhatósága ellen.

2.2. VÁLASZIDŐ-VIZSGÁLATOK

A 60-as években kíséreltük meg vizsgálni az elektrodok válaszüdejét, mely paraméter ismeretének fontosságát, elvi jelentőségét már a bevezetőben jeleztem.

Az elektrodok válaszüdejének mérésére olyan módszert dolgoztunk ki, melyeknél kikapcsoltuk az áramló rendszerek által okozott komplikációt, és közvetlenül az elektród felületére injektáltuk a

mérésnél felhasznált oldatainkat [7]. Az elektródra merőlegesen ráspriccelő injektort úgy alakítottuk ki, hogy az közvetlenül az elektród közepére juttassa az oldatot (3. ábra).

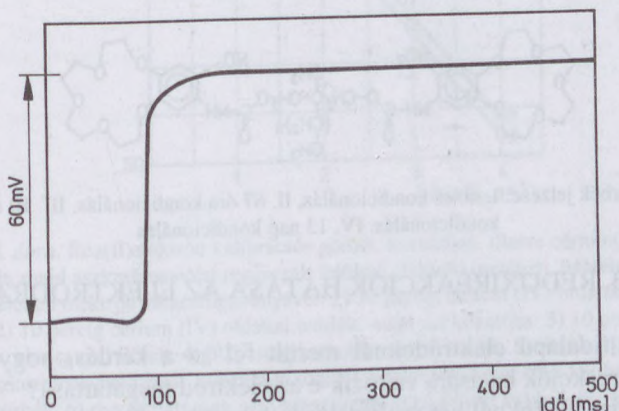


3.a. ábra. A mérőrendszer a válaszdő mérésére. A következő elemeket tartalmazza: 1 nitrogéntartály, 2 gázredukációs csap, 3–4 tartályok különböző koncentrációjú oldatok számára, 5 sóhíd elektrolitja, 6 pneumatikus kapcsoló, 7 optikai detektorok, 8 kapilláris csatlakozók a 3–4 tartályra, 9 kapilláris csatlakozók tartólapja, 10 ionszelektív elektród, 11 ellenelektrod, 12 elektrokémiai cella, 13 az oldatok elvezetésére szolgáló csatornák, 14 pH-mérő, 15 nagy impedanciájú erősítő, 16 kísérleti ellenőrző felület, 17 HP 82941A BCD kapcsolat, 18 számítógép, 19 digitális kifrő, 20 mikroszámítógép

A méréseinknél két különböző koncentrációjú oldat által létrehozott potenciálváltozást mértünk. A két oldat két injekciós tűhöz volt kapcsolva, és a két tű helyzetének átváltása 1 ms-on belül

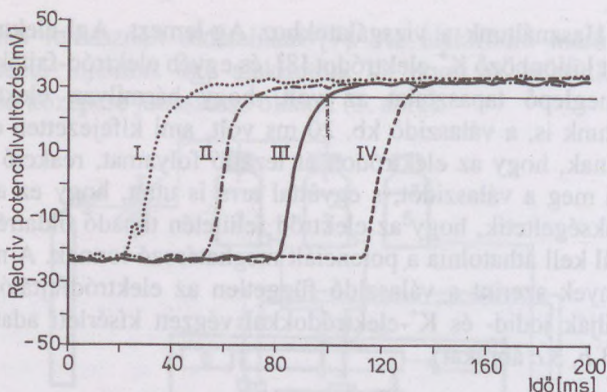
történt. Használtunk a vizsgálatokhoz Ag-lemezt, AgI-elektrodot, valamint különböző K^+ -elektrodot [8], és egyéb elektrod-fajtákat is.

A meglepő tapasztalat az volt, hogy bármilyen elektrodot használtunk is, a válaszidő kb. 20 ms volt, ami kifejezetten ellene szólt annak, hogy az elektródon át lezajló folyamat, reakció határozhatja meg a válaszidőt, s egyúttal arra is utalt, hogy ez az idő arra szükségeltetik, hogy az elektród felületén tapadó oldatrétegen keresztül kell áthatolnia a potenciált meghatározó ionnak. A mérési eredmények szerint a válaszidő független az elektródfajtától. Ezt illusztrálják jodid- és K^+ -elektrodokkal végzett kísérleti adatok is (lásd a 3.b, 3.c ábrákat).

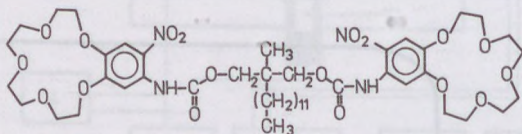


3.b. ábra. Ezüst-jodid-elektrod válaszidő-görbéje 10^{-3} – 10^{-2} mol/l jodidtartalmú oldatok váltásánál

A K^+ -elektrodnál – szemben az irodalomban felmerülő adattal – az is látható, hogy ezeket az elektrodokat nem kell áztatni mérés előtt. (Üvegelektrodoknál természetesen más a helyzet, mivel ott az áztatás azt szolgálja, hogy a szilárd réteg felületén kialakuljon a megfelelő hidrátréteg.)



3.c. ábra. Válaszidő-mérések 10^{-3} – 10^{-2} mol/l kálium-klorid tartalmú oldatoknál DOS lágyítót tartalmazó, lágy PVC-be polimerizált BME 44 elektród anyaggal
DOS: dodecil-oktil-szebacát:



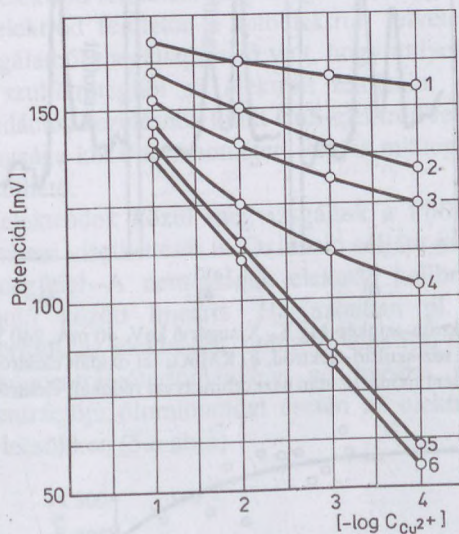
A görbék jelzése: I. nincs kondicionálás, II. 67 óra kondicionálás, III. 10 nap kondicionálás, IV. 13 nap kondicionálás

2.3. REDOXIREAKCIÓK HATÁSA AZ ELEKTRÓDRA

Szulfidalapú elektródoknál merült fel az a kérdés, hogy oxidációs reakciók hatására változik-e az elektród magatartása?

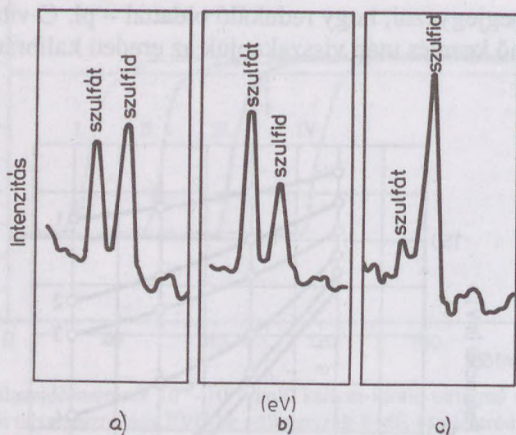
A vizsgálatoknál két szulfidalapú elektródot választottunk, CuS-[9] és PbS-elektrodokat [10]. Külön szeretnék utalni a CuS-elektrod nagyon komplikált felépítésű belső szerkezetére. A szóban forgó kísérleteink során azt vizsgáltuk meg, hogyan reagál MnO_4^- -ot - vagy Ce^{4+} -et tartalmazó oldat hatására az elektród. A CuS-elektrod oxidációs kezelés előtt 10^{-1} – 10^{-5} mol/l koncentrációtartományban lineáris kalibrációs görbét mutat. Amennyiben oxidáljuk a felületet, különböző időtartamú oxidáció után, a kalibrációs görbe teljesen eltorzul és a válasz nagysága nagymértékben lecsökken (4.a ábra).

Érdekes megjegyezni, hogy redukáló oldattal – pl. C-vitamin oldattal – történő kezelés után visszakapjuk az eredeti kalibrációs görbét.



4.a. ábra. Réz(II)elektrod kalibrációs görbéi, kezeletlen, illetve cérium(IV)-el oxidált, majd aszkorbinsavval regenerált felületű elektrod esetében, összehasonlítva a kezeletlen elektrod válaszfüggvényével. 1) 30 percig cérium (IV) oldattal oxidált, 2) 10 percig cérium (IV) oldattal oxidált, majd azt követően: 3) 10 percig aszkorbinsavval kezelt, 4) 30 percig aszkorbinsavval kezelt, 5) illetve 80 percig aszkorbinsavval kezelt, előzetesen oxidált elektrod felületen mért kalibrációs görbék, 6) redoxi hatásnak nem kitett elektroddal felvett kalibrációs görbe

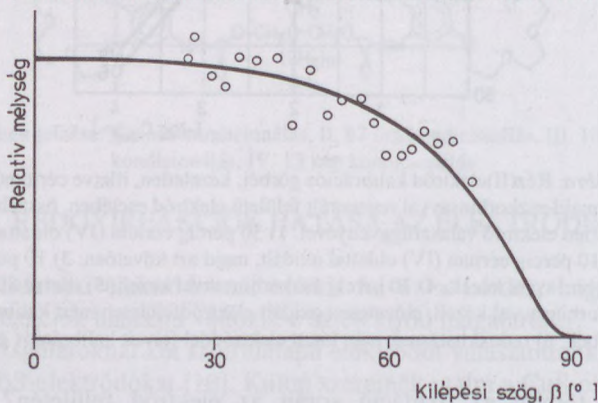
Mi történt az oxidáció során az elektrod felületén? Ennek eldöntéséhez a CuS-elektrod felületi rétegeit fotoelektron-spektrográfiával vizsgáltuk meg (4.b ábra). Azt találtuk, hogy a jó elektrod felületére sokkal nagyobb a szulfidra a jelzés, mint a szulfátra, az oxidált felületen viszont a szulfátjel nőtt meg, és a szulfidjel lecsökkent. Amint a kalibrációs görbék mutatják (4.a ábra), oxidáció után is kapunk potenciál jelzést, azonban csak kismértékűt.



4.b. ábra. Fotoelektron-színkép Mg K_{α} X-sugár 6 keV, 40 mA, 240 W, $1,3 \cdot 10^{-4}$ atm.

a) Eredeti réz-szulfid-elektrod, b) $KMnO_4$ -al oxidált elektródfelület,

c) $KMnO_4$ -al történt oxidáció után aszkorbinsavval redukált elektród XPS színképe



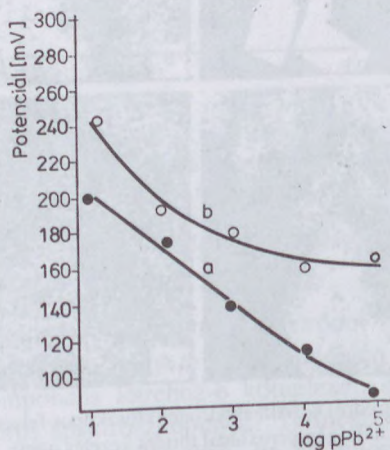
4.c. ábra. Szulfátréteg meghatározása a különböző szögnél felvett fotoelektron-spektroszkópiás adatokkal

A C-vitaminos redukció után majdnem eltűnik a szulfátjel, de a szulfidjel nagysága megmarad. Ez az eredmény arra utal, hogy az elektród felületi rétegében lévő CuS szulfát/szulfid összetételének változása adhat magyarázatot a kalibrációs görbék alakulására. Egy-

ben arra is utalást ad, hogy a vizsgálat ideje alatt ezek az oxidáló és redukáló anyagok nem hatnak a membránelektrod mélyére.

Annak kimutatására, hogy ez az oxidációs hatás milyen mélységig terjed az elektrod felületén, megvizsgáltuk, hogy milyen módon változik az elektrod felületén a fotoelektron felvételi szöge (4.c ábra). A vizsgálatból megállapítható volt, hogy milyen vastag réteg alakul ki a szulfátrétegből az elektrod felületén. Az eredmény szerint az oxidációs kezelésnek kitett CuS-elektrod felületén a szulfátréteg vastagsága kb. 0,8 nanométer, vagyis mintegy molekuláris rétegűre becsülhető.

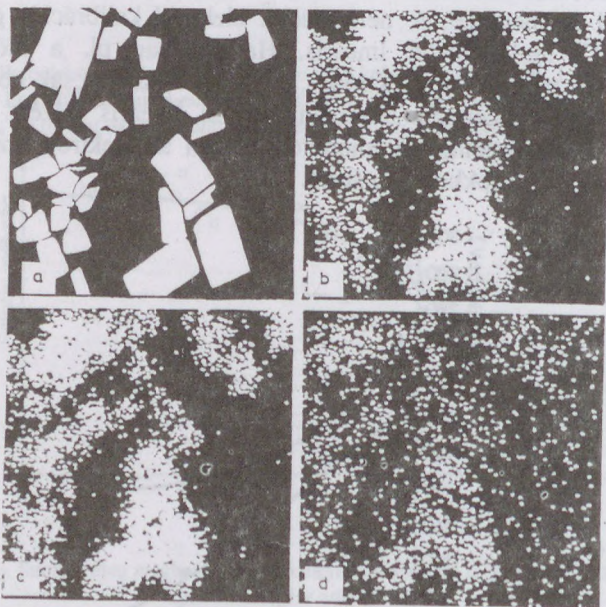
A szulfidelektrodok közül megvizsgáltuk a PbS-elektrod oxidációval szembeni viselkedését is. Oxidáció céljára már a hidrogénperoxid is megfelel. A nem-oxidált elektrod kalibrációs görbéje 10^{-1} – 10^{-5} mol/l között lineáris. Ha azonban pl. a hidrogénperoxidba merítjük az elektrodot, utána az elektrod csak kb. 10^{-1} – 10^{-3} mol/l koncentrációtartományban ad lineáris jelzést. Ennél kisebb koncentrációju ólomionoldat esetén az elektrod érzékenysége nagyon lecsökken (5.a ábra).



5.a. ábra. Ezüst-szulfid – ólom-szulfid 2:1 mol arányban préselt membrán ólomlektrod kalibrációs görbéje: a) nem kezelt elektrod, b) 20 percig hidrogénperoxiddal kezelt elektrod

E jelenség megértése céljából az elektród felületét elektronmikroszkópal vizsgáltuk. Az oxidáció után megfigyelhető volt, hogy az elektród felületének nagy részét tapadó kristályok takarják. Az elektronmikroszkópiás felvételek szerint a kristályok ként, ólmot és oxigént tartalmaznak (5.b ábra). Megállapítható volt tehát, hogy az oxidációs folyamat eredményeként a PbS-elektrod felületén ólom-kén-oxigén tartalmú vegyület képződik, amely a felület egy részét takarja. A kémiai vizsgálat kimutatta, hogy a felületen van ólom-szulfát.

Az ólom-szulfát oldékonysága miatt a felület közelében mindig van ólomion, következésképpen a kalibrációs görbét a kis koncentrációk esetén a felületi kristályok oldékonysága szabja meg.



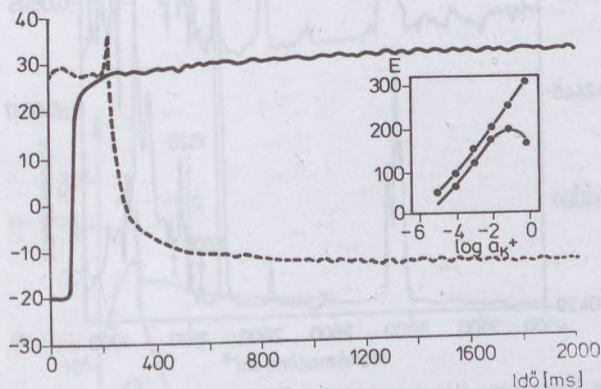
5.b. ábra. Ólomelektrodról készült elektronmikroszkópos felvétel (3,5 órás, 3 %-os hidrogén-peroxiddal történt kezelés után):

a) pásztázó elektronmikroszkópos felvétel, b) a kén (K_{α}) területi röntgenképe (visszaszórtelektron-kép), c) az ólom (K_{α}) területi röntgenképe, d) az oxigénelem területi röntgenképe. A nagyítás 3550-szeres minden esetben

2.4. AZ IONOK MÉLYSÉGI BEHATOLÁSA A MEMBRÁNBA

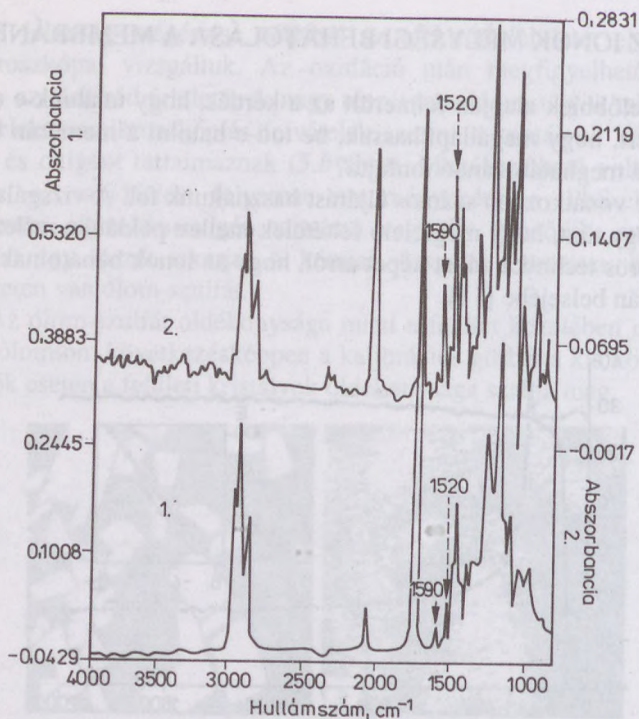
Az előbbiek alapján felmerült az a kérdés, hogy találunk-e arra módszert, hogy megállapíthassuk, be tud-e hatolni a membrán belsejébe a meghatározandó ionfajta?

Erre vonatkozóan számos eljárást használtunk fel. A vizsgálatok során úgy tűnt, hogy megfelelő feltételek mellett például a reflexiós infravörös technika adhat képet arról, hogy az ionok behatolnak-e a membrán belsejébe [11].



6.a. ábra. Válaszidők összehasonlítása K^+ -szelektív elektródok esetén, ha azokat koncentrált KCl- vagy koncentrált KSCN-oldatban, az aktivitásugrásokat 10^{-1} mol/l-ből 1,0 mol/l-re, vagy 1,0 mol/l-ből 0,1 mol/l-be változtatva a koncentrációkat mértük. Elektród összetétel: PVC-be polimerizált 60 % DOS és 3 % BME – 44 (lásd a 3.c. ábra felirata)

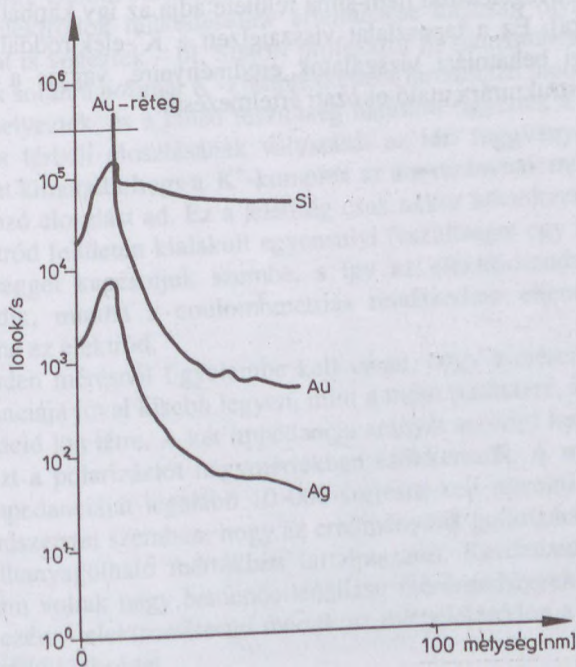
Modellként polymerbe ágyazott K^+ -elektródot választottunk. Az alapvető kérdés az volt, hogy a vizsgálandó ion és a szenzorba épített aktív komponens létrehoz-e komplexet, és az mérhető-e reflexiós infravörös spektroszkópiával? Természetesen a létrejövő káliumkomplex – abban az esetben, ha az anion komponense a vizes oldatban liofil, s emiatt nem tud a polymer mátrixba behatolni – csak igen-igen gyenge jelet tud szolgáltatni.



6.b. ábra. Biszkorona-éter elektród (60 % DOS PVC-ben, 3 % biszkorona-éter).
Az 1. felvétel KCl jelenlétében, a 2. felvétel KSCN jelenlétében felvéve.
A komplex csúcsai 1590, és 1520 cm^{-1}

Ahhoz, hogy kloridanion alkalmazása esetén a behatolás mértékét meg tudjuk állapítani, egy olyan kettős kísérleti technikát vezettünk be, melynél a káliumion mellett egyik esetben liofób szulfocianidion, másik esetben liofil kloridion van jelen. A kloridion be tud hatolni a polimer membránba, és magával viszi a káliumionokat is. A kálium-klorid – és a kálium-szulfocianid – esetén egyaránt a membránnal történő érintkezési időt olyan hosszúra vettük, hogy az egyensúly beállása bekövetkezzék (lásd 6.a ábra). Utóbbinak várható eredménye, hogy a reflexiós technikával történő méréseknél a szulfocianidial a K^+ -ion is mérhető mennyiségben

menjen be a membránba. Természetesen megvizsgáltuk azt is, hogy a reflexiós infratechnikában milyen membránmélységből kapható infravörös visszajelzés. Ez a mélység a hullámhossztól függően 1–2 μm -nek adódott. Így az infravörös reflexió a mérési lehetőség határán belül jelezte, hogy a káliumkomplex bejutott a membránba. Nagyon világosan megmutatkozott a kálium-szulfocianidnál, hogy a komplexre jellemző nagy reflexiós infrajelet kapjuk, ezzel szemben elhanyagolható mértékűt a klorid jelenlétében. A két jel alapján kiszámítható volt, hogy a kloridion jelenlétében a komplexképzés kb. 10–15 nm mélységig megy végbe (6.b ábra).



6.c. ábra. Üvegelektrod SIMS felvételek

A jelenség értelmezése több kérdést vetett fel. Elsősorban azt kellett számításba venni, hogy a Cl^- sem teljesen liofil, s ez a behatolást is magyarázta volna. Egy másik értelmezést támaszthatja alá, ha elfogadjuk azt, hogy a membrán felülete sohasem sima, és így a minimális jel kialakulását a felület egyenetlensége okozhatja.

Elméleti szempontból volt nagy jelentőségű az a vizsgálat, melyet üvegelektóddal végeztünk [12]. Ennek során az üvegelektódot AgNO_3 -oldatba merítettük kb. 20–30 másodpercig (az üvegelektród ugyanúgy jelez az ezüstionra, mint a protonra), a megszáritott elektródot aranyréteggel vontuk be, majd SIMS-technikával a felületi réteget leszedtük az elektródról. A döntő jelentőségű eredmény az volt, hogy az arany- és ezüstprofil változása a SIMS-lebontás során azonos, ami arra vezethető vissza, hogy az üvegelektród nem-sima felülete adja az így kapható jelzést [6.c ábra]. Ez a tapasztalat visszajelzett a K^+ -elektóddal végzett mélységi behatolási vizsgálatok eredményeire, vagyis a hasonló felületi strukturára utaló ökoziati értelmezésre.

3. KÖVETKEZTETÉSEK

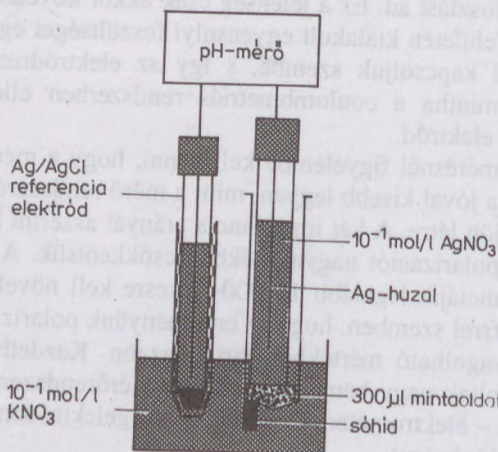
Az előzőekben ismertetett eredmények mind amellet szólnak, hogy az ionszelektív elektródoknak a Donnan-féle elméleti megközelítése – hibás. Az elektród működése ugyanis nem a membránon keresztüli iontranszporttal, hanem felületi reakcióval magyarázható. Utóbbi biztosítja az elektródpotenciál létrejöttét.

Az elektródok működésének értelmezése kapcsán olyan vizsgálatokat is végeztek – pl. SIMON professzor és munkatársai [13] – melynek során a polimer K^+ -komplexből tartalmazó lapokat egymásra helyezték, és a külső feszültség hatására figyelték a káliumkomplex térbeli eloszlásának változását az idő függvényében. A vizsgálat kimutatta, hogy a K^+ -komplex az áramiránynak megfelelően változó eloszlást ad. Ez a jelenség csak akkor következik be, ha az elektród felületén kialakult egyensúlyi feszültséget egy nagyobb feszültséggel kapcsoljuk szembe, s így az elektródrendszer úgy viselkedik, mintha a coulombmetriás rendszerben ellenállásként működne az elektród.

Minden mérésnél figyelembe kell venni, hogy a mérendő cella impedanciája jóval kisebb legyen, mint a mérő rendszeré, különben polarizáció jön létre. A két impedancia arányát aszerint kell eltolni, hogy ezt a polarizációt nagymértékben csökkentsük. A mérőrendszer impedanciáját legalább 10 000-szeresre kell növelni az elektródrendszerrel szemben, hogy az eredményünk polarizációs hatást csak elhanyagolható mértékben tartalmazzon. Kezdetben, amikor még nem voltak nagy bemenőellenállású mérőrendszerek, akkor – éppen ezért – elektrométerrel mérték az üvegelektrodon a létrejövő potenciálkülönbséget.

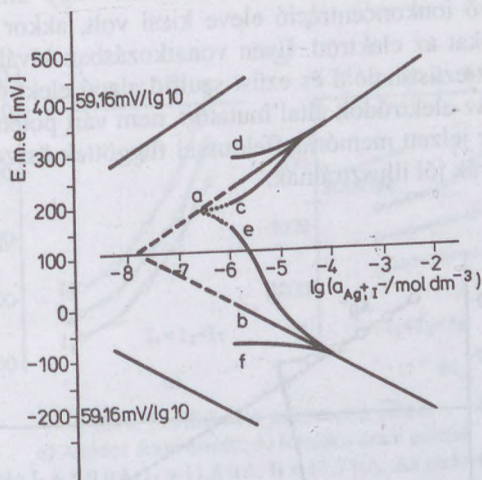
3.1. AZ ÚJ ELMÉLET KÖVETKEZMÉNYEINEK VIZSGÁLATA

Világos, hogy amennyiben az elektródok működése a felületi reakciókhoz van kötve, akkor számos eddigi tapasztalatot át kell értékelni ennek tükrében. Egyik ilyen kérdés, amelyet az irodalomban teljesen torzultan közöltek, az ún. szuper-nernsti potenciálválasz, amelynek cáfolatát adtuk [14–15]. Amennyiben ugyanis az elektródok felülete adott összetételű oldattal érintkezik, akkor az elektród felületén az illető komponens kis koncentrációban visszamarad, vagyis az ún. memóriahatás jelentkezik. Ha ez így van, akkor a kis koncentrációk tartományában a korábban nagyobb koncentrációban kialakult adszorbatumból az illető komponens leoldódik, és úgy tűnik, mintha a mérés során nem a nernsti összefüggés szerinti választ kapnánk, hanem esetleg a sokszorosát. Ilyen jelenségeket mértek az ezüst-haloidok, ezüst-szulfidok, illetve más elektródok esetén, megállapítva, hogy a nernsti összefüggés helyett sokkal nagyobb potenciálválaszt kaptak, mint amire számítottak. Meg kell azonban jegyezni, hogy a szuper-nernsti fogalom beveze-



7.a. ábra. Mikrotérfogatú elektrolit meghatározása nagy felületű elektród esetén

tése az irodalomban a hibás formalizmus, a hiányos szakmai tájékozottság egyik tipikus jellemzője és elektrokémiai szempontból abszurdum. Aki e fogalmat bevezette, nem érzékelte, hogy ezek a kijelentések szemben állnak a termodinamika szabályaival.



7.b. ábra: Ezüst-jodid ionszelektív elektróddal készült kalibrációs görbék.

a) Ezüstion kalibrációs görbe 50 ml oldattérfogattal; b) jodidion kalibrációs görbe 50 ml oldattérfogattal; c) kalibrációs görbe ezüstionoldaton, 300 μl

oldattérfogatban, az elektródot előzetesen desztillált vízbe áztattuk; d) ezüstion kalibrációs görbe 300 μl térfogatban, az elektródot $10^{-1} \text{ mol/l AgNO}_3$ -oldatban

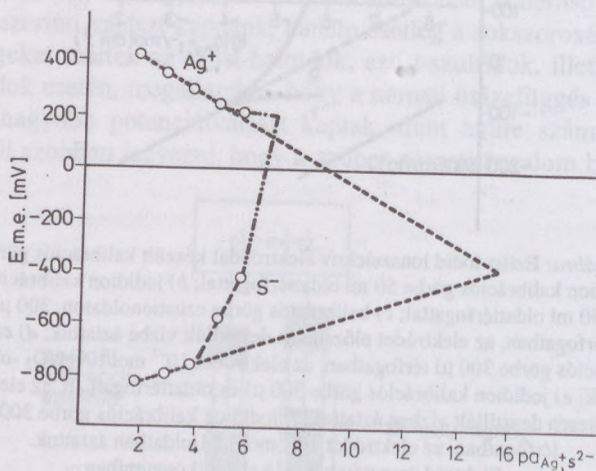
áztattuk; e) jodidion kalibrációs görbe 300 μl -es oldattérfogatban, az elektródot előzetesen desztillált vízben áztattuk; f) jodidion kalibrációs görbe 300 μl -es

térfogatban, az elektródot 10^{-1} mol/l KI -oldatban áztattuk.

Elektród összetétel: 5 % AgI szilikongumiban

Ennek a kérdésnek a tisztázásához készítettünk egy olyan mikrocellát (7.a ábra), amelyikben az elektród felülete nagyon nagy volt, a vele érintkező folyadék térfogatával szemben. Az elektródot különböző, adott koncentrációjú, oldatokba mártottuk és utána mérendő koncentrációjú oldatot tartalmazó, mikrotérfogatú cellába helyeztük. Megvártuk amíg a mérőlánc a potenciométeren egyen-

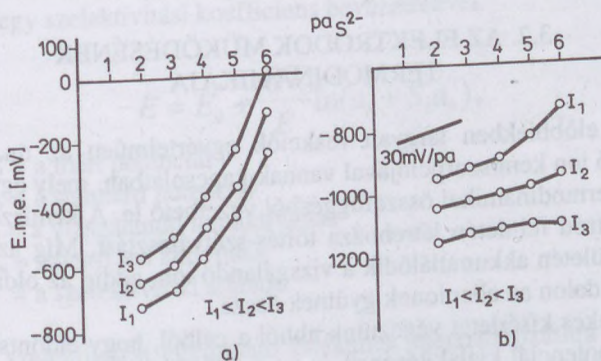
sulyt jelzett és ezek után elvégeztük a következő mérést. Az elektróddal érintkező oldat koncentrációját atomabszorpciós módszerrel megmértük, s az oldat koncentrációja eltért attól, amit a vizsgálat előtt juttattunk a mikrocellába. Ez annak volt a következménye, hogy az előzetesen nagyobb koncentrációjú oldatokban használt elektród felületén kötött ionok leoldódtak, vagy amennyiben a felületen lévő ionkoncentráció eleve kicsi volt, akkor az oldatból vett fel ionokat az elektród. Ilyen vonatkozásban kiváló példaként szolgáltak az ezüst-haloid és ezüst-szulfid alapú elektródok (7.b és 7.c ábrák). Az elektródok által mutatott, nem várt potenciálugrások az előbb már jelzett memóriaeffektussal függöttek össze, amit a hivatkozott ábrák jól illusztrálnak.



7.c. ábra. Ezüst- és szulfidionok kalibrált görbéi

Az ezüst-jodid-elektrodnál akár ezüstionoldatban, akár jodidionoldatban attól függően kapunk elektródválaszt, hogy az elektród előéletében – a vizsgálandó oldathoz képest extrém mértékben – nagyobb vagy kisebb ionkoncentrációjú oldattal érintkezett-e előzetesen. A 7.b ábrán látható, hogy amennyiben a mikrotérfogatú

oldatos vizsgálat előtt lényegesen koncentráltabb oldatba merült az elektród, akkor a felületről leoldódott ionfelesleg következtében a nernsti összefüggéstől eltérő, annál kisebb potenciálváltozást kapunk. Ugyanakkor a desztillált vízben történt előáztatás eredménye a vártnál nagyobb mértékű potenciálváltozás.



8. ábra. Szulfidionok kalibrációs görbéi

a) Anódos áram esetén; b) Katódos áram esetén.

Áramerősség I₁ = 5,9 μ A, I₂ = 11,8 μ A, I₃ = 17,7 μ A. Az elektród 5 % ezüst-szulfidot tartalmaz szilikongumiba ágyazva

A potenciálváltozás azonban – figyelembe véve a felületi réteggel való fent kifejtett kölcsönhatást – minden mérési adat esetén megfelelt a Nernst-féle összefüggésnek, s ezen felül e modellkísérlet egy méréstechnikai hiba illusztrálását is szolgálhatja. A kísérlet egyébként egyértelműen igazolja, hogy a Nernst-féle összefüggés extrém körülmények között is érvényes, és a szuper-nernsti jelzés tudománytalan kijelentés volt. A memóriaeffektussal a szuper-nernsti és a szub-nernsti jelenség egyaránt megmagyarázható. Az utóbbi ugyanakkor értelmezhető párhuzamosan futó reakciók hatásával is.

Nagyon izgalmas kérdés az, hogyha valóban csak a felületen lévő ionkoncentráció szabja meg az elektród választ, akkor ezt az

eljárást úgy is ki lehet használni, hogy coulombmetriásan termeljük az elektródon a megfelelő ionokat. A 8. ábra, amely bemutatja ennek a hatását, igazolja az előbbi feltevéseket. Ez arra is utal, hogy megfelelő áramirány kiválasztásával el lehet tolni az elektród esetén a mérési alsó határt.

3.2. AZ ELEKTÓDOK MŰKÖDÉSÉNEK TERMODINAMIKÁJA

Az előbbieken tárgyalt reakciók egyértelműen az ún. vizsgálándó ion kemiszorpciójával vannak kapcsolatban, mely egyértelműen termodinamikai összefüggésből vezethető le. A kemiszorpció az elektród felületén létrehozza töltés-szétválasztást. Míg az elektród felületén akkumulálódik a vizsgálándó ion, addig az oldatfázis felőli oldalon az ellenionok gyűlnek össze.

Érdekes kísérletet végeztünk abból a célból, hogy eldöntsük mi adja a potenciál kialakításának az energetikai hátterét. Azért, hogy ebbe a reakcióba belelássunk készítettünk kétféle K^+ -elektródot. Az egyik esetben a komplexáló vegyület valinomicin, másik esetben biszkorona-éter volt. Azt vártuk, hogy a mérhető potenciálok értéke a különböző komplexképzők esetében különbözik, ha nem felületi kemiszorpciós reakció szabja meg a folyamatot. A mérés azt adta, hogy a potenciálértékek azonosak voltak, vagyis ez azt jelenti, hogy azon energiát mértük, amelyik a töltés-szétválasztáshoz volt szükséges az oldatban. Így tehát felírható a Gibbs–Duham-összefüggés.

$$-\Delta G = \mu F E,$$

ahol ΔG = a kémiai potenciál változása az oldatban

μ = a töltésszám

F = a Faraday-szám

E = az elektromos potenciál változása

3.3. A NIKOLSKY-ÖSSZEFÜGGÉS JELENTŐSÉGE

A 30-as években NIKOLSKY vizsgálta az üvegelektrod működését és kiindulva abból, hogy az üvegelektrod nemcsak a protonra, hanem például Na^+ -ionra is ad jelzést, azt az elektrodon lezajló az ioncserének tulajdonította [16]. A jelenség értelmezésére felírt termodinamikai összefüggésben kifejezésre került az ioncsere, és pedig egy szelektivitási koefficiens bevezetésével.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln(a_i + S_i a_k),$$

ahol E = a mért potenciál

E_0 = a standard potenciál

a_i = a vizsgálandó ion aktivitása

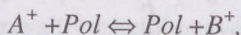
a_k = zavaró ion aktivitása

S_i = a szelektivitási állandó

A szelektivitási együttható értékének meghatározására kezdetben csak gyakorlatilag volt lehetőség. Annak a megvizsgálására azonban, hogy vajon levezethető-e termodinamikai adatokból a szelektivitási együttható, nem volt lehetőség, amíg a csapadékalapú elektrodokat nem dolgoztuk ki. Ezüst-haloidok esetében kitűnt, hogy a szelektivitási koefficiensek egyértelműen levezethetők voltak a különböző ionok ezüstsóinak oldékonysági adataiból. Itt ismételen szeretném kiemelni, hogy ez az összefüggés nem tartalmazott és nem is tartalmazhatott semmilyen irreverzibilis reakcióhoz tartozó termodinamikai adatot, mint pl. a membránon keresztüli ionátlépési együtthatót. Nikolskynak ez a kiváló közelítése perspektívát nyújtott különböző ionaktivitások mérési lehetőségére is. Ugyanakkor ez az értékes megközelítés – a különböző típusú ionszelektív elektrodok működésének általánosítása szempontjából – számos negatív következménnyel járt. Ebből az ioncsere-elméletből következett, hogy számos kutató eleinte szervesen ioncserélőből kívánt létrehozni ionszelektív elektrodot. Így a 30-as, 40-es és 50-es évek sok publikációja többségében eredménytelen volt új típusú

ionszelektív elektródok kidolgozása szempontjából. Jelentős fejlődést, illetve gyökeres áttörést eredményezett a szerves ioncserélők és a polimerek felhasználása az ionszelektív elektródok fejlesztésében, a speciális és szelektív elektrokémiai érzékelők kidolgozásában.

A további nemkívánatos hatás kémiai szakkönyvekben jelent meg, így például az alábbiakban közölt összefüggést használták, bizonygatva a potenciálváltozás okát azzal, hogy egy adott ion kicserélődik egy másikkal. Ez az ioncsere ugyan végbemehet, de az nem hoz létre extra töltést:



ahol A^{+} = az A-ion, B^{+} = a B-ion, és Pol = a polimer.

3.4. DONNAN-KIZÁRÁSI HATÁS

Ezt a jelenséget a század első évtizedeiben fedezték fel. Ennek a jelenségnek az alábbi elméleti magyarázatot lehet adni. Amennyiben olyan koncentrációjú ion-oldattal dolgozunk, amelyik a felületen lévő komplexképzőt kémiaiilag teljesen leköti, akkor az elektród megengedi azt, hogy a megfelelő ellenion be tudjon jutni a membránba, és így annak koncentrációjára jelez. Vagyis megváltozik az elektródon a töltésjelzés előjele [2].

4. EGYÉB MEGJEGYZÉSEK

Úgy vélem, hogy szükséges az IUPAC definíciókban az elektroanalitikai ionszelektív elektród definícióját módosítani, és ugyancsak érdemes felülvizsgálni a szelektivitási koefficiensekkel foglalkozó IUPAC anyagot [17, 18, 19].

4.1. AZ IONSZELEKTÍV ELEKTÓDOK ÚJ CSOPORTOSÍTÁSA

Általános megfogalmazásként két nagy elektródcsoportot célszerű megkülönböztetni:

1. Alapelektrodok, amelyek egyes ionfajták meghatározására alkalmasak.

(A jelenlegi ismereteink szerint az alapelektrodokat 2 csoportba oszthatjuk, lásd 1.táblázat.)

1. táblázat

Az ionszelektív alapelektrodok csoportosítása a működésük alapján

Kemisorpcióba lépő elektródok, amelyek működése a következő reakciófajtákkal magyarázható:	Azok az elektródok, amelyek a liotróp sor szerint működnek az elektródoknak ugyancsak egy nagy csoportját alkotják, melyeknél az ideális nernsti összefüggés nem mindig következik be, bár az ionkoncentráció változásával a potenciálérték eltolódik
a) sav-bázis reakciókra épített b) csapadékképződési reakciókra épített c) komplexképződési reakciókra épített elektródok	

2. Elektroódok, amelyek molekulafajták meghatározására alkalmazsak oly módon, hogy az alapelektrod felületét olyan bevonattal látjuk el, mellyel egy vizsgálandó molekuláris komponens reakcióba lép, és ennek alapján az alapelektrodjel kialakulásához a megfelelő ionfajta szolgáltatja.

Azon folyamatok, amelyeket az ionszelektív elektroódok létrehozásához felhasználhatunk lehetnek fizikaiak, például diffúziós folyamatok (ilyenek például a gázelektrodok), vagy lehetnek kémiaiak, amelyek a bevonatban létrejövő kémiai reakció alapján termelnek ionfajta az alapelektrod számára (ilyenek például az enzimelektrodok stb.).

IRODALOM

- [1] HABER, F. – CLEMENSIEWICZ, Z.: Z. Phys. Chem. **67**, (1909) 385.
[2] DONNAN, F. G.: Z. Electroch. **17**, (1911) 572.
[3] Guggenheim resp. KORTÜM, G. – BOCKRIS, O. M.: Textbok of Electrochem. Elsevier Publ. Co. (1951).
[4] EISENMAN, G.: Anal. Chem. **40**, (1968) 310.
[5] Nem közölt laboratóriumi eredmények
[6] PUNGOR, E. – HOLLÓS-ROKSINYI, E.: Acta. Chim. Hung. **27**, (1961) 63.
[7] TÓTH, K. – GAVALLÉR, I. – PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **57**, (1971) 131.
[8] STEFANAC, Z. – SIMON, W.: Chimia **20**, (1966) 436.
[9] PUNGOR, E. – TÓTH, K. – PÁPAY, M. K. – PÓLOS, L. – MALISSA, M. – GRASSERBAUER, E. – HOKE, M. – EBEL, M. F. – PERRY, K.: Anal. Chim. Acta **109**, (1979) 297.
[10] PUNGOR, E. – TÓTH, K. – NAGY, G. – PÓLOS, L. – EBEL, M. F. – WERNISCH, I.: Anal. Chim. Acta **147**, (1983) 23.
[11] TÓTH, K. – LINDNER, E. – PUNGOR, E. – ZIPPEL, E. – KELLNER, R.: Z. Anal. Chem. **331**, (1988) 448.
[12] PUNGOR, E.: Electroanalysis **8**, (1996) 348.
[13] SIMON, W. – MORF, W.E.: Ion-Selective Electrodes, Symp. Mátrafüred. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
[14] HARSÁNYI, E. G. – TÓTH, K. – PÓLOS, L. – PUNGOR, E.: Anal. Chem. **54**, (1982) 1094.

- [15] HARSÁNYI, E. G. – TÓTH, K. – PUNGOR, E.: *Anal. Chim. Acta* **161**, (1984) 333.
- [16] NICHOLSKY, B. P.: *Acta Physicochem. USSRm.* **7**, (1937) 797.
- [17] BUCK, R.P. – LINDNER, E.: Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes. IUPAC recommendations 1994. *Pure and Appl. Chem.* **66**, (1994) 2525.
- [18] UMESAWA, Y.O. – UMESAWA, H. – SATO, H.: Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: Recommended methods for reporting $K^{\text{pot}}_{A,B}$ values. *Pure and Appl. Chem.* **67**, (1995) 207.
- [19] PUNGOR, E.: The Theory of Ion-Selective Electrodes. *Analytical Sciences*, April 1998, Vol. 14, 249–256.

TÁRGYMUTATÓ

- AgI-elektrod 15, 28
- CuS-elektrod 18
- Donan-elmélet alkalmatlansága a membrán-elektrodok működésének értelmezésére 11, 27, 34
- Donan-kísérlet 11
- Eisenman-egyenlet 14
- elektronmikroszkópiás felvételek 22
- Galvani-potenciál 12
- Gibbs–Duham-összefüggés 32
- Guggenheim-elmélet 12, 13
- ioncsereelő membránelektrodok működésének tisztázására vonatkozó kísérleti tevékenység 15–18
- szendvics típusú elektrodok vizsgálata kizárta az ionátvitelt a membránon 15
- válaszidő vizsgálatok 15
 - redoxireakciók hatása 18
 - ionok mélységi behatolásának mérése 23
- ionszelektív elektrodok 15, 27, 35
- IUPAC-definíció az ionszelektív elektrodokra 35
- K⁺-elektrod 13, 23, 32
- memóriaeffektus 28, 30
- Nikolsky-féle ioncsere elmélet az üvegelektrod működésének értelmezésére 33
- Nikolsky-féle ioncsere elmélet hibás alkalmazása 33–34
- PbS-elektrod 21
- szelektivitási együttható 33
- szendvics-elektrodok 15
- szub-nernsti jelenség 31
- szulfid-alapú elektrod 18
- szuper-nernsti jelenség és értelmezése a memóriaeffektus révén 6, 28
- üvegelektrod 11, 26

AZ ÁTMENETIFÉMEK ÉS FÉMORGANIKUS VEGYÜLETEK SZTEREOKÉMIÁJA

CSÁKVÁRI BÉLA
PONGOR GÁBOR

1.	Bevezető	1
2.	Ismerkedés a sztereokémiával	2
3.	A sztereokémia és a kémia kapcsolata	3
4.	A sztereokémia és a fizika kapcsolata	4
5.	A sztereokémia és a biológia kapcsolata	5
6.	A sztereokémia és a környezet kapcsolata	6
7.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	7
8.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	8
9.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	9
10.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	10
11.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	11
12.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	12
13.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	13
14.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	14
15.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	15
16.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	16
17.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	17
18.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	18
19.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	19
20.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	20
21.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	21
22.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	22
23.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	23
24.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	24
25.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	25
26.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	26
27.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	27
28.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	28
29.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	29
30.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	30
31.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	31
32.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	32
33.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	33
34.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	34
35.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	35
36.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	36
37.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	37
38.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	38
39.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	39
40.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	40
41.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	41
42.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	42
43.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	43
44.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	44
45.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	45
46.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	46
47.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	47
48.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	48
49.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	49
50.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	50
51.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	51
52.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	52
53.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	53
54.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	54
55.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	55
56.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	56
57.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	57
58.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	58
59.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	59
60.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	60
61.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	61
62.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	62
63.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	63
64.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	64
65.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	65
66.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	66
67.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	67
68.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	68
69.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	69
70.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	70
71.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	71
72.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	72
73.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	73
74.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	74
75.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	75
76.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	76
77.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	77
78.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	78
79.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	79
80.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	80
81.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	81
82.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	82
83.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	83
84.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	84
85.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	85
86.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	86
87.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	87
88.	A sztereokémia és a művészet kapcsolata	88
89.	A sztereokémia és a nyelv kapcsolata	89
90.	A sztereokémia és a jog kapcsolata	90
91.	A sztereokémia és a politika kapcsolata	91
92.	A sztereokémia és a gazdaság kapcsolata	92
93.	A sztereokémia és a társadalom kapcsolata	93
94.	A sztereokémia és a kultúra kapcsolata	94
95.	A sztereokémia és a sport kapcsolata	95
96.	A sztereokémia és a művelődés kapcsolata	96
97.	A sztereokémia és a tudomány kapcsolata	97
98.	A sztereokémia és a technika kapcsolata	98
99.	A sztereokémia és a medicina kapcsolata	99
100.	A sztereokémia és a mezőgazdaság kapcsolata	100

TARTALOM

1.	Bevezetés	43
	Irodalom	46
2.	Az elektronhiányos cluster-vegyületek és azok felfedezése	48
2.1.	A poliborán és a polikarboránok	52
	Irodalom	56
3.	A clusterok szerkezete és a clusterváz elektronpopulációja közötti kapcsolatot általánosítása	57
3.1.	Poliborán- és karborán-clusterok	58
3.2.	Kenneth Wade elmélete alapján a vázépítő fragmensek elektrononálóképessége a clusterváz elektronpopulációjához	65
3.3.	A p-mező, és az s-mező elemei mint a borán-clusterok és a karborán-clusterok vázalkotó egységei	67
3.3.1.	Al, Ga, In és a Tl mint clustervázalkotó fragmens borán- és karborán-clusterokban	68
3.3.2.	Si, Ge, Sn és Pb a borán- és karborán-clusterok vázában	69
3.3.3.	N, P, As, Sb és Bi mint vázalkotó fragmens a borán- és karborán-clusterokban	70
3.3.4.	O, S, Se, Te mint vázalkotó fragmensek a borán- és karborán-clusterokban	73
3.3.5.	Halogének clusterokban	77
3.3.6.	Az s-mező elemei borán- és egyéb clusterokban és mint homoatomos clusterképzők	79
3.4.	A p-mező elemi állapotú clusterei, valamint egyéb homoatomos clusterei ..	80
3.4.1.	B, Al, Ga, In, Tl	81
3.4.2.	C, Si, Ge, Sn, Pb	82
3.4.3.	N, P, As, Sb, Bi	84
3.4.4.	A p-mező elemeinek egymással képezett heteroatomos clusterei	84
3.4.5.	A Zintl-fázisok mint Wade-clusterok	85
3.4.6.	Polikationok mint Wade-clusterok	89
3.4.7.	Az Oláh-féle hiperkarbon-clusterok	91
	Irodalom	91

4.	Átmenetifémek, mint clusterépítő egységek poliborán- és polikarborán-clusterekben	94
4.1.	A Wade-szabályok alkalmazhatóságának vizsgálata heteroatomos poliborán- és polikarborán-clusterekre	94
4.1.1.	A Wade-cluster definíciójáról	102
4.2.	A PSEPT alapján levezetett Wade-szabályok általános érvényességének vizsgálatáról	104
	Irodalom	105
5.	A d-mezőbeli Wade-clusterek	107
5.1.	Homoatomos és heteroatomos átmenetifém-clusterek	109
5.2.	A Wade-szabály alkalmazásáról és az azzal kapcsolatos félreértésekről	117
5.3.	Ozmium-karbonil-clusterek értelmezése Wade nyomán	126
5.3.1.	A Wade-szabály tagadásának következményei	131
	Irodalom	135
6.	A PSEPT és a VSEPR közös vonásai	139
6.1.	A VSEPR, a mai sztereokémia alapköve	139
6.1.1.	A gömbfelületi modell alapján egyenértékű pozíciójú molekulák	140
6.1.2.	A gömbfelületi modell szerint nem-egyenértékű pozíciójú szerkezetek	147
6.1.3.	A VSEPR szabályok egyszerű értelmezése a hibridizációs modell keretében	151
6.2.	Jahn-Teller-effektus szerepe a komplexek szerkezetében	155
6.2.1.	Jahn-Teller-effektus szerepe a d-mezőbeli komplexek szerkezetében	155
6.2.3.	Jahn-Teller-torzulások a borán-clusterekben	165
6.3.	Izomer átrendeződés a clusterekben és a komplexekben	166
6.4.	Az izolobalitás szerepe a komplexek és a clusterek szerkezetében	174
6.4.1.	Izolobalitás jelentősége, szerepe a kémiai szintézisben	181
6.4.2.	Izolobalitätsi analógia és izoelektronos jelleg	182
6.5.	Kötéshosszak becslése komplexekben és clusterekben	183
6.5.1.	Kötéshosszak félkvantitatív becsléséről	184
	Irodalom	193
7.	Átmenetifémek többtagú clustereinek szintézise és katalitikus tulajdonságai	196
7.1.	Átmenetifém-clusterek szintézise	196
7.2.	Átmenetifém-clusterek a homogén katalízisben	200
	Irodalom	206
	Függelék	208
I.	Elemek elektronegativitása.	208
II.	A-C kötéshosszak, és kovalens sugarak	209
III.	A d-fémek és környezetük a periódusos táblázatban	210
	Tárgymutató	211

1. BEVEZETÉS

TSUCHIDA [1.1], valamint és SIDGWICK és POWELL [1.2] által 1939–40-ben megfogalmazott hipotézis – mely molekulaszervezeti kísérleti adatok alapján vezetett el a ligandumok, azaz csupán a kötőelektron-párok számából kiinduló klasszikus sztereokémia cáfolatához, megállapítva a nemkötő elektronpárok szerepét is a molekulák szerkezetének kialakulásában – tekinthető a VSEPR elmélet (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory) alapjának. Utóbbi továbbfejlesztésében döntő szerepet játszott GILLESPIE és NYHOLM 1957-ig visszavezethető publikációs [1.3] tevékenysége, mely R.J. GILLESPIE a klasszikusnak tekinthető, 1972-ben megjelent *Molecular Geometry* c. könyvében csúcsonyul [1.4]. Empirikusan levont következtetésekre épülve alakult ki azon mai molekulageometria, helyesebben molekulaszervezeti modell, melynek alapján az ismert szerkezetek értelmezhetővé váltak, és ismert összetételű összetett molekulák alapszerkezetére, sőt azon túlmenően a kötésszögek, kötéshosszak várható alakulására is nagy valószínűséggel következtetni lehetett. A szerkezetmeghatározással foglalkozó szakemberek ezt a lehetőséget már GILLESPIE és munkatársai korábbi publikációs tevékenysége nyomán is felismerték, és eredményesen alkalmazták az ún. próbaszerkezetek felállításánál, melyek az időben jelentősen rövidítették a szerkezetmeghatározás során kapott kísérleti adatok értékelését. Nem meglepő ezért, hogy GILLESPIE hivatkozott könyvével szinte egy időben jelentek meg azon publikációk, melyek a VSEPR-modell elméleti kémiai megalapozását nyújtották a molekulapálya-elmélet alapján, elsősorban PULAY P. és TÖRÖK F. [1.5] révén, és nem véletlen folytán, mivel az ELTE graduális képzése keretében a VSEPR elméletre épülő szerkezeti kémiai oktatás már korábban megindult. 1976-ban

A kémia újabb eredményei c. könyvsorozat 30. köteteként jelent meg az a monográfia [1.6], mely a többéves egyetemi előadás tapasztalatai alapján TÖRÖK FERENC professzor és PULAY PÉTER docens szakmai segítségével is építve írt a jelen könyv egyik szerzője. Az átmenetifém-komplexek sztereokémiájának különleges vonásaival, elsősorban a Jahn–Teller-effektus szerepével a VSEPR-elmélet alapján preferált szerkezetektől való eltérésben, és e jelenség értelmezésével behatóan foglalkoztunk a hivatkozott monográfiában [1.6].

Az utóbbi évtizedek kutatási eredményei a szervesetlen kémia ismeretanyagában rendkívüli változást hoztak. Előtérbe került az átmenetifémek kémiája, és azon belül a fémorganikus vegyületek kutatása. Napjainkban már az ismert szervesetlen vegyületek döntő többségét az átmenetifémek organikus vegyületei alkotják, aminek eredménye a fémorganikus kémia önálló diszciplínává való átalakulásának kezdete, egyelőre a szervesetlen kémia legdinamikusabban fejlődő kutatási irányzataként. Különösen szembetűnő a STOCK és LIPSCOMB munkája során felfedezett elektronhiányos poliboránokkal kötéselméleti és szerkezeti analógiát mutató átmenetifém-clusterek kémiájának szinte hihetetlen mértékű fejlődése, ami a szervesetlen vegyületek sztereokémiája terén a KENNETH WADE által kezdeményezett új szerkezetkutatási iránynak kialakulását eredményezte világszerte. Ennek megfelelően e monográfia középpontjában az átmenetifém-clusterek szerkezete, azok tulajdonságainak vizsgálata áll.

KENNETH WADE – aki a többatomos elektronhiányos entitások szerkezetének elméleti megalapozását nyújtotta – 1971-től szinte folyamatosan foglalkozott az oligo-, és poliboránok, valamint azok származékai speciális szerkezetével és az elektronhiányos jellegüket a három-centrumú kötések stabilizáló hatásával értelmezte [1.7]. Az 1976-ban megjelent összefoglaló cikkében [1.8] hallatlan intuícióval utalt arra, hogy az ilyen elektronhiányos clustervegyületek képzésére való hajlam szinte az elemek összességét jellemzi. Elmélete, mely új utat nyitott a sztereokémiában, a szakirodalomban *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory*, rövidítéssel: PSEPT, elnevezéssel általánosan elismertté vált, és a hatására megindult

szintézis-tevékenység minden vonatkozásban alátámasztotta, igazolta a *clusterkémia* fejlődésére vonatkozó prognózisát.

A jelen monográfia főfeladatává a Wade-szabályok ismertetését választottuk, és annak sokoldalú és újabb – bár WADE által már megalapozott – alkalmazási lehetőségeit kívánjuk elsősorban bemutatni. Vizsgálat tárgyává kívántuk tenni, hogy – a különböző tagszámú és szerkezeti variáció következtében – a szinte korlátlan számú clusterek és komplexek egységesen értelmezhetők-e, és hogyan egészíti ki egymást ebben a VSEPR-, valamint a PSEPT-elmélet. Más szóval rendelkezünk-e végeredményben egy ellentmondásmentes sztereokémiai szemlélettel?

WADE – e monográfiánk kéziratának lezárásakor – 1997-ben megjelent összefoglalója, úgy véljük, hogy a d-mezőbeli clusterek értelmezése, definíciója körüli – egyes kutatóknál mutatókozó – korábbi félreértések időszakát lezárja [1.9]. Úgy véljük napjainkban egyértelmű, hogy a PSEPT a VSEPR-elmélettel együtt nyújtja az elméleti kémiai megalapozottságú egységes sztereokémiai törvényszerűségek, szabályok gyűjteményét [1.4, 1.5, 1.9].

WADE döntő szerepének kiemelésekor a clusterkémia fejlődésében meg kell emlékezni ROALD HOFFMANN munkásságáról is, aki az átmenetifém-clusterek szerkezetének elméleti kémiai értelmezése terén, és az izolobalitási analógia kifejtésével a clusterkémia fejlődéséhez alapvetően járult hozzá [1.10]

Ugyancsak lényeges elvi kérdés a kémikus szempontjából, hogy mennyire tervezhető a clusterek szintézise. Továbbá, hogy a szerkezetileg egyszerűbb molekulákhoz, a komplexekhez hasonlóan van-e lehetőség a szerkezet és reakciók közötti kapcsolat feltárhatóságára, a reakciók irányíthatóságához mennyire járulhat hozzá a katalizátorkutatásban rohamosan fokozódó szerephez jutó clusterek szerkezetének megismerése. A terjedelem korlátai miatt az utóbbiak tekintetében jelen munkában inkább csak egy rövid, összefoglaló áttekintésre, néhány jellemző példára, az ilyen irányú kutatások vázolására szorítkozhatunk e monográfia 7. fejezetében. Remélhetőleg egy újabb monográfia írásának lehetőségére hívhattuk fel ezzel a témakör iránt érdeklődő szakértők figyelmét.

A felvetett témakörök természetesen nem előzmény nélküli és nem ellentmondásmentes problémák, éppen ezért hasznosnak láttuk azok összefüggő áttekintését, rendszerezését, és a lehetőségek szerint, az ellentmondások feloldását. Ebben a reményben fogtak a munkához a szerzők, melynek sikerét, eredményességét a Tisztelt Olvasó fogja elbírálni.

Megjegyezzük, hogy szándékosan tartottuk meg e monográfiában a Wade-féle elektronhiányos *cluster* nemzetközileg egységesen elfogadott írásmódját, mely nálunk is az elmúlt 25 év alatt nemcsak a tudományos kiadványokban, hanem az alapfokú egyetemi oktatásban is meghonosodott és hasonló módon tartottunk ki a cluster-szerkezetek elnevezésének célszerűségi okokból ugyancsak általánosan elterjedt írásmódja mellett. A „klaszter” elnevezés az entitások rendkívül széles körének gyűjtőneve, hiszen a kondenzált fázisokban kialakuló aggregátumoktól, beleértve a hasonló kolloid rendszereket, valamint a többatomos kovalens vegyülettípusok – az elektronban gazdagtól az elektronhiányos molekulákig –, hogy e fogalom használata során a konkrétan tárgyalni kívánt entitás jellegére, specifikumára is állandóan utalni kellene.

IRODALOM

- [1.1] TSUCHIDA, R.: Rev. Phys. Chem Japan **1939**, 13, 31.
- [1.2] SIDGWICK, N.V. – POWELL, H. E.: Proc. Roy. Soc. **1940**, 197, 153.
- [1.3] GILLESPIE, R. J. – NYHOLM, R. S.: Quart. Rev. (London) **1957**, 11, 339; J. Chem Educ. **1963**, 40, 295, **1970**, 47, 18.
- [1.4] GILLESPIE, R. J.: Molecular Geometry. Van Nostrand Reinhold Co., London **1972**, 1–228.
- [1.5] PULAY, P. – TÖRÖK, F.: Atomok és molekulák elektronszerkezetének számítása ab initio kvantumkémiaili módszerrel. A kémia újabb eredményei c. könyvsorozat 7. kötete. (Szerkesztő: CSÁKVÁRI B.) Akadémiai Kiadó, Budapest **1971**, 103–156.
- [1.6] CSÁKVÁRI, B.: Szervetlen vegyületek molekulageometriája a vegyértékelektronpár taszítási elmélet alapján. A kémia újabb eredményei c. könyvsorozat 30. kötete. Akadémiai Kiadó, Budapest **1976**, 1–102.
- [1.7] WADE, K.: J. Chem. Soc. Chem. Commun **1971**, 792; WADE, K.: Electron Deficient Compounds. Nelson, London **1971**.
- [1.8] WADE, K.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **1976**, 18, 1.

- [1.9] HUGHES, A. K. – PEAT, K. L. – WADE, K.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1997**, 2139–2148.
- [1.10] HOFFMANN, R.: Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry (Nobel Lecture). In Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, **1982**, 711–724.
- [1.11] Encyclopedia of Inorganic Chemistry (Editor-in-Chief: KING, R. B.), John Wiley & Sons Ltd., **1994**, Vol. 8, p. 4339.

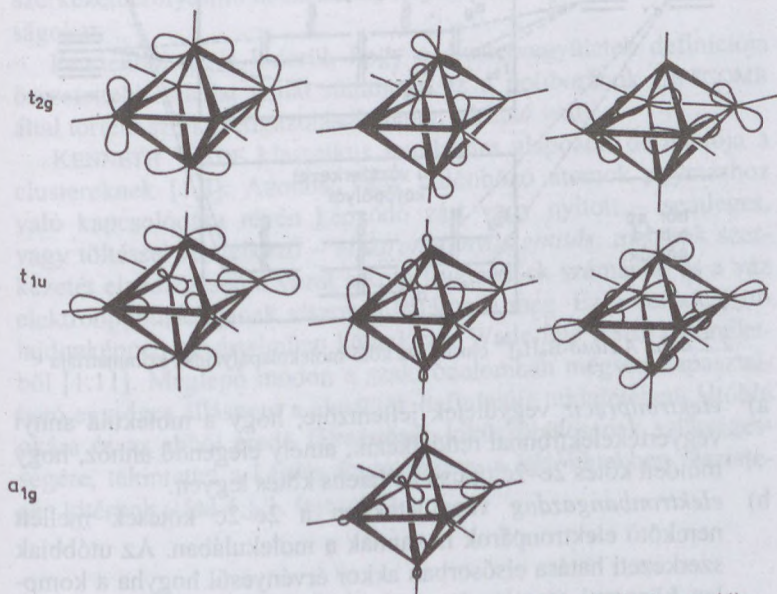
2. AZ ELEKTRONHIÁNYOS CLUSTER- VEGYÜLETEK ÉS AZOK FELFEDEZÉSE

A clusterkémia első, kísérletileg igazolt szerkezetű és a kötéstípus szempontjából is tisztázott vegyületcsoportja az A. STOCK [2.1] és munkatársai által 1912 óta több mint húsz éven át szintetizált oligo- és poli-boránok sorozata, melyek szerkezet-meghatározásában W.N. LIPSCOMB 1950–1964 években elavulhatatlan érdemeket szerezve 1964-ben *Geometrical Theory of Boron Hydrides* c. munkájában foglalt össze [2.2], majd A. STOCK születésének századik évfordulóján, 1976-ban Nobel-díjban részesült.

Emlékeztetőül megemlíjtjük az oligo- és a poliboránok szintézisére alkalmas egyszerűbb módszereket. STOCK néhány oligoborán kimutatásához jutott el Mg_3B_2 savas hidrolízise útján, mely eljárásnak napjainkban csupán történeti jelentősége van. A diborán(6), B_2H_6 , ipari előállítása többnyire a BF_3 és NaH reakciójával történik 180°C -on, védőatmoszférában. A B_2H_6 kontrolált és katalizált piro-lízise révén nyerhetők az oligo- és a poliborán-clusterek.

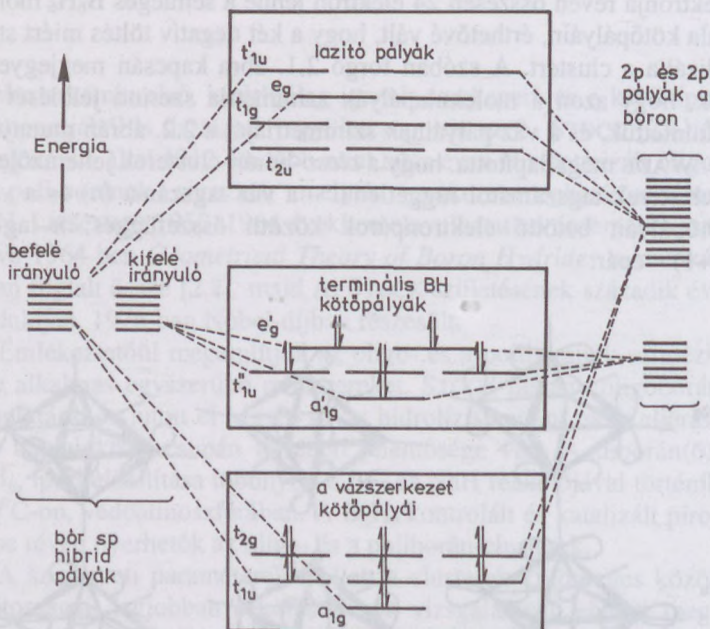
A szerkezeti paraméterek mellett a clusterek különleges közös sajátosságait legjobban a kötéstípusok vizsgálatával lehetett megmagyarázni. Feltűnő volt, hogy minden igyekezet mellett sem sikerült előállítani a $(\text{BH})_6$, azaz a B_6H_6 összetételű semleges molekulát, míg ugyanakkor a $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ összetételű karborán már ismert volt. K. WADE volt az a kutató, aki 1971-ben [7] erre a kérdésre kvalitatív választ nyújtott elméleti kémiai megfontolások, a $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ anion molekulapálya-elméleti értelmezése alapján. A 6 B-atom atompályái (a $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) lineáris kombinációja révén kialakuló 24 molekulapálya közül hét alkotja az oktaéderes cluster vázának kö-tőpályáit, hat a terminális B–H kötésekét és a további 11 pálya pe-dig lazító pálya, amelyek betöltetlenek. E molekulapályák energia-szintjeit a 2.1. ábra szemlélteti. Az ábrán külön csoportosításban

tüntettük fel a bóratomok „befelé” és „kifelé” irányuló hibridpályáit. Ezen *closo*-cluster szerkezeti stabilitásának előfeltétele a hét vázalkotó és a hat terminális molekulapályának betöltöttsége – molekulapályaként két elektronnal –, ami 26 elektront jelent. Mivel a 6 B-atom révén 6×3 vegyértékelektron és a 6 H-atom további 6 elektronja révén összesen 24 elektron lenne a semleges B_6H_6 molekula kötőpályáin, érthetővé vált, hogy a két negatív töltés miatt stabilizálja a clustert. A szóban forgó 2.1. ábra kapcsán megjegyezzük, hogy azon a molekulapályák szimmetria szerinti jelölését is feltüntettük, és a váz pályáinak szimmetriáját a 2.2. ábrán mutatjuk be. WADE megállapította, hogy a *closo*-borán-clusterek jellemzője – a clusterek tagszámától függetlenül – a váz tagszáma (n) és a váz kötőpályáit betöltő elektronpárok közötti összefüggés: n -tag $\rightarrow (n+1)$ – epár.



2.1. ábra. A $B_6H_6^{2-}$ összetételű *closo*-boránonion molekulapályáinak energiája
sematikus ábrázolással

Az elektronhiányos vegyületek kötéselméleti különlegessége, szerkezete megértéséhez érdemesnek találtuk rámutatni az a) *elektronprecíz-* (*electron precise compound*), b) *elektronban-* *gazdag-* (*electron rich compound*), illetve az c) *elektronhiányos ve-* *gyületek* (*electron deficient compounds*) megkülönböztetésére.



2.2. ábra. A $\text{closo-B}_6\text{H}_6]^{2-}$ clusterváz kötő-molekulapályáinak szimmetriája

- elektronprecíz* vegyületek jellemzője, hogy a molekula annyi vegyértékelektronnal rendelkezik, amely elegendő ahhoz, hogy minden kötés $2e-2c$ típusú kovalens kötés legyen.
- elektronban-* *gazdag* vegyületekben a $2e-2c$ kötések mellett nemkötő elektronpárok is vannak a molekulában. Az utóbbiak szerkezeti hatása elsősorban akkor érvényesül, ha a komplex központi atomjának a vegyértékhéjában van, azaz a központi atom nemkötő molekulapályáján.

c) *elektronhiányos* molekula egy speciális entitás: a cluster, melynek vázában van többcentrumú kötés. A cluster fogalmához a poliboránok felfedezése vezetett, érthető, hogy ezen speciális entitás kötéسلمéleti és szerkezeti problémáinak feltárása a poliboránok tanulmányozása során alakult ki.

A poliboránok előállítását és szerkezetmeghatározását követő időszakban a nagy volumenű kísérleti munka egyre inkább erősödő tapasztalata volt, hogy a clusterek képzésére való hajlam szinte általános tulajdonsága az elemeknek, vonatkozik ez a p-mező és a d-mező elemekre szinte kivétel nélkül, de az s- és az f-mező elemeknek nagy részénél is már bizonyítást nyert. A clustervázak építő tagjaiként, fragmenseiként – a nemesgázok kivételével – gyakorlatilag az összes elemek beépíthetők, legfeljebb a kötéstípus és a szerkezetbefolyásoló hatás szempontjából mutatnak eltérő tulajdonságokat.

Fentiekből az is kiderül, hogy a clustervegyületek definíciója összetettebb feladat annál minthogy ez a poliboránok LIPSCOMB által történt szerkezetigazolásuk idején várható volt.

KENNETH WADE klasszikus munkájára alapozott definíciója a clustereknek [1.8]: Azonos, vagy különböző atomok egymáshoz való kapcsolódása révén képződő zárt vagy nyitott – semleges, vagy töltéssel rendelkező – *elektronhiányos entitás*, melynek szerkezetét elsődlegesen a vázat alkotó fragmensek számának és a váz elektronpopulációjának viszonya határozza meg. Ez a definíció tulajdonképpen egyértelműen következik Wade-féle PSEPT-elméletből [1.11]. Meglepő módon a szakirodalomban mégsem tapasztalható egységes álláspont a clusterek definíciója tekintetében. Utóbbi okára és az ebből eredő félreértések kiküszöbölésének szükségességére, tekintettel a kérdés fontosságára, a későbbiekben részletesen kitérünk (lásd 4.1.1. fejezetet).

2.1. A POLIBORÁNOK ÉS A POLIKARBORÁNOK

Az a felismerés, hogy a $(\text{BH})_n^{2-}$ összegképletű *closo*-borán-clusterek két CH-fragmens beépítésével neutrális molekulaként stabilizálhatók – amint arra a már az előzőekben utaltunk – vezethetett ahhoz, hogy keressék a kapcsolatot a clusterváz elektronpopulációja és a szerkezete között. Összehasonlítva a $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ és a $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ molekulákat, melyeknél két BH-fragmens helyett két CH-fragmens van a molekulában, mivel a szénnek eggyel több a vegyértékelektronja mint a bórnak, úgy a molekula vegyérték-elektronjainak összessége megfelel a *closo*-clustereknél a vázepítő pályákból (2.1. ábra) levont következtetésnek, az n -tagú cluster esetén az $(n+1)$ -vázelektronpár-számnak. Úgy is fogalmazhatunk tehát, hogy amíg a BH clusterépítő tag 2-elektront donál a váz elektronellátásához, addig a CH tagok 3-elektrondonáló clusterépítő egységek. WADE ilyen tapasztalatok tömege nyomán jutott el számos más, többek között nyitott felépítésű *nido*- és *arachno*-clusterekre érvényes törvényszerűsége, amelyet a szakirodalom a Bevezetésben már említett Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, rövidítve: PSEPT, elnevezés alapján tart számon.

Mielőtt folytatnánk a clusterszerkezetek egyéb típusainak áttekintését, keressünk választ arra, hogy mivel függ össze az egyébként öngyulladó mono- és oligoboránok polimerizációja révén kialakítható nagytagszámú *closo*-poliborán anionok rendkívüli kémiai stabilitása.

A $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ összetételű poliboránanionok háromszögekkel határolt poliéderek, azaz *deltaéderek* tekintve, hogy a clustert kizárólag BH-egységek alkotják, vagyis homofragmensekből állnak. Szerkezetüket a 2.3. ábra szemlélteti. A $[\text{BH}]_n^{2-}$ clusteranionok elektronhiányának alakulása a tagszám növekedésének függvényében a következő, egyszerű geometriai megfontolások alapján értelmezhető. Az adott n -tagszámú clusteranion $(n+1)$ -darab vázelektron-pályát osztva az adott tagszámú *deltaéderek* éleinek számával juthatunk a

cluster elektronhiányát jellemző adatokhoz, melyeket a 2.1. táblázatban szemléltetünk. Megállapítható e *closo*-borán clusteranionok elektronhiányának növekedése a tagszám növekedésével.

A deltaéderék éleire alapozott modell tulajdonképpen egyenértékű alternatív formalizmusa – az általánosan használatos – a deltaéder háromszögeivel azonos számú háromcentrumú kötések, 2e–3c, feltételezésének.

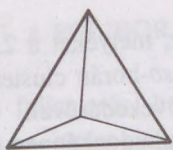
2.1. táblázat

A deltaéderes szerkezetű *closo*-boránok $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$, ahol a tagszám, $n = 4-14$ elektronhiányos jelegének szemléltetése a vázelektronpopuláció/deltaéder éleinek száma (m) alapján, azaz az $(n+1)$ -epár/ m -élszám révén

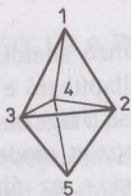
n tagszám	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$(n+1)$ - epár/ m -élsz	0,83	0,67	0,58	0,53	0,50	0,48	0,46	0,44	0,43	0,42	0,42

Megjegyezzük, hogy a háromcentrumú kötések jelölése a szakirodalomban nem egységes, alkalmazzák a 3c–2e, és a 2e–3c féle jelölést egyaránt, de ez aligha vezet félreértésekhez. E monográfiában az utóbbi lehetőséget választottuk OLÁH GYÖRGY példáját követve [2.3].

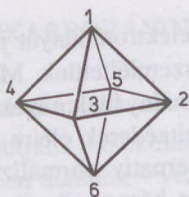
A kémiai vizsgálatok egyértelműen igazolták, hogy a *closo*-clusterek termikus stabilitása és a kémiai inertsége a tagszám-növeléssel számottevő mértékben növekedik. Viszont a szerkezeti stabilitás összefügg azzal is, hogy a molekulát homoatomos clusterépítő elemek alkotják. A heteroatomos cluster esetében, például két BH-egységnek CH-fragmensre való lecserélése az alapszerkezet megtartása mellett mutat hajlamot a CH-fragmensek pozíciócseréjére a clustervázban az eredeti poliéderes szerkezet megtartása mellett, tehát több izomer kialakulására. Az általában alkalmazott szintézis révén, acetilén beépülésével a CH-tagok ugyanis, pl. a $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ polidikarboránban *orto*-pozícióba kerülnek, és a hőmérséklet növelésével, *meta*-, majd *para*-helyzetű izomer kialakulásával stabilizálódik a nagyobb szimmetriájú molekula.



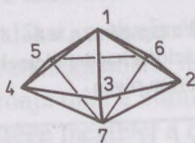
(a) $n = 4$



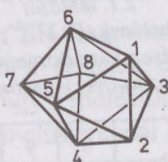
(b) $n = 5$



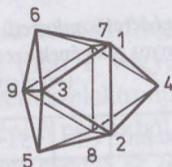
(c) $n = 6$



(d) $n = 7$



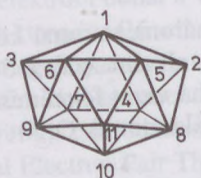
(e) $n = 8$



(f) $n = 9$



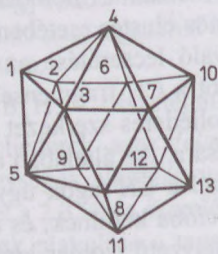
(g) $n = 10$



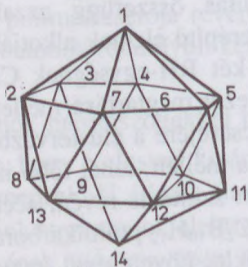
(h) $n = 11$



(i) $n = 12$



(j) $n = 13$

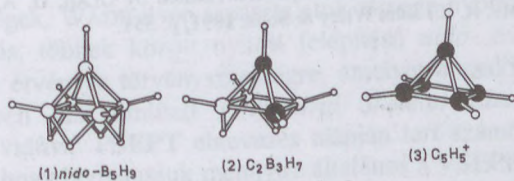


(k) $n = 14$

2.3. ábra. A 4–14 egyenértékű tagokból (BH-fragmensekből) álló $[B_nH_n]^{2-}$ *closo*-poliboránanionok háromszög-lapokkal határolt poliédres szerkezete, a csúcsoknak a IUPAC nomenklatura szerinti számozásával. E deltaéderek magyar és angol

← nyelvű elnevezése: (a) tetraéder, tetrahedron, (b) trigonális bipiramis, trigonal bipyramid; (c) oktaéder, octahedron; (d) pentagonális bipiramis, pentagonal bipyramid; (e) dodekaéder, dodecahedron; (f) tricapped trigonális prizma, tricapped trigonal prism; (g) bicapped tetragonális antiprizma, bicapped square antiprism; (h) oktadekaéder, octadecahedron; (i) ikozaéder, icosahedron; (j) dokozaéder, docosahedron; (k) bicapped hexagonális antiprizma, bicapped hexagonal antiprism

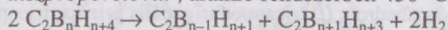
Poliborán-clusterek heteroatomos származékai közül legkorábban a karborán típusúakat állították elő. Tulajdonképpen a cluster-kémia a poliboránok és a polikarboránok gyakorlatilag egyidejű felfedezéssel fejlődött ki. Korán tisztázódott, hogy a *closo*-, *nido*-, *arachno*- és *hypho*- poliborán-cluster-rendszerekben a $BH \rightarrow CH$ fragmens-csere tetszőlegesen lebonyolítható s ezáltal egyrészt megváltoztatható a clusterváz elektronpopulációja, tehát a cluster szerkezete, de az is viszonylag könnyen megoldható, hogy fragmenscseréje révén nem változtatjuk meg számottevően a cluster alapszerkezetét, természetesen a Wade-szabály figyelembevételével (lásd 2.4. ábrát).



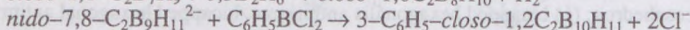
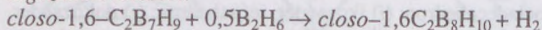
2.4. ábra. Különböző összetételű *nido*-oktaéderes alapszerkezetek: (a) $[B_5H_9]$, (b) $[C_2B_3H_7]$, (c) $[C_5H_5]^+$. Az üres körök a B-atomokat, a teli körök a C-atomokat, a kis körök a H-atomokat jelölik

A poliboránokból kiinduló karboránelőállítás szintézisteknikája rendkívül sokoldalú. A teljességre való törekvés nélkül emelünk ki néhány használatos módszert. A poliboránok egyrészt relatíve drágák, előállításuk is kényelmetlen, mivel levegő(oxigén)- és nedves-ségérzékenyek, kivéve a nagy tagszámú szerkezeteket. Ezért kiindulásképpen gyakran dikarboránokat használunk.

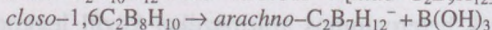
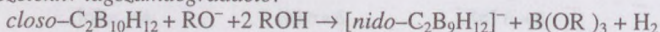
a) *Closo*-karboránok előállítása *nido*-karboránokból
diszproporcióval, áramló rendszerben 450 °C-on:



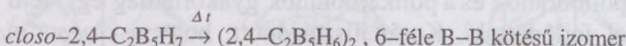
tagszámnöveléssel:



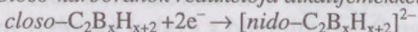
b) *Szelektív tagszámdegradáció*:



d) *Conjuncto*-karboránok:



d) *Closo*-karboránok redukciója alkálifémekkel:



IRODALOM

- [2.1] STOCK, A.: Boron Hydride Chemistry. Academic Press, Ithaca, New York
1993, 250 pp.
- [2.2] LIPSCOMB, W. N.: Inorg. Chem. **1964**, 1683.
- [2.3] OLAH, G. A.: Hypercarbon Cluster Chemistry of Hydrocarbons. In Electron Deficient Boron and Carbon Clusters. (Edited by OLAH, G. A., WADE, K., WILLIAMS, R. E.) John Wiley & Sons, **1991**, p. 351.

3. A CLUSTEREK SZERKEZETE ÉS A CLUSTERVÁZ ELEKTRONPOPULÁCIÓJA KÖZÖTTI KAPCSOLAT ÁLTALÁNOSÍTÁSA

Az a felismerés, hogy a $(BH)_n^{2-}$ összegképletű *closo*-boráncluster-
terek két CH-fragmens beépítésével neutrális molekulaként stabili-
zálhatók vezethetett ahhoz, hogy keressék a kapcsolatot a cluster-
váz elektronpopulációja és a szerkezetben döntő szerepet játszó *n*-
tagszáma között. Összehasonlítva a $B_6H_6^{2-}$ a $C_2B_4H_6$ molekulákat,
melyeknél két BH-fragmens helyett két CH-fragmens van a mole-
kulában, mivel a szénnek eggyel több a vegyérték-elektronja mint a
bórnak, úgy a molekula vegyérték-elektronjainak összessége meg-
felel a *closo*-clusternek a 2.1. ábra vázépítő pályáiból levont kö-
vetkeztetésnek, az $(n+1)$ -vázelektronpár-számnak. Amint erre a Be-
vezetőben rámutattunk a BH clusterépítő tag 2-elektront donál a
váz elektronellátásához, míg a CH tagok 3-elektrondonáló cluster-
építő egységek. WADE ilyen tapasztalatok tömege nyomán jutott el
számos más, többek között nyitott felépítésű *nido*- és *arachno*-
clusterekre érvényes törvényszerűsége, amelyet a szakirodalom a
Bevezetésben már említett *Polyhedral Skeletal Electron Pair*
Theory, rövidítve: **PSEPT** elnevezés alapján tart számon. Főfela-
datunk az, hogy bemutassuk mennyire általános a VSEPR-elméletet
kiegészítő PSEPT alkalmazási lehetősége, s emellett képet kívá-
nunk nyújtani arról, hogy a sztereo-kémia empirikus úton levezetett
szabályainak gyűjteménye milyen mértékben épül elméleti kémiai
alapokra.

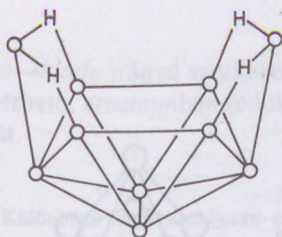
Követve WADE módszerét, terjesszük ki vizsgálatainkat egyéb
poliéderek szerkezetekre továbbra is a boránok és karboránok terén
ismert eredményekre építve, és térjünk ki a p-mező egyéb elemei-
nek szerepére a clusterkémiaiában!

3.1. POLIBORÁN- ÉS KARBORÁN-CLUSTEREK

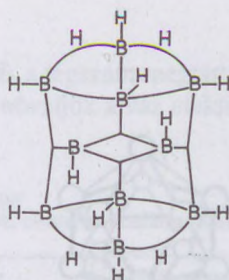
A 2.1. fejezetben érintettük a $B_nH_n^{2-}$ összetételű *closo*-poliboránanionok tagszáma és a váz elektronpopulációja közötti összefüggést, vagyis a poliéderes *closo*-boránokra jellemző az n -tag $\rightarrow (n+1)$ epár kapcsolat, mely természetesen érvényes az izoelektronos $C_2B_4H_6$, vagy a CB_5H_7 neutrális molekulákra. A legutóbbi molekulának a vázelektron-populációja az alábbiak szerint adódik. A CH-tag 3-elektrondonáló, az 5 BH-tag $5 \times 2 = 10$ elektront donál a váznak, továbbá a μ_3 -H, mely a vázba épül, de az oktaéderes szerkezetet gyakorlatilag nem változtatja, szintén donálja a váznak az elektronját, és így a vázelektronszáma: 14. Figyelembe véve, hogy a molekula hattagú, ily módon itt is teljesül a *closo*-szerkezetre jellemző előfeltétel: n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár.

STOCK és munkatársai a *closo*-boránok mellett számos, H-atomban gazdagabb, szerkezetileg nyílt vázú poliboránszármazékot állítottak elő, melyek B_nH_m , illetve $(B_nH_{m-x})^{x-}$ összegképlettel formulázhatók, ahol $n < m$. Ezek elsősorban a B_nH_{n+4} összetételű *nido*-, és a B_nH_{n+6} összetételű *arachno*-boránok voltak, melyek szerkezetét LIPSCOMB rendkívüli intuícióval szintén poliéderes vázból kiindulva értelmezte, majd ^{11}B -NMR mérésekkel igazolta [3.1]. LIPSCOMB a $B_6H_6^{2-}$ és a $B_5H_5^{4-}$ anion vázalkotó pályáinak elektronpopulációja összevetésével megállapította, hogy az utóbbi estében n -tag $\rightarrow (n+2)$ epár kapcsolat alakul ki, 5 BH tag és a 4 negatív töltés révén az elektronszám: 14, tehát 5-tag $\rightarrow$ 7-epár, ami eltért a *closo*-szerkezetétől, viszont összhangban van más *nido*-szerkezeteknél tapasztalt vázelektron-populációval. Mivel a H-atom beépülve a vázba ugyancsak 1 negatív töltést donál, így pl. a B_5H_9 molekula (5×2 elektron + 4 H-atom) szintén 14 elektronos vázzal rendelkezik.

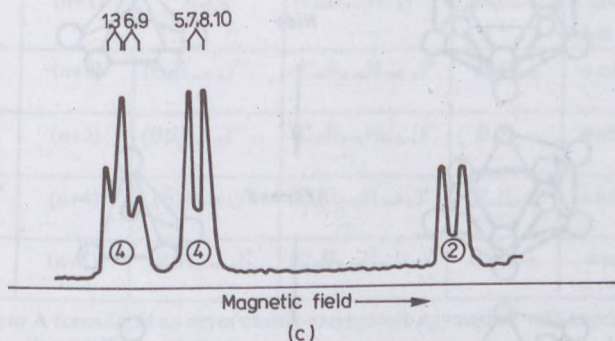
Nido-szerkezetű a $B_{10}H_{14}$ molekula, melyet n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár jellemez. Szerkezete a 3.1. ábrán látható (a), a Lipscomb-féle szemitopologikus szerkezeti sémával együttesen (b), mely alapján jól megítélhető a B-atomok egyenértékű pozíciója, amit a molekula ^{11}B -NMR spektruma (c) egyértelműen igazol.



$B_{10}H_{14}$
nido
(a)

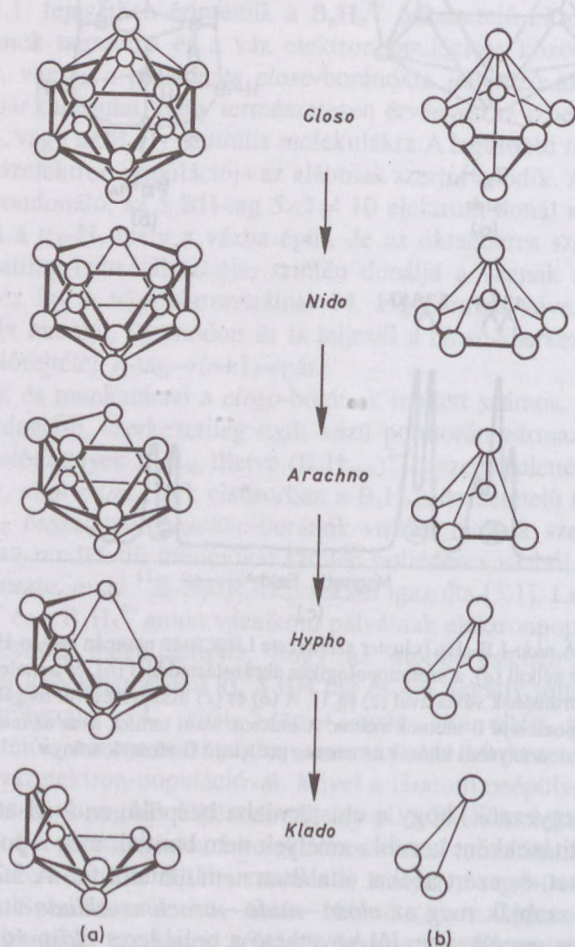


$B_{10}H_{14}$
(b)



3.1. ábra. A *nido*-[$B_{10}H_{14}$] cluster szerkezete LIPSCOMB nyomán az *exo*-H-atomok feltüntetése nélkül (a), a szemitopologikus ábrázolásmóddal (b), és a molekula ^{11}B -NMR spektrumának vázlatával (c) [3.1]. A (b) és (c) összevetésével megállapítható az azonos pozíciójú B-atomok száma. A csúcsok alatti terület, azaz az intenzitások arányából kitűnik az azonos pozíciójú B-atomok aránya

Megjegyezzük, hogy a clustervázba beépülő, *endo*-H-atomokat olyan entitásokként kezelik, amelyek nem bontják meg a poliédres szerkezetet, és ezért azokat általában nem tüntetik fel. A 3.2. ábrán a nyilak szabják meg az *closo*→*nido*→*arachno*→*klado* átalakulás irányát, és remélhetően jól követhető a poliédres *closo*-vázból, az *ikosaéder*, illetve a *pentagonális bipiramis szerkezetéből* kiindulva a tagszám fokozatos csökkenésének útján levezethető szerkezetátalakulás. Az *oktaéderből* kiinduló szerkezetátalakulás jellege hasonló módon tapasztalható a 3.3. ábrán, ahol az is kitűnik, hogy ilyen



3.2. ábra. A tagszám csökkenésével járó alapszerkezetváltozás a *closo*-ikozaéder (a), illetve a *closo*-pentagonális bipiramis szerkezetéből kiindulva a *closo*→*nido*→*arachno*→*hypo*→*klado* poliboránok sorában. A váz H-atomjai nincsenek feltüntetve, úgymint a BH₂ fragmensek második H-atomja sem

closo→*klado* irányú szerkezetváltozás a tagszám megtartása mellett is elérhető, amennyiben redukcióval növeljük a váz elektronpopulációját.

3.1. táblázat

Különböző szerkezetű borán- és karborán-clusterek általános összetétele

Cluster típus ^a	Vázepár n-tag→ →(n+x) epár	Anionos cluster		Semleges molekula, ill. kation	
		borán	karborán	borán	karborán
<i>Closo</i>	(n+1)	$B_n H_n^{2-}$	$(C_m B_{n-m} H_{n-x})^{x-}$	$\{B_n H_{n+2}\}^c$	$C_m B_{n-m} H_n^{(2-m)-}$, ahol $m \geq 2$ ♣
<i>Nido</i>	(n+2)	$(B_n H_{n+4-x})^{x-}$	$(C_m B_{n-m} H_{n+4-x})^{x-}$	$B_n H_{n+4}$	♣ mint fent + 4 H
<i>Nido</i>	(n+3)	$(B_n H_{n+6-x})^{x-}$	$(C_m B_{n-m} H_{n+6-x})^{x-}$	$B_n H_{n+6}$	♣ mint fent + 6 H
<i>Hypho</i> ^b	(n+4)	$(B_n H_{n+8-x})^{x-}$	$(C_m B_{n-m} H_{n+8-x})^{x-}$	$B_n H_{n+8}$	♣ mint fent + 8 H
<i>Klado</i>	(n+5)	$(B_n H_{n+10-x})^{x-}$	$(C_m B_{n-m} H_{n+10-x})^{x-}$	$B_n H_{n+10}$	♣ mint fent +10 H
<i>Conjunto</i> A formulázás az egyes cluster-szerkezetek egymáshoz való kapcsolódási módjától függ (8.ábra)					

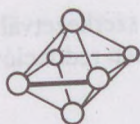
^a Elnevezésük eredete: *closo*: κλωβοξ (görögül kalitka); *nido*: nidus (latinul fészek); *arachno*: αραχνη (görögül pókháló); *hypho*: υφη (görögül háló); *klado*: κλωδοξ (görögül ág); *conjuncto*: conjunctare (latinul összekapcsolni). A szerkezet-re utaló előtagok az IUPAC ajánlása és a magyar nevezéktan [3.2] értelmében *dőlt betűkkel* jelölendők.

^b A $B_2 H_6^{2-}$ formálisan a *hypho*-vegyületek közé sorolható. A két 2e–3c kötésből és négy terminális 2e–2c- kötésű entitásra számolva a „váz” elektronpopulációja a $B_5 H_5^{2-}$ -ből kiindulva, n-tag→(n+4), azaz (n–3)-tag→(n+1)-epár. A szöban forgó aniont még nem sikerült előállítani. Átmenetifém-clusteres esetében hasonló szerkezetű *hypho*-clusteres ismeretesek.

^c Még nem szintetizálták.

A 3.1. táblázatban a poliboránok és polikarboránok általános formulázását mutatjuk be, melyek anionként, semleges molekula-ként, sőt kationként is előállíthatók, figyelembe véve, hogy a BH és

closo ($2n+2$)

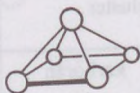


$-BH^{2-}$

$B_5H_5^{2-}$

$2e^-$

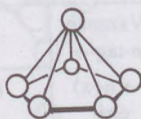
nido ($2n+4$)



$[B_5H_5^{4-}]$

B_5H_9

$-BH^{2-}$



B_6H_{10}

$2e^-$

arachno ($2n+6$)



$[B_4H_4^{6-}]$

B_4H_{10}

$-BH^{2-}$



B_6H_{12}

$2e^-$

hypho ($2n+8$)



$[B_3H_3^{8-}]$

$-BH$



$[B_6H_{14}]$

$2e^-$

klado ($2n+10$)



$[B_2H_2^{10-}]$

(a)



$[B_6H_{16}]$

(b)

← 3.3. ábra. A $[B_6H_6]^{2-}$ *closo*→*nido*→*arachno*→*hypho*→*klado* irányú szerkezetváltozása: (a) tagszámelvonással, (b) a tagszám megtartása mellett a cluster redukciójával

a CH fragmensek vázépítőként nem izoelektronosak, valamint a vázépítő (*endo*) H-atomok és a negatív töltés egyenértékűségét. Példaképpen a hattagú izoszerkezetű *closo*-(kar)boránok sora: $[B_6H_6]^{2-}$, CB_5H_7 , $[CB_5H_6]^-$, $C_2B_4H_6$, $[C_3B_3H_6]^+$, $[C_4B_2H_6]^{2+}$. Ugyanakkor hattagú clusterok lehetnek eltérő szerkezetűek az n -tag→ $(n+x)$ épár összefüggés x értékétől függően:

closo- $[B_6H_6]^{2-}$, *nido*- B_6H_{10} , *nido*- CB_5H_9 , *nido*- $[CB_5H_8]^-$, *nido*-2,3- $C_2B_4H_8$, *nido*- $[2,4-C_2B_4H_7]^-$, vagy *nido*- $C_3B_3H_7$, *nido*- $C_4B_2H_6$, *nido*- $[C_6H_6]^{2+}$, *arachno*- $[B_6H_{11}]^-$, *hypho*- $[C_6H_9]^+$. Megállapítható tehát, hogy határesetben a poliborán-clusterok levezetett PSEPT-szabályok a homoatomos szén-clusterok, a karboniumionokra is érvényesek.

A *conjuncto*-boránok olyan nagytagszámú szerkezetek amelyek a *closo*-, *nido*-, és egyéb- clusterok összekapcsolódásával alakulnak ki [3.3] (lásd 3.4. ábra), ami történhet:

1. Két *nido*-cluster összekapcsolódása révén B-B kötéssel, lásd $B_{10}H_{16}$ (a).

2. Közös bóratom összekapcsolódásával (*commo*-szerkezet), mint pl. a $B_{15}H_{23}$ esetén., ahol az összetétel megfelel a *nido*- $H_{11}B_6(BH)B_8H_{11}$ -*closo* összetételű *conjuncto*-boránnak, mivel a (BH) egység a közös tag (b).

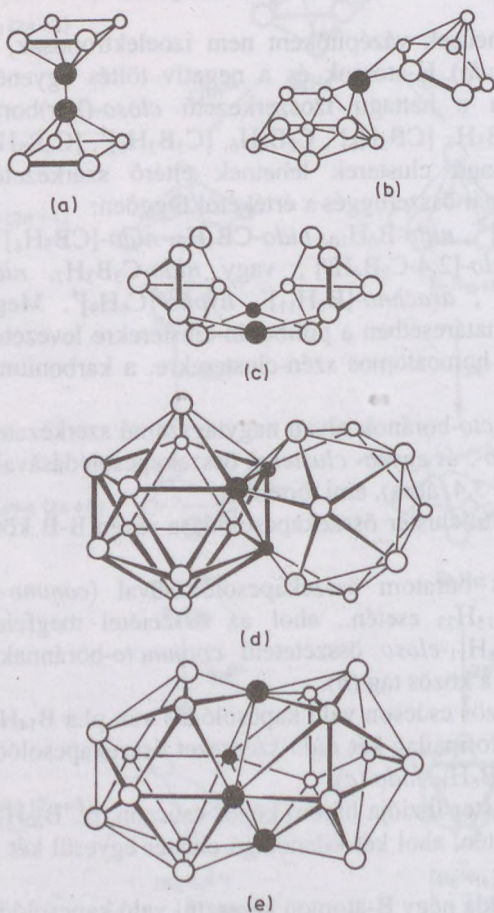
3. Két közös csúcson való kapcsolódás van pl. a $B_{14}H_{20}$ molekulánál, amely formailag két *nido*-szerkezet összekapcsolódása: *nido*- $H_{10}B_6$ (B,B) B_6H_{10} -*nido* (c).

4. Két cluster fúziója három közös csúcson, pl. $B_{20}H_{16}(CNMe)_2$ molekula esetén, ahol két kilenctagú cluster egyesül két ikozaédert képezve (d).

5. Van példa négy B-atomon keresztül való kapcsolódásra is, pl. a $B_{20}H_{16}$ *conjuncto*-cluster esetén, melynek során két, nem-centroszimmetrikus ikozaéder alakul ki (e).

Természetesen előállíthatók ún. triple-clusterok, azaz háromtagú *conjuncto* jellegűek. Példaképpen a $B_{30}H_{38}$ sztöchiometriájú: $[B_{10}H_{13}][B_{10}H_{12}][B_{10}H_{13}]$, mely a kalkulációk szerint 546 féle izo-

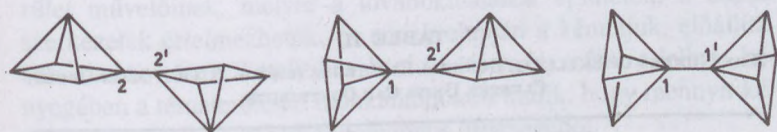
mer formájában képződhet, figyelembe véve az egyes egységek B-atomjainak eltérő pozícióját [3.4].



3.4. ábra. *Conjuncto*-boránok szerkezete [3.3] nyomán. (a) $B_{10}H_{16}$, (b) $B_{15}H_{23}$, (c) $B_{14}H_{20}$, (d) $B_{20}H_{16}(CNMe)_2$, (e) $B_{20}H_{16}$

Bonyolíthatja a *conjuncto*-clusterek szerkezetét az alkotó egységek nem-azonos jellegű pozíciója is, pl. a *nido*- B_5H_9 clusterből álló

conjuncto-szerkezetben háromféle kapcsolódás alakulhat ki: a bázis-bázis, bázis-apikális(axiális), illetve apikális-apikális pozíciójú (3.5. ábra).



3.5. ábra. A kéttagú, $[B_5H_8]_2$ conjuncto cluster három izomerje [3.4] nyomán

Megállapítható tehát, hogy a sztöchiometriai összetétel önmagában gyakorlatilag nem nyújt információt arról, hogy milyen lehet a cluster szerkezete. Azonban alkalmazva a Wade-szabályt – amennyiben nem bonyolult összetételű *conjuncto*-boránról van szó – a preferált szerkezet megítélhető. Példaképpen a $B_{10}H_{16}$ összetételű cluster esetén – amennyiben tehát kizárjuk a *conjuncto*-szerkezetet – levezethető a szerkezet az ikozaéderből, két BH-egység elvonásával és 6 db endo-H-atom figyelembevételével.

3.2. KENNETH WADE ELMÉLETE ALAPJÁN A VÁZÉPÍTŐ FRAGMENTEK ELEKTRONDONÁLÓ KÉPESSÉGE A CLUSTERVÁZ ELEKTRONPOPULÁCIÓJÁHOZ

Az eddigiekben röviden összefoglalt bevezető tájékoztatás a clusterkémiába WADE idézett munkájára [1.7] épül, mely 1976-ban közölt cikkében továbbfejlesztve a clusterszerkezet alapjává vált [1.8]. WADE hallatlan intuivitással vezette le az összes elem és fragmenseik elektrondonáló hatásának szerepét a clusterváz elektrondonációjában, olyan körülmények között, amidőn még az elemek többségét illetően nem szintetizálták azokat, vagy fragmenseiket tartalmazó clustereket, sőt a már előállított clusterek tekintélyes részének szerkezetét még nem ismerték. A clusterkémia rendkívüli fejlődését mutatja, hogy 20 év alatt már szinte minden elem ese-

3.2 táblázat

Wade publikációjában [1.8], *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*-ben, 1976-ban megjelent táblázatos kimutatás a clusterépítő fragmensek elektrondonálásáról a clusterváz elektron-populációjához

(Kenneth Wade hozzájárulásával a TABLE II és TABLE III eredeti formában)

TABLE II

THE NUMBER OF SKELETAL BONDING ELECTRONS ($v + x - 2$) THAT MAIN GROUP CLUSTER UNITS CAN CONTRIBUTE

v^a	Main group element E	Typical cluster unit ^b		
		E ($x = 0$)	EH, EX ($x = 1$)	EH ₂ , EL ($x = 2$)
1	Li, Na	[-1]	0	1
2	Be, Mg, Zn, Cd, Hg	0	1	2
3	B, Al, Ga, In, Tl	1	2	3
4	C, Si, Ge, Sn, Pb	2	3	4
5	N, P, As, Sb, Bi	3	4	5
6	O, S, Se, Te	4	5	[6]
7	F, Cl, Br, I	5	[6]	[7]

^a v = No. of valence shell electrons (periodic group number) of main group element.

^b x = No. of electrons from ligand(s); X = a 1-electron ligand; L = a 2-electron ligand.

TABLE III

THE NUMBER OF SKELETAL BONDING ELECTRONS ($v + x - 12$) THAT TRANSITION METAL CLUSTER UNITS CAN CONTRIBUTE^a

v	Transition metal M	Typical cluster unit			
		M(CO) ₂ ($x = 4$)	M(π -C ₅ H ₅) ($x = 5$)	M(CO) ₃ ($x = 6$)	M(CO) ₄ ($x = 8$)
6	Cr, Mo, W	[-2]	-1	0	2
7	Mn, Tc, Re	-1	0	1	3
8	Fe, Ru, Os	0	1	2	4
9	Co, Rh, Ir	1	2	3	5
10	Ni, Pd, Pt	2	3	4	6

^a v = No. of valence shell electrons on M; x = No. of electrons from ligands.

tére beigazolódott azok clustervázépítő szerepe, és azok hatása a cluster szerkezetére egyértelműen megítélhető WADE nyomán. Ezzel WADE lefektette, elméletileg tisztázta a clusterkémia alapjait és a mai ismereteink szerint olyan forгатókönyvet nyújtott a tématerület művelőinek, melyre a továbbkutatások építhetők, a kapott szerkezetek értelmezhetők, és annak alapján a kémiájuk, előállításuk, reaktivitásuk, katalitikus hatásuk és magyarázatot lelhet. Lényegében a tématerületen munkálkodókon múlik, hogy mennyit képesek hasznosítani WADE tudományos örökségéből.

Úgy véljük tartozunk ennyivel ezen örökség megbecsüléseként, hogy a WADE által nagyon tömören, táblázatosan szemléltet vázelektrondonáló képességét az egyes elemeknek és fragmenseiknek eredetiben mutatjuk be a 3.2 táblázatban.

A 3.2. táblázat felső részében (TABLE II) az s, p-mező elemei és azok fragmenseinek vázalkotóként a clusterváz elektronpopulációjának hozzájárása szerepel, valamint az elektrondonálás kiszámításának módja, míg az alsó részében (TABLE III) az átmenetifémekre vonatkozó hasonló információk találhatók, a néhány tipikus *exo*-ligandum esetében.

Megjegyezzük, hogy a clusterszintézis mellett az utóbbi két évtizedben számos kísérlet történt a clusterszerkezet értelmezésére, de lényegében nem jutottak tovább, és ami a lényegesebb, nem kerültek ellentétbe a WADE elméletével és a 3.2. táblázatban közölt adatokkal.

E monográfia egyik célja a Wade-elmélet alkalmazhatóságának vizsgálata az utóbbi évtizedben megjelent – clusterek előállításával és szerkezetével foglalkozó – irodalmi adatokra, valamint a még tisztázásra váró speciális szerkezeti problémák feltárása és bemutatása.

3.3. A p-MEZŐ, ÉS AZ s-MEZŐ ELEMEI MINT A BORÁN-CLUSTEREK ÉS A KARBORÁN-CLUSTEREK VÁZALKOTÓ EGYSGÉEI

A címben szereplő kérdéskomplexumra WADE munkássága egyértelmű választ nyújtott joggal klasszikusnak tartható munkájá-

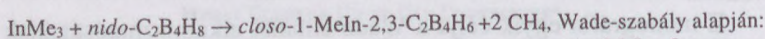
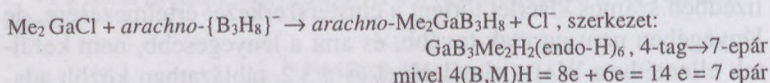
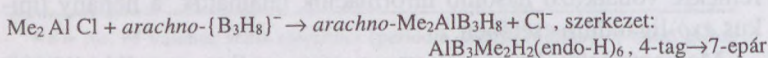
ban [1.8]. Építve a borán- és karborán-klaszterek tagszáma és azok vázelektronpopulációja közötti kapcsolat sztereokémiai szerepére vonatkozó felfedezésére, szisztematikus vizsgálat alá vonta az s- és p-mező elemeit és azok fragmenseit, mint clustervázat felépítő tagokként.

Napjainkban természetesen sokkal több cluster szerkezetét ismerjük, mint 1976-ban, ezért célszerűnek tartottuk a vonatkozó szakirodalom feldolgozását.

A Wade-féle elektronhiányos clusterekre jellemző kovalens és a tricentrikus kötés kialakulása a nagyobb effektív térerejű p-mezőbeli elemekre kifejezetten jellemző.

3.3.1. Al-, Ga-, In- ÉS A TI MINT CLUSTERVÁZALKOTÓ FRAGMENS BORÁN- ÉS KARBORÁN-CLUSTEREK BEN

Néhány példa, bemutatva a szintézis módszereit is:



MeIn	2 e
2 CH	6 e
4 BH	8 e

16 e, azaz

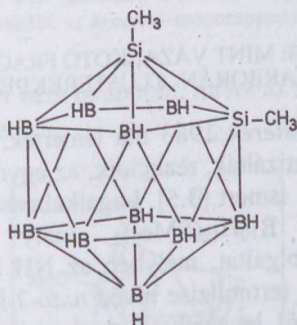
7-tag $\rightarrow$ 8-epár, closo-szerkezet

Ismert az $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+[\text{closo-3,1,2-TlC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ összetételű stabilis anionos cluster, mely ikozaéderes alapszerkezetű, és természetesen a Wade-szabály szerint megfelel az $n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-vázelektronpár}$ kapcsolatnak [3.5].

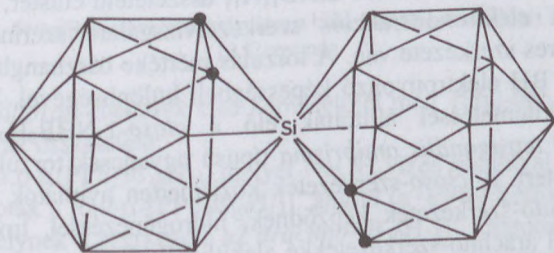
3.3.2. Si, Ge, Sn ÉS Pb A BORÁN- ÉS KARBORÁN-CLUSTEREK VÁZÁBAN

Szilaboránok és szilakarbonok. Az első Si-tartalmú vázalkotót tartalmazó cluster szintézisét 1990-ben közölték:

closo-1,2-(CH₃)₂-1,2-Si₂B₁₀H₁₀ összetételű diszilaborán ugyan kevésbé stabilis, mint a megfelelő dikarbonán, de nem érzékeny az oxigénre és a nedvességre [3.5]. Szerkezetét a 3.6. ábra mutatja. A *commo-3,3'-[3-Si-1,2-C₂B₉H₁₁]₂* *conjuncto*-szerkezet sémáját a 3.7. ábra szemlélteti [3.6].



3.6. ábra. A *closo-1,2-(CH₃)₂-1,2-Si₂B₁₀H₁₀* heteroborán cluster szerkezete [3.4] nyomán



3.7. ábra. Si-atom által összekapcsolt két C₂B₉ clusteregység sematikus ábrázolása [3.4] nyomán

Ge-, Sn- és Pb-boránok, és -karboránok

Az ikozaéderes dianiont, *closo*-[B₁₁H₁₁E]²⁻ (ahol E=Ge, Sn), jó ki-termeléssel állították elő *nido*-[B₁₁H₁₄]⁻ anionból a megfelelő dikloriddal. Az analóg Pb-tartalmú clustert hasonló módon, de lú-gos, vizes közegben szintetizálták. A karboránszármazékok ugyan-csak ismertek, azokat 1988-ban szintetizálták [3.5]. Legtöbb eset-ben *commo*-típusú (két deltaéder összekapcsolódása közös csúcs-csal) *conjuncto* clustereket kaptak. *Nido*-karborán prekursorból in-dultak ki, [C₂B₅H₈]⁻ anionból, melyet pl. GeCl₄ -dal vagy más halogeniddel reagáltattak.

3.3.3. N, P, As, Sb ÉS Bi MINT VÁZALKOTÓ FRAGMENS A BORÁN- ÉS KARBORÁN- CLUSTEREKBE

Azapoliborán-clusterek 1983 óta ismertek, bár többségüket az 90-es években szintetizálták, reakcióik, az egymásba való átalakítá-suk azonban már jól ismert [3.5]. Legalkalmasabb prekursor előál-lítás céljából a B₁₀H₁₂(SMe₂)₂, mely NH₃ feleslegével B₁₀H₁₂(N₃)NH₂-t szolgáltat, melyben az NH hidas kötésben van. Ezen azidszármazék termolízise révén *nido*-7-NHB₁₀H₁₂ képződik, mely az ikozaéderből levezethető szerkezet, egy vázalkotó frag-mens elvonásával. A Wade-szabálynak megfelelően 11-tag→13-epáros szerkezet. E termék Et₃N.BH₃ adduktum feleslegének hatá-sára (Et₃NH)[NB₁₁H₁₁] képződik, amihez HBF₄-t adva a rendszer-ből kiszublimálható a *closo*-HNB₁₁H₁₁ összetételű cluster, melynek gázfázisú elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálata szerint torzult ikozaéderes szerkezete van. A torzulás mértéke összhangban van a NH és a BH elektronvonzó képességbeli különbségével. Viszony-lag jó kitemeléssel állították elő a *closo*-1-NHB₉H₉ tíztágú *bicapped tetragonális antiprizma* típusú ugyancsak torzult szerke-zetű clustert. A *closo*-szerkezetek közismerten nyithatók metanol-lal, és *nido*-szerkezetek képződnek, hidrogénezéssel, további re-dukcióval arachno-szerkezetekké alakíthatók. Érdeemes megjegyez-ni, hogy a nyitott szerkezetek magasabb hőmérsékleten *closo*-szerkezetűekké alakulnak.

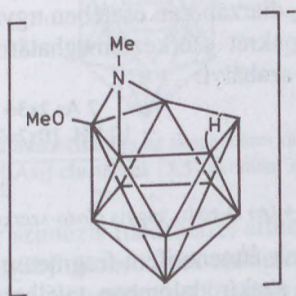
A 3.8. ábra mutatja a $[N(PPh_3)_2][nido-MeNB_{11}H_{11}(OMe)]$ összetételű só anionos clusterének ikozaéderből levezetett idealizált szerkezetét. Természetesen a Wade-szabály értelmében a *nido*-jelleg formálisan adódik, $n\text{-tag} \rightarrow (n+2)\text{epár}$ révén, mivel:

NMe	4 e
B(OMe)	2 e
10 BH	20 e
endo-H	1 e
töltés	1 e

28 e, azaz

12-tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, *nido*-szerkezet, azonban a capped-szabály figyelembevételével (lásd 4.1.fejezet) inkább az *arachno*-monocapped szerkezet felel meg a mért geometriának.

Megjegyzés: a cluster nem oxaborán, mivel az OMe nem vázalkotó, hanem *exo*-ligandum.



3.8. ábra. Sematikus szerkezetábrázolása a $nido-[MeNB_{11}H_{11}(OMe)]^-$ anionnak [3.5] nyomán

Foszfaborán-clusterek első képviselőjét még 1962-ben fedezték fel [3.7], az összetétele:

nido-5,6- μ -(PPh_2) $B_{10}H_{13}$, melyet NaOH vizes oldatával deprotonálva kapták a $[6,9-\mu-(PPh_2B_{10}H_{12})]^-$ aniont (a $-PPh_2$ - kétfogó ligandum), melynek a szerkezete az *arachno*- $[B_{10}H_{14}]^{2-}$ dianionra emlékeztet. Az első ikozaéderez *closo*-szerkezetű mono-foszfaborán-clustert csak 1989-ben szintetizálták, a prekursor: *nido*- $[B_{11}H_{13}]^{2-}$ és a $MePCl_2$ reakciójával THF-ben: *closo*- $[MePB_{11}H_{11}]$ [3.8].

Difoszfaborán-származékok közül a *closo*-1,2-P₂B₄Cl₄ -et a B₂Cl₄ és PCl₃ reakciójával 300 °C-on gyenge kitermeléssel készült [3.9], alapszerkezete oktaéderes.

Foszfakaborán-clusterek első képviselőjét 1991-ben írták le [3.10], és a *closo*-szerkezetét NMR-spektroszkópiai úton igazolták: 1-(2,4,6-Bu₃C₆H₂)-1-P-2,3-(TMS)₂-2,3-C₂B₄H₄.

Arzaboránok szintézise LITTLE, valamint HANUSA és munkatársai tevékenységéhez fűződik [3.11], sajnos az előállított anyagok szerkezetvizsgálatáról nincs konkrét információ, de a Wade-szabály alapján az valószínűsíthető, pl. a [7-AsB₁₀H₁₂]⁻ anionos cluster esetén:

$$\begin{array}{rcl} \text{AsH}_2 & 5 \text{ e} & \\ 10 \text{ BH} & 20 \text{ e} & \\ \hline \text{töltés} & 1 \text{ e} & \end{array}$$

azaz, 11-tag → (n+2)-epár, tehát *nido*-szerkezet

Az 1,2-B₁₀H₁₀As₂ diarzaborán esetében ugyan van utalás az ikozaéderes jellegre, konkrét szerkezetmeghatározás közlése nélkül. Alkalmazva a Wade-szabályt:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ As} & 2 \times 3 = & 6 \text{ e} \\ 10 \text{ BH} & 10 \times 2 = & 20 \text{ e} \\ \hline & & 26 \text{ e}, \end{array}$$

azaz 12-tag → (n+1)-epár, vagyis *closo*-szerkezet

Az arzaboránoknak átmenetifém-fragmensekkel alkotott hetero-clusterei esetében a szakirodalomban található kísérletileg bizonyított, karakterizált clusterek. Így például 1993-ban JASPER közlése szerint [3.12] a [{Co(Cp)}₂B₈H₈As₂] cluster ikozaéderes, melynek sematikusan ábrázolt szerkezetét a 3.9. ábra mutatja. (Az átmenetifém-tartalmú clusterekre az 4. fejezetben még visszatérünk.)

Alkalmazzuk ezúttal is a Wade-szabályt, figyelembe véve a 3.2. pontban a 66. oldalon található Wade-féle táblázatot:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ CoCp} \dots & 4 \text{ e} & \\ 8 \text{ BH} \dots & 16 \text{ e} & \\ 2 \text{ As} & 6 \text{ e} & \\ \hline & & 26 \text{ e}, \end{array}$$

26 e, azaz 12-tag → (n+1)-epár, tehát *closo*-szerkezet

Sztibaboránok és bizmaboránok felfedezése szintén a Little-féle iskolához fűződik [3.13]. A *nido*-B₁₀H₁₄ prekursorzt SbCl₃ és NEt₃ feleslegével reagáltatva THF-oldatban képződik a *closo*-1,2-Sb₂B₁₀H₁₀ cluster alacsony kitermeléssel. A szintén ikozaéderes anion, a *closo*-[B₁₁H₁₁Sb]⁻ előállítása: [B₁₁H₁₄]⁻ és SbCl₃ + NEt₃ reakciója THF-ben. Az ikozaéderes szerkezet WADE nyomán egyértelmű, tekintve, hogy megfelel a 12 tag→13-vázelektronpár kapcsolatnak:

SB ₂ B ₁₀ H ₁₀	[B ₁₁ H ₁₁ Sb] ⁻
10 BH 20 e	11 BH 22 e
2 Sb 6 e	Sb 3 e
	töltés 1 e
26 e	26 e



3.9. ábra. Sematikus ábrázolásmódja az ikozaéderes di-metalla-di-arzaborán [{Co(Cp)}₂B₈H₈As₂] clusternek [3.5] nyomán. Az M = Co(Cp)

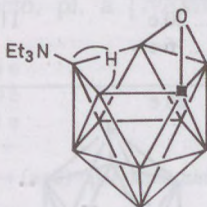
A fentivel analóg szintézis módszerrel állították elő a *closo*-1,2-Sb₂B₁₀H₁₀ és a [B₁₁H₁₁Sb]⁻ ikozaéderes clusteret, valamint az s²p³ elektronkonfigurációjú fragmenseket tartalmazó, 1,2EBiB₁₀H₁₀ (ahol E = P, As vagy Sb) heteroatomos clusteret.

Sztibakarbonok 1997-ig nem ismeretesek.

3.3.4. O, S, Se, Te MINT VÁZALKOTÓ FRAGMENTEK A BORÁN- ÉS KARBORÁN-CLUSTEREKBE

Oxaborán-cluster előállítása csak a legutóbbi években járt sikerrel. A [B₁₁H₁₄]⁻ anion és az M₂O₃ (ahol = As, Sb, Bi) NaOH-os

vizes oldatának reakciója során a $[B_{11}H_{11}M]^-$ főtermék mellett képződött $nido-[B_{11}H_{12}O]^-$ [3.14], melynek szerkezete kísérleti úton még nem tisztázott, de WADE nyomán a preferált szerkezet *nido*-cluster. Hasonlóan *nido*-cluster a Rh-ot, mint heteroatomot tartalmazó 12 tagú oxaborán is (3.10 ábra), a $nido-[(\eta-Cp)Rh(NEt_3)OB_{10}H_{10}]$, mely a Wade-szabály nyomán preferáltan *nido*-ikozaidéres szerkezetű.*

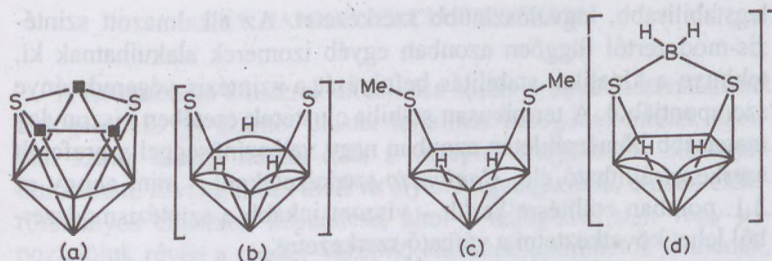


3.10. ábra. Az oxarodaborán, $nido-[(\eta-Cp)Rh(NEt_3)OB_{10}H_{10}]$, sematikus ábrázolása, ahol ■ = RhCp

Thiaboránok és *thiakarboránok* kémiája viszonylag korán fejlődött ki. Ismert szerkezetűek pl. *closo*-1-SB₉H₉, *nido*-6-SB₉H₁₁, *arachno*-[6-SB₉H₁₂]⁻ anion. Újkeletű a *hipho*-származék előállítás (1989) [3.15]: az *arachno*-[6,8-S₂B₇H₈]⁻ anionos clusterből, mint prekursorból kiindulva acetonnal reagáltatva lehasítható egy BH-egység és *hypho*-[S₂B₆H₉]⁻ képződik jó hozammal. Utóbbiból kiindulva metil-jodiddal képződik a (MeS)₂B₆H₈ cluster, amelynek X-diffrakciós szerkezetmeghatározása alapján a nyolctagú *hypho*-cluster szerkezetét a *nido*-S₂B₉H₉ szerkezetéből vezették le, három B-atom elvonása révén, ahogy ezt a 3.11. ábra szemlélteti.

Kísércljük meg értelmezni a 3.11. ábrán szereplő *nido*-, ill. *hypho*-szerkezeteket a Wade-szabály értelmében:

* A d-mező elemeit is tartalmazó heteroboránok leírásával az 5. fejezetben foglalkozunk. E helyütt azért mutattuk be e példát, mivel az a kevés oxaborán-származékok közé tartozik.



3.11. ábra. Sematikus ábrázolása – [3.15] nyomán – (a) a $nido-S_2B_9H_9$ (a); valamint (b) a $hypho-[S_2B_6H_9]^-$; (c) a $hypho-(MeS)_2B_6H_8$; és (d) a $hypho-[S_2B_7H_{10}]$ cluster szerkezetének (ahol ■ a kihatott BH-fragmensek pozícióját tünteti fel). Természetesen a fenti *hypho*-clustereket célszerű levezetni a *closo*-ikozaidérből, ez esetben viszont 4BH-fragmens elvonása révén jutunk a szerkezetekhez, ami azt jelenti, hogy ezen entitások lényegében *klado*-clusterek (lásd 55. oldal)

(a) $S_2B_9H_9$	(b) $[S_2B_6H_9]$	(c) $(MeS)_2B_6H_8$	(d) $[S_2B_7H_{10}]$
2 S 8	2 S 8	2 (MeS) 10	2 S 8
9 BH 18	6 BH 12	6 BH 12	7 BH 14
	3 endo-H 3	2 endo-H 2	3 endo-H 3
	töltés 1		töltés 1
26 e	24 e	24 e	26 e
11-tag $\rightarrow$ (n+2)-epár, tehát <i>nido</i>	8-tag $\rightarrow$ (n+4)-epár tehát <i>hypho</i>	8-tag $\rightarrow$ (n+4)-epár tehát <i>hypho</i>	9-tag $\rightarrow$ (n+4)-epár tehát <i>hypho</i>

Tévedés ne essék, természetesen nem elvi hiba, ha nem a *closo*-szerkezetből indulunk ki a nyitott szerkezetek levezetésekor. A [3.15] szerinti módszert alkalmazva a *nido*-rendszerből kiindulva eljuthatunk a *hypho*-szerkezetéhez:

(n-1)-tag $\rightarrow$ (n+3)-epár összefüggést használva, vagy éppen az *arachno*-szerkezetből az (n-2) $\rightarrow$ (n+2)-epár kapcsolat alapján. Ilyen esetekben félreértések elkerülése végett érdemes megjegyezni, hogy nem a *closo*-szerkezet volt származtatási alap, a *parent closo-cluster*.

Még egy problémakörre hívnánk fel a figyelmet. A 3.11. ábrán bemutatott és kísérletileg igazolt szerkezetek nem jelentik az egyetlen lehetséges izomert, de várhatóan az elméletileg várható

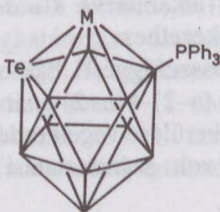
legstabilisabb, legvalószínűbb szerkezetet. Az alkalmazott szintézis-módszertől függően azonban egyéb izomerek alakulhatnak ki, tekintve a kinetikai stabilitás befolyását a szintézis végeredménye szempontjából. A termikusan stabilis clusterok esetében viszonylag magasabb hőmérsékleten azonban nagy valószínűséggel a preferált szerkezet állítható elő. *Conjuncto*-szerkezeteknél – mint ahogy ez 3.1. pontban említésre került – viszont inkább a szintézismódszerből lehet következtetni a várható szerkezetre.

Szelenaboránok szintézise 1977-ig vezethető vissza, de az utóbbi években sikerült újabb clusterok előállítására. A *nido*-7,9 $\text{Se}_2\text{B}_9\text{H}_9$ clustert a $[\text{B}_9\text{H}_{14}]^-$ és poliszelenid reakciójával sikerült jó hozammal előállítani [3.16], szerkezete a Wade-szabály értelmében is egyértelmű: (11-tag $\rightarrow$ 13-epár).

$\text{B}_9\text{H}_{13}(\text{SMe}_2)$ és poliszelenidion reakciójával nyerték a $[\text{B}_8\text{H}_9\text{Se}_2]^-$ -ot, melyből savanyítással szintetizálható az *arachno*-6,9- $\text{B}_8\text{H}_{10}\text{Se}_2$ (10-tag $\rightarrow$ 13-epár) [3.17].

Telluraboránok közül leírták a $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{Te}$ összetételűt, mely WADE nyomán *nido*-szerkezetű. Újabban számos átmetalfém-tartalmú telluraboránt állítottak elő, mint például:

closo-[2-(H_2O)-2- PPh_3 -2,1-PdTe $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{PPh}_3)$][BF_4]. A kation szerkezetét a 3.12. ábra szemlélteti [3.18], és a Wade-szabály értelmében az $\text{M} = \text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{PPh}_3$ 2-elektron-donáló fragmens.

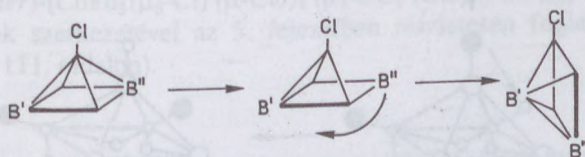


3.12. ábra. Sematikus szerkezete a *closo*-[2-(H_2O)-2- PPh_3 -2,1-PdTe $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{PPh}_3)$][BF_4]-cluster kationjának, ahol $\text{M} = \text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{PPh}_3$

3.3.5. HALOGÉNEK CLUSTEREKBEN

A heteroborán clusterok előállításánál gyakran használatosak halogénidek, így számos cluster tartalmaz halogénatomokat, azonban szinte kivétel nélkül csak a vázépítő fragmensek *exo*-ligandumaként. Elvileg nincs kizárva olyan nagytagszámú, erősen elektronhiányos clusterok képződése, ahol a halogének μ_2 - vagy μ_3 -pozíciójuk révén a cluster vázépítő részének tekinthetők lennének, pl. a H-atomokhoz hasonlóan. Kétségtelen azonban, hogy a halogénatomok nagy vegyértékelektron-száma miatt aligha várható, hogy klasszikus vázépítő elemekként, tehát a cluster tagszámát jellemző módon épüljenek be. Legkevesbé várható ez *closo*-clusterokból, mint prekursorból kiinduló szintéziseknél.

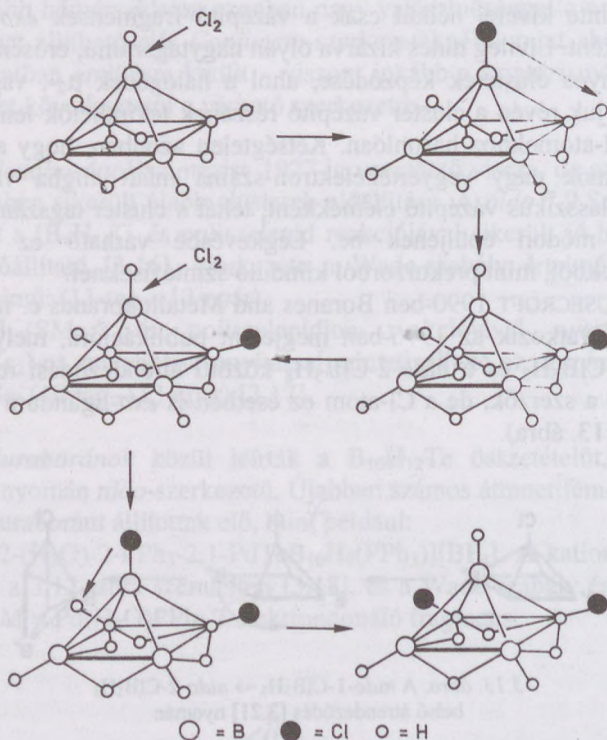
HOUSECROFT 1990-ben Boranes and Metalloboranes c. munkájában hivatkozik az 1976-ban megjelent publikációra, melyben a *nido*-1-ClB₅H₈ és a *nido*-2-ClB₅H₈ közötti átrendeződési reakciót írják le a szerzők, de a Cl-atom ez esetben is *exo*-ligandum [3.19] (lásd 3.13. ábra).



3.13. ábra. A *nido*-1-ClB₅H₈ → *nido*-2-ClB₅H₈
belső átrendeződés [3.21] nyomán

Elméleti szempontból is érdekes kérdés a poliboránok elektrofil halogénezési reakciója. Természetesen az várható, hogy a halogénmolekula támadása olyan pozíciót érjen, ahol a negatív parciális töltés nagyobb. Ez WADE számításai szerint [3.20] a tetragonális piramisos szerkezetben az apikális (axiális) pozíció, így a B₅H₉ klórozása során az apikális pozíciót éri az elektrofil támadás, *exo*-pozíciójú H→Cl csere következik be, ezt követően a termék izomerizációja révén a tetragonális piramis bázis-pozíciójára kerül a

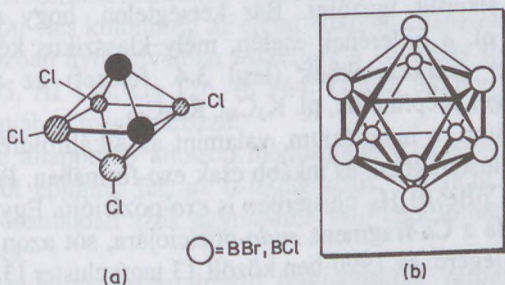
Cl-ligandum (3.14. ábra). A következő halogéntámadás ismét az apikális pozíciót éri, majd újabb izomerizációs lépés következik, mely már többféle bázispozíciót érinthet.



3.14. ábra. Elektrophil halogénezése a nido-pentaborán (9), B_5H_9 , clusternek [3.21] nyomán

Megemlítendő a perhalogénezett elektronhiányos boránclusterok. A 3.15. ábra mutatja a *clos*o-[1,2- $\text{P}_2\text{B}_4\text{Cl}_4$] cluster, valamint a *clos*o-[$\text{B}_{12}\text{Br}_{12}$] $^{2-}$, illetve a *clos*o-[$\text{B}_{12}\text{Br}_9\text{Cl}_3$] $^{2-}$ dianionos clusterok szerkezetét, ahol a halogének exo-pozícióban lévén az exo-H-atomhoz hasonlóan nem vázalkotók és nem közvetlen elektron-

donálók. A perhalogénezett termékekhez halogénfelesleg hatására juthatunk, az apikális pozíciók támadása és az azt követő folyamatos izomerizáció révén [3.21].



3.15. ábra. Perhalogénezett *closo*-(oktaéder)-[1,2-P₂B₄Cl₄] (a), és *closo*-ikosaéderek: [B₁₂Br₁₂]²⁻, [B₁₂Br₉Cl₃]²⁻ (b) szerkezete

Legújabban, 1997. októberében megjelent munkában találkoztunk olyan cluster leírásával, ahol a Cl-atom szerkezetileg μ_3 -pozícióban van, és a Wade-szabály szerint is cluster-építő tag, ez a *closo*-(oktaéder)-[CoPd₃(μ_3 -Cl)(μ -CO)₃(μ_3 -CO)(CO)(PBU₃)₃] [3.21a], melynek szerkezetével az 5. fejezetben részletesen foglalkozunk (lásd a 111. oldalon).

3.3.6. AZ s-MEZŐ ELEMEI BORÁN- ÉS EGYÉB CLUSTEREBEN ÉS MINT HOMOATOMOS CLUSTERKÉPZŐK

Az s-mező elemei közül a H-atom a *closo*-boránokban és karboránokban többnyire *exo*-pozíciójú, míg a nyitott szerkezetekben részben és gyakrabban *endo*-pozíciójú, de a Wade-szabály alkalmazásakor ilyenkor sem számítják a cluster vázépítő tagjai közé (lásd 2. fejezet)

Ami a hidrogént illeti, a hidrogén-molekulaion, H₃⁺ planáris szerkezetű, amint a legkisebb tagszámú *closo*-borán is, az eddig nem szintetizált [B₃H₃]²⁻. Míg azonban az utóbbi entitás a Wade-

szabály értelmé ben formálisan *closo*-borán: 3-tag $\rightarrow$ 4-e-pár, addig a H_3^+ formálisan sem tekinthető clusternek.

Az alkálifémek azon kevés számú elemek közé tartoznak, melyeknél borán vagy karborán clusterváz tagjaként való beépítést még nem sikerült igazolni. Bár kétségtelen, hogy más típusú clusterben, pl. a fullerének esetén, mely klasszikus képviselője a *closo*-cluster szerkezeteknek (lásd 3.4. fejezet) az alkálifémek *endo*-jelleggel beépíthetők, pl. K_3C_{60} , Rb_3C_{60} .

A berillium, a magnézium, valamint az alkáliföldfémek ritkán találhatók clusterekben, és inkább csak *exo*-formában. Például a Be a *nido*- $[\mu-(CpBe)]B_5H_8$ clusterben is *exo*-pozíciójú. Egyelőre egyedülálló példa a Ca-fragmens *endo*-pozíciójára, sőt azon túlmenően vázépítő jellegére: az 1990-ben közölt 13 tagú cluster [3.22], ahol a $(MeCN)_4Ca$ -fragmens kissé asszimmetrikusan zárja le a *nido*- $[7,9-C_2B_{10}H_{12}]$ clustert. Egyértelműen szabályos 13 tagú *closo*-cluster, az analóg Sr-os: *closo*- $[1,1,1-(MeCN)_3, -1,2,4-SrC_2B_{10}H_{12}]$ [3.22].

Kétségtelen, hogy az s-mező elemei – a H-atom kivételével – kevésbé hajlamosak borán- vagy karborán-clusterekben a vázépítő fragmens szerepét betölteni, de – mint láttuk – nem kizárt e lehetőség.

3.4. A p-MEZŐ ELEMI ÁLLAPOTÚ CLUSTEREI, VALAMINT EGYÉB HOMOATOMOS CLUSTEREI

A p-mezőben is ritka tulajdonság elemi állapotban a homoatomos clusterképződés. A periódusos rendszer 14–15 oszlopaiban találhatók a Wade-clusterre jellemző allotrop módosulatok, mint a fullerének, a P_4 , As_4 , Sb_4 , Bi_4 molekulák, az elemi állapotú bór is ikozaéderes elektronhiányos egységekből épül fel.

Sokkal gyakoribb viszont az ismert homoatomos polianionos és az ugyancsak homoatomos polikationos Wade-clusterek száma, melyekkel a 3.4.5., illetve a 3.4.6. fejezetekben találkozunk.

Az ns^2p^1 elektronkonfigurációjú elemeknek – a B kivételével – nincs clusterszerkezetű allotrop módosulata. A B és az oszlop többi eleme közötti éles különbség az elemi állapotú clusterok képződésére vonatkozóan nyilvánvalóan összefügg a kovalens sugár alakulásával (B 85, Al 118, Ga 126, In 144, Tl 148 pm-ben), ami Z_{eff}/r^2 értékét alapján meghatározza.

Az elemi állapotú B allotrop módosulatai ikozaéderes *closo*-B₁₂ egységekből épülnek fel, az α -tetragonális, valamint a β -romboéderes módosulatban azok egymáshoz való kapcsolódás módjában különböznek.

Exo-ligandumot is tartalmazó fragmensként várhatóan képezhetnek az oszlop tagjai homoatomos clustereket. Láttuk az előző fejezetekben, hogy a B esetében az ilyen típusú clusterok képződésére való hajlam rendkívül kifejezett.

Az alumínium esetében *exo*-ligandumot is tartalmazó fragmensekből épülő homoatomos clusterről csak 1991-ben jelent meg ilyen vonatkozású publikáció [3.23].

Al-izobutil-fragmensekből áll az ikozaéderes szerkezetű *closo*-[Al₁₂ⁱBu₁₂] cluster. E csoport fragmensei, a Wade-szabály értelmében vázalkotóként 2-elektrondonáló fragmensek, vagyis a B analóg típusú fragmenseivel egyenlő elektrondonáló-képességgel rendelkeznek. A preferált szerkezet a *capped oktadekaéderes closo*-szerkezet, mely tekinthető pszeudo ikozaédernek.

Oktáéderes szerkezetű a *closo*-[{Ga (μ_3 -S) Bu^t}₆], melyet 1992-ben állítottak elő [3.24].

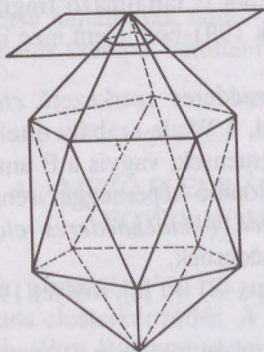
Említésre méltó, hogy 1996-ban megjelent cikkében ROBINSON is leírta, hogy a szóban forgó csoportban joggal lehet elvárni a klasszikus clusterszintézisek sikerét, de a Wade-szabálynak megfelelő, poliéderből származtatható cluster szintézisére irányuló törekvésben nem járt eredménnyel [3.25]. Tl-származék vonatkozásában lásd a Zintl-fázisok szerkezetét a 3.4.5. fejezetben.

Szén, fullerének, karbokationok és anionok

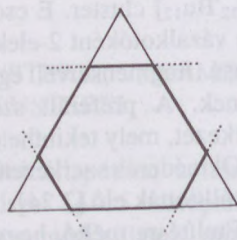
A szénnek közismerten van cluster jellegű allotrop módosulata. A fullerének ebbe a kategóriába esnek. A C_{12} -öt még nem szintetizálták, tömegspektrumban mutatták ki. A Wade-szabály értelmében ikozaéderes szerkezetű. a C_{60} is, mely már kereskedelmi forgalomban is kapható.

Idézet Surján Péter monográfiájából [3.26]:

A klaszter 60 C-atomját oly módon is elhelyezhetjük, hogy az ikozaéder 30 éle mentén két-két szénatomot helyezzük úgy, hogy szimmetrikus arányban osztjuk azokkal az éleket, megtartva ily módon az ikozaéderes alapszimmetriát. Az ikozaéder csúcsait párhuzamos csíkok mentén levágjuk „(3.16. ábra)” ötszögek képződnek „(3.17. ábra).” E csonkolást minden csúcson elvégezve, az ikozaéder háromszögeiből hatszögek képződnek, és így eljutunk az ikozaéderes szimmetriát megtartó C_{60} „fullerénhez” (3.18. ábra)

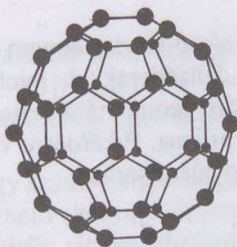


3.16. ábra. Az ikozaéder csonkolása: a csúcsok száma ötszöröződik [3.26]



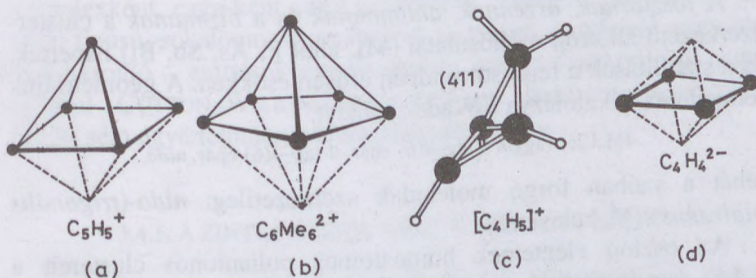
3.17. ábra. Hatszögek képződése az ikozaéderen [3.26]

A buckminsterfullerénnek elnevezett C_{60} elektronhiányos jellege a kémiai tulajdonságaiban is megnyilvánul, hiszen képez alkálifém sókat, illetve kovalens kötésű vegyületekben a negatív parciális kötésű ligandumként szerepel. A fullerének szerkezetéről és a kémiai tulajdonságaiak értelmezéséről bővebben lásd [3.26].



3.18. ábra. A C_{60} szerkezete

A szén a bórhoz hasonlóan *exo*-ligandumot tartalmazó fragmensként tipikus homoatomos clusterépítő, amit K. WADE [1.8] messzemenőn kihangsúlyozott. Értelmezte a *nido*- $[C_5H_5]^+$, a *nido*- $[C_6Me_6]^+$, *nido*- $[C_4H_5]^+$ karbokationok szerkezetét, valamint az *arachno*- $[C_4H_4]^{2-}$ szerkezetét (3.19. ábra).



3.19. ábra. A $C_5H_5^+$ (a), a $C_6Me_6^{2+}$ (b) és a $C_4H_5^+$ (c) karbokationok *nido*-szerkezete, valamint a $C_4H_4^{2-}$ *arachno*-anion (d) szerkezete WADE [1.8] és WILLIAMS nyomán [3.27]

WADE problematikusnak tartotta a kubán és az azzal izomer kuneán, C_8H_8 szerkezetének levezetését, amelyet a 11-tagú okta-dekaéder *hypho*-szerkezeteként értelmezett. Hangsúlyozta, hogy a poliéderekből levezetett szerkezetek adott, mindenesetre a legnagyobb szimmetriájúak, legstabilisabbak, de korántsem zárható ki azonos tagszámú más szimmetriák kialakulása, az alkalmazott szintézis-módtól függően.

Tévedés ne essék, a *closo*-szerkezet nem feltétlenül azonos a háromszögekkel határolt deltaéderekkel, mint ahogy az ún. nyitott szerkezetek lehetnek zárt geometriájú testek, például tetragonális piramis vagy trigonális prizma. E kérdésre visszatérünk az átmene-tifémek clustereinek tárgyalása során.

Germánium, ón, ólom

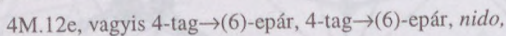
Polianionos homoatomos clustereket, ún. Zintl-ionokat képeznek, pl. *closo*-[Sn₄]²⁻, *nido*-[Ge₉]⁴⁻, *nido*-[Sn₉]⁴⁻, *nido*-[Pb₉]⁴⁻ [3.28].

(A Zintl-fázisok szerkezeti problémakörével a 3.4.5. fejezetben külön foglalkozunk.)

3.4.3. N, P, As, Sb, Bi

A *nitrogén* nem képez homoatomos clustereket.

A *foszfor*nak, *arzén*nek, *antimon*nak és a *bizmut*nak a cluster-szerkezetű allotrop módosulatai (M₄, ahol P, As, Sb, Bi) ismertek, és a stabilitásuk a fenti sorrendben erősen csökken. A geometriájuk tetraéderes, alkalmazva a Wade-szabályt:



tehát a szóban forgó molekulák szerkezetileg: *nido*-(*trigonális bipiramis*)-[M₄] clusterek.

Az oszlop elemeinek homoatomos polianionos clustereit a 3.4.5., és a polikationos clustereit a 3.4.6. fejezetekben találjuk.

3.4.4. A p-MEZŐ ELEMINEK EGYMÁSSAL KÉPEZETT HETEROATOMOS CLUSTEREI

A homoatomos clusterképződésnél gyakoribb jelenség a heteroatomos cluster alakulása. Jó példái ennek a korábban tárgyalt karboránok nagy száma és azoknak a boránoknál nagyobb stabilitása. A p-mező többi eleme is jellemző az egymással történő clusterképződés, bár ez ideig kevesebbet szintetizáltak ilyen típusokból, pedig ezek előállításának nincs elvi akadály. Néhány példa:

Nido-szerkezetét igazolták a következő heteroatomos clustereknek: $[\text{Sn}_{9-x}\text{Pb}_x]^{4-}$ ($x = 0-9$), $[\text{Sn}_{8-x}\text{Pb}_x\text{Tl}]^{5-}$ ($x = 0-8$), $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ [3.28]. E polianionos Zintl-szerkezetek értelmezésére a 3.4.5.-ben részletelesen kitérünk.

Megjegyezzük, hogy számos olyan nagy tagszámú heteroatomos entitás ismert, melyek nem elektronhiányosak, s így nem is várható el azoknál a Wade-szabály alkalmazhatósága, s ebből kifolyólag a szerkezetük sem vezethető le a PSEPT alapján. Egyes cikkekben és könyvekben ezeket kivételes szerkezetű clustereknek tartják [3.6]. Ezzel kapcsolatban az alapp probléma véleményünk szerint az, hogy ezek a Wade-szabály alapján nem tekinthetők clustereknek. Csak néhány ilyen molekula, illetve ion, példaképpen: P_{13}H_5 , P_4O_{10} , $\text{P}_4\text{O}_3\text{S}_6$, Se_4N_4 , Te_8^{2+} , $(\text{Ga}_4\text{Si}_{10})^{8-}$ stb. A hibás felfogás a clusterszerkezet értelmezése szempontjából teljes káoszt eredményez, egyazon többatomos molekulát egyazon publikációban komplexként, cage-ként vagy clusterként emlegetik. Egyébként az ilyen típusú, sokatomos – geometriai testeknek megfelelő vagy ahhoz hasonló – entítások elnevezésében ismert szakkönyvek, mint például COTTON–WILKINSON: *Advanced Inorganic Chemistry* [3.29] sem egyértelműen következtetések.

3.4.5. A ZINTL-FÁZISOK MINT WADE-CLUSTEREK

Az 1931-ben jelentek meg E. ZINTL és társszerzőinek cikkei [3.30], melyben kimutatták, hogy a periódusos rendszer 3–5 oszlopai fémes elemeinek nátriummal képezett ötvözetek szilárd fázisban és folyékony NH_3 -ban *exo*-ligandummentes homoatomos vagy heteroatomos polianionok. E megállapításhoz oly módon jutottak, hogy a nátrium-ólom, és nátrium-ón ötvözeteket folyékony NH_3 -ban oldották, és megállapították, hogy a kikristályosított komplex só, pl. az $4[\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+[\text{Pb}_9]^{4-}$, és az ömlesztett ötvözet Na- és Pb-tartalmának aránya azonos, majd beigazolódott, hogy az X-diffrakciós spektrumuk is megegyezik. Ezen ún. Zintl-ionok a Wade-szabály értelmében tulajdonképpen elelektronhiányos clusterok, amiről maga WADE is megemlékezik [1.8], pl. a $[\text{Pb}_9]^{4-}$.

polianion kapcsán. Tulajdonképpen meglepő, hogy Zintl a hivatkozott munkáiban évekkel a poli(kar)borán-clusterok részletes leírása [3.31] előtt, néhány a későbbiekben tipikusnak ítélt Wade-féle cluster közlésével részben előfutára volt a poli(kar)borán-cluster típusú szerkezeteknek. Új fejleményt jelentett ezen ún. Zintl-ötvözetek tanulmányozása terén az a tapasztalat, hogy az ammónia mellett egyéb nemvizes oldószerekkel – mint pl. az etiléndiaminnal – is sikerült oldatba vinni a polianionos clusterokat [3.28], aminek egyik eredménye az újonnan előállított entitások nagy száma és a Zintl-fázisok kutatásának erőteljes megújulása, elsősorban a CORBETT vezetése mellett folyó rendkívül eredményes kutatások révén.

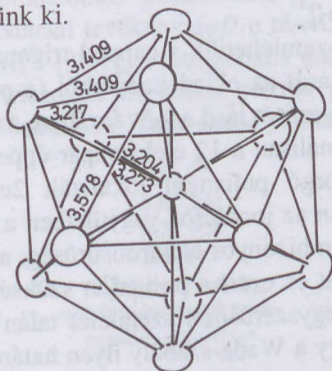
Néhány példa a Wade-szabály alkalmazásáról a polianionos ún. Zintl-fázisokra:

*clos*o-(*tr*icapped *tr*igonális prizma)-[TiSn₈]³⁻ [3.32], *clos*o-(*bi*capped *tet*ragonális antiprizma)-[TiSn₉]³⁻ [3.32], *clos*o-(*tetra*éder)-[Sn₄]²⁻ [3.33], *clos*o-(*tr*igonális bipiramis)-[Pb₅]²⁻ [3.34], *clos*o-(*tr*igonális bipiramis)-[Sn₅]²⁻ [3.34], *clos*o-(*tr*igonális bipiramis)-[Ge₅]²⁻ [3.35]; *nido*-(*bi*capped *tet*ragonális antiprizma)-szerkezetű polianionos Zintl-clusterok: [Pb₉]⁴⁻ [3.36], [Sn₉]⁴⁻ [3.37], [Ge₉]⁴⁻ [3.38], [Sn_{9-x}Pb_x]⁴⁻ (x = 0 – 9), [Sn_{8-x}Pb_xTl]⁵⁻ (x = 0 – 8), [Sn_{9-x}Ge_x]⁴⁻ (x=0–9) [3.32, 3.28], *nido*-(*tr*igonális bipiramis):[Sn₂Bi₂]²⁻ [3.39], *ar*achno-(capped *tr*igonális bipiramis)-[Ti₂Te₂]²⁻ [3.40], *ar*achno-(*okta*éder)-[Sb₄]²⁻ [3.41], *hypho*-(*okta*éder)-[Te₃]²⁻ [3.42].

A szakirodalomban gyakran keresnek magyarázatot arra, hogy izoelektronos és izotagszámú entitásoknak mért lehet különböző szerkezetük. Példaképpen az [Sn₂Bi₂]²⁻ és a [Ti₂Te₂]²⁻ Zintl-polianionok nagyon eltérő szerkezetére kerestek magyarázatot a molekulapálya-elmélet alapján. Pedig közismert, hogy az elektronhiányos Wade-clusterok esetén az izoelektronos jellegből nem következik feltétlenül a clusterok izoszerkezete. E témakörrel – melynek jelentősége a clusterszerkezet és a tulajdonságok értelmezése szempontjából alapvetőnek tekinthető – részletesen foglalkozunk az 5. fejezetben, ahol egyúttal remélhetően érthetővé válik az is, hogy

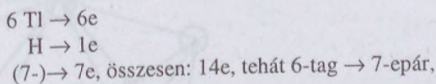
miért célszerű a cluster szerkezetét azon *closo*-típusból származtatni, melyből a nyílt szerkezetek tagszámelvonással vezethetők le.

A poli(kar)boránokkal és az átmenetifémek clusterekkel való analógia abban is megmutatkozik, hogy újabban a Zintl-féle polianionoknál sikerült előállítani a centrált jellegű clustereket is. A 3.20. ábra szemlélteti a *closo*-(centrált ikozaéder)- $[\text{Ti}_{13}]^{11-}$ cluster szerkezetét. Megfigyelhető, hogy a homoatomos ikozaéderben a kötéshosszak számottevően különböznek. E jelenség magyarázatára a 6. fejezetben térünk ki.



3.20. ábra. A *closo*-(centrált ikozaéder)- $[\text{Ti}_{13}]^{11-}$ cluster szerkezete CORBETT nyomán [3.43]

Ugyancsak a Wade-szabállyal függ össze a Zintl-fázisok stabilizálhatósága *endo*-H-nel [3.44], pl. a $[\text{Ti}_6\text{H}]^{7-}$ esetében:



amiből következik a nagystabilitású *closo*-(oktaéder)-szerkezet.

A Wade-clusterek és a Zintl-fázisok teljes analógiájának legújabb bizonyítéka is CORBETT műve [3.42], aki beszámolt az első *hypho*-polianion, a *hypho*-(oktaéder)- $[\text{Te}_3]^{2-}$ szintéziséről és szerkezetéről.

Végül, úgy véljük nem kell különösebb intuíció ahhoz, hogy az 1975-ben megjelent cikk [3.45] szerinti capped trigonális prizma

szerkezetű heptaantimonid(-3)iont, $[\text{Sb}_7]^{3-}$, értelmezzük a Wade-szabály alapján:

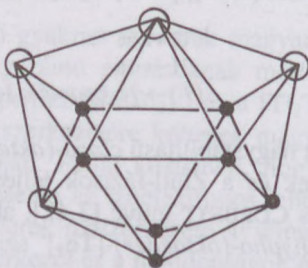
$$7 \text{ Sb} \rightarrow 21\text{e}$$

$$(3-) \rightarrow 3\text{e, összesen: } 24\text{e, tehát } 7\text{-tag} \rightarrow 12\text{-epár,}$$

vagyis a Wade-szabály alapján az elektronhiányos 11-tagú *closo*-szerkezetből, az *oktadekaéderből*, 4 tag elvonásával származtatható nyitott szerkezetnek, a *klado*-szerkezetnek felel meg, tehát: *klado*-(*oktadekaéder*)- $[\text{Sb}_7]^{3-}$.

A 3.21. ábrán szemléltetjük a capped trigonális prizma szerkezetének származtatását az oktadekaéderből (a poliéderek clusterének szerkezetét és elnevezését lásd a 2.3. ábrában, az 54. oldalon). Kétségtelen, hogy formálisan a 12 elektronpár éppen elegendő ahhoz, hogy a szóban forgó polianion lokalizált $2\text{e}-2\text{c}$ -os kötésekkel épüljön fel, azonban az ionrácsos vegyületben a kation és az anion közötti térben is van bizonyos elektronsűrűség, ami csökkenti a váz elektronpopulációját és ezért a polianion szükségszerűen elektronhiányos lesz. E leegyszerűsített szemlélet talán alkalmas annak a magyarázatára, hogy a Wade-szabály ilyen határesetben is használható.

Ugyancsak CORBETT nevéhez fűződik az 1997-ben megjelent munka [3.46], mellyel kísérleti igazolást nyert a clusterkémia tipikus



3.21. ábra. A capped trigonális prizma szerkezetének származtatása az oktadekaéderből. Az üres körök jelölik az elvont clustertagok helyét. A capped pozíció a fluxionális izoméria eredményeképpen változhat

jellemzője, a *conjuncto*-cluster előállításának lehetősége poliionos szerkezetnél, a $[Ca_{16}Sb_{11}]$ összetételű Zintl-fázisban.

3.4.6. POLIKATIONOK MINT WADE-CLUSTEREK

WADE 1976-ban megjelent összefoglalójában [1.8] külön fejezetet szentel a homoatomos polikationos-clustereknek kiemelve CORBETT és munkatársai tevékenységét e téren, akikhez a tetragonális piramisos $[Bi_5]^{3+}$ [3.47], a tetragonális antiprizma szerkezetű $[Bi_8]^{2+}$ [3.46], és tricapped trigonális prizma geometriájú $[Bi_9]^{5+}$ [3.48] felfedezése fűződik. A Wade-szabályt alkalmazva:

$[Bi_5]^{3+}$	$[Bi_8]^{2+}$	$[Bi_9]^{5+}$
5 Bi 15e	8 Bi 24e	9 Bi 27e
(+3) -3e	(+2) -2e	(+5) -5e
Σ 12e	Σ 22e	Σ 22e
5-tag $\rightarrow$ 7-epár	8-tag $\rightarrow$ 11-epár	9-tag $\rightarrow$ 11-epár
trigonális bipiramis	arachno-bicapped tetragonális antiprizma	nido-bicapped tetragonális antiprizma

A 3.22. ábra bemutatja a megfelelő geometriák származtatását a parent *closo*-szerkezetből, tehát a szóban forgó entitások Wade-clusterek.

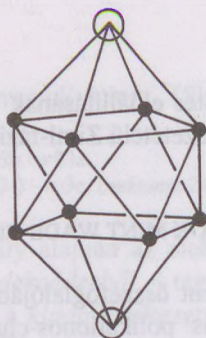
A szelén és a tellur polikationjait az $MCl_4 + AlCl_3$ komponensek ömlesztésével szintetizálták [3.48]. A $[Te_6]^{4+}$ X-diffrakció útján kimutatott szerkezete trigonális prizma. Alkalmazzuk a Wade-szabályt:

$[Te_6]^{4+}$
6 Te 24e
(+4) -4e
Σ 20e
6-tag $\rightarrow$ 10-epár, tehát <i>hypho</i> -monocapped tetragonális antiprizma

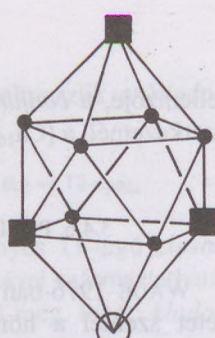
A trigonális prizma, mint geometriai alak a cluster-kémiában csak akkor különleges [3.6], ha nem alkalmazzuk a Wade-szabályt. A 3.23. ábra mutatja, hogy a *monocapped tetragonális antiprizmából* mint parent *closo*-szerkezetből elvonva a 3 clustertagot valóban a trigonális prizma geometriájához jutunk.



(a)

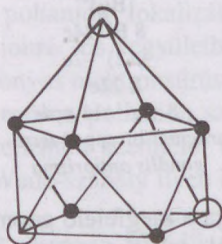


(b)



(c)

3.22. ábra. $[\text{Bi}_5]^{3+}$ szerkezete (a), valamint a $[\text{Bi}_8]^{2+}$ (b), és $[\text{Bi}_9]^{5+}$ (c) származtatása a parent *closo*-szerkezetekből. Az üres körök jelölik az elvont clustertagok helyét, a $[\text{Bi}_9]^{5+}$ (c) tricapped trigonális prizma geometriájában a capped pozíciók jelölése: ■



3.23. ábra. $[\text{Te}_6]^{4+}$ származtatása a *monocapped tetragonális antiprizmából*. Az üres körök jelölik az elvont clustertagok helyét

A $[\text{Te}_n\text{Se}_{4-n}]^{2+}$ homoatomos, ill. heteroatomos polikationos szerkezetek, melyek szerkezetét ^{125}Te F. T. nmr spektrumok kiértékelésével valószínűsítették [3.50] és planárisnak találták a Wade-szabály értelmében is planárisnak ítéltető, mivel a szóban forgó entitások, $[\text{Te}_n\text{Se}_{4-n}]^{2+}$ ($M = \text{Te}, \text{Se}$), esetén:

$$\begin{aligned} 4M & 16e \\ (2+) & -2e \\ \Sigma & 14e \\ 4\text{-tag} & \rightarrow 7\text{-epár} \\ & \text{arachno-oktaéder,} \end{aligned}$$

melyből elvonva a két axiális pozíciójú tagot planáris geometriához jutunk.

A nagy tagszámú polikationok, mint pl. az $[\text{Se}_8]^{2+}$ az $\text{Se}_8(\text{AlCl}_4)_2$ -ben, vagy az $[\text{Se}_{10}]^{2+}$ polikation az $\text{Se}_{10}(\text{AsF}_6)_2$ molekulában, vagy az $\text{Se}_{10}(\text{SbF}_6)_2$, ill. $\text{Se}_{10}(\text{AlCl}_4)_2$ molekulákban – miután nem elektronhiányosak – szerkezetük és tulajdonságaik nem vethetők össze a Wade-clusterekkel, sőt arra nem is tesznek kísérletet [3.51].

3.4.7. AZ OLÁH-FÉLE HIPERKARBON-CLUSTEREK

A teljesség kedvéért feltétlenül megemlítenéd, hogy a nagyobb tagszámú Oláh-féle hiperkoordinált karbokationok a clusterkémia jellegzetes képviselői [3.52]. Tipikus Wade-clusterek például:

nido-(pentagonális bipyramis)- $[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]^{2+}$,
nido-(trigonális bipyramis)- $[(\text{CCH}_3)_2(\text{CH})_3]^+$.

IRODALOM

- [3.1] LIPSCOMB, W. N.: in Boron Hydride Chemistry. (MUETTERTIES, E. L. ed.), p. 39. Academic Press, New York **1975**.
- [3.2] FODORNÉ CSÁNYI P. – SIMÁNDI I.: Szervetlen kémiai nevezéktan. Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest **1997**.
- [3.3] SPENCER, J. T.: Boron Hydrides in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, (Editor-in Chief: KING, R. B.) John Wiley & Sons Ltd., **1994**, Vol. 1, 338.
- [3.4] HOUSECROFT, C. E.: Cluster Molecules of the p-Block Elements in Oxford Chemistry Primers. Oxford. Univerity Press., Vol. 14, **1994**, 19.
- [3.5] Comprehensive Organometallic Chemistry, II. Review of the Literature 1982-1994, Vol 1, Pergamon, **1995**, 258.
- [3.6] HOUSECROFT, C. E.: Cluster Molecules of the p-Block Elements. Oxford Chemistry Primers, **1994**, 22.
- [3.7] MUETTERTIES, E. L. – AFTANDILIAN, V. D.: Inorg. Chem. **1962**, 1, 731.
- [3.8] LITTLE, J. L. – MORAN, J.T. – TODD, L. J.: J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 5495.
- [3.9] HAUBOLD, W. – KELLER, W. – SAWITZKI, G.: Angew. Chem., Int. Ed. Eng. **1988**, 27, 925.
- [3.10] HOSMANE, N. S. – LU, K. J. – COWLEY, A. H. – MARDONES, M. A.: Inorg. Chem. **1991**, 30, 1325.
- [3.11] LITTLE, J. L – PAO, S. S. – SUGATHAN, K. K.: Inorg. Chem. **1974**, 13, 1752;

- HANUSA, T. P. – DE PARISI, N. R. – KESTER, J. G. – ARAFAT, A. – TODD, L. J.: **1987**, 26, 4100.
- [3.12] JASPER, S. A. – ROACH, S. – STIPP, J. N. – HUFFMAN, J. C. – TODD, L. J.: *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3072.
- [3.13] LITTLE, J. L.: *Inorg. Chem.* **1979**, 17, 1598; LITTLE, J. L. – WHITEELL, M. A. – KESTER, J. G. – FOLTING, K. – TODD, L. J.: *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 804.
- [3.14] QUASSAS, A. – FENET, B. – MONGEOT, H. – FRANGE, B.: *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 180, 257.
- [3.15] KANG, S. O. – SNEDDON, L. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3281.
- [3.16] FRIESEN, G. D. – HANUSA, T. P. – TODD, L. J.: *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 103; FRIESEN, G. D. – KUMP, R. L. – TODD, L. J.: *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 105.
- [3.17] DHUNGBHHAILL, O. N. – REED, D. – SPALDING, D. R.: *Polyhedron* **1993**, 12, 1977.
- [3.18] SHEEHAN, J. P. – SPALDING, T. R. – FERGUSON, G. – GALLAGHER, J. F. – KAITNAR, B. – KENNEDY, J. D.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 35.
- [3.19] HAUSECROFT, C. E.: *Boranes and Metalloboranes*. Wiley, New York **1990**; RUDOLPH, R.W.: *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 4461/*Enz. Vol. 1*, 355–356 old, a 17. ábrával/
- [3.20] WADE, K.: *Electron Distribution in Boranes and Carborans*. In *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Edited by OLAH, G. A., WADE, K., WILLIAMS, R. E.) John Wiley & Sons, **1991**, 95.
- [3.21] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol.1. John Wiley & Sons Ltd., Chichester **1994**, 355.
- [3.21a] VILAR, R. – LAWRENCE, S. E. – MENZER, ST. – MINGOS, D. M. P. – WILLIAMS, D. J.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3035.
- [3.22] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, II, Vol. 1., Pergamon, **1995**, 116.
- [3.23] HILLER, W. – KLINKHAMMER, K. W. – UHL, W. – WAGNER, J.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 179.
- [3.24] POWER, M. B. – ZILLER, J. W. – BARRON, A. R.: *Organometallics* **1992**, 11, 2783.
- [3.25] ROBINSON, H. G. – *Main Group Chemistry News*, Vol. 4, No. 1, **1966**, 4.
- [3.26] SURJÁN P.: A fullerének elektronszerkezete. A kémia újabb eredményei, **81.** kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest (szerk.: CSÁKVÁRI B.), **1996**, 141–243.
- [3.27] WILLIAMS, R. E. – PRAKASH, G. K. S. – FIELD, L. D. – OLAH, G. A.: *Advances in Boron and the Boranes*. W. C. H. New York, **1988**, Chap. 9.
- [3.28] WILSON, W. L. – RUDOLPH, L. W. – LOHR, L. L. – TAYLOR, L. C. – PYYKKÖ, P.: *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1535.
- [3.29] COTTON, F. A. – WILKINSON, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*. Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, **1988**.
- [3.30] ZINTL, E. – GOUBEAUX, J. – DULLENKOPF, J.: *Z. physikal. Chem. Abt. A.* **1931**, Bd. 154, Heft 1/2, p. 1.;

- ZINTL, E. – HARDER, A.: *Z. physikal. Chem. Abt. A.*, **1931**, *Bd. 154, Heft 1/2*, p. 47.
- [3.31] STOCK, A.: *Hydrides of Boron and Silicon*. Cornell University Press, Ithaca, New York **1933**; LIPSCOMB, W. N.: *Boron Hydride*. Benjamin, New York **1963**.
- [3.32] RUDOLPH, L. W. – WILSON, W. L. – TAYLOR, L. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480.
- [3.33] CRITCHLOW, S. C. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770.
- [3.34] EDWARDS, P. A. – CORBETT, J. A.: *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903.
- [3.35] CAMBELL, J. – SCHROBILGEN, G. J.: *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078.
- [3.36] CAMBELL, J. – DIXON, D. A. – MERCIER, H. P. A. – SCHROBILGEN, G. J.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798.
- [3.37] CORBETT, J. D. – EDWARDS, P. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.
- [3.38] BELIN, C. H. E. – CORBETT, J. D. – CISAR, A. : *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163.
- [3.39] CRITCHLOW, S. C. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286.
- [3.40] BURNS, R. C. – CORBETT, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804.
- [3.41] CRITCHLOW, S. C. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770.
- [3.42] CISAR, A. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1997**, *Vol. 16, No.3*, 632.
- [3.43] DONG, ZH. – CH. – CORBETT, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447.
- [3.44] DONG, ZH. – CH. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5709.
- [3.45] CORBETT, J. D. – ADOLPHSON, D. G. – MERRYMEN, D. J. – EDWARDS, P. A. – ARMATIS, F. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267.
- [3.46] LEON-ESCAMILLA, E. A. – HURNG, W. – M. – PETERSON, E. S. – Corbett, J. A.: *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 303.
- [3.47] CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198.
- [3.48] HERSHAFT, A. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979.
- [3.49] PRINCE, D. J. – CORBETT, J. D. – GARBISCH, B.: *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2731; COUCH, T.W. – LOKKEN, D. A. — CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357.
- [3.50] LASSIGNE, C. R. – WELLS, E. J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 956; SCHROBILGEN, G. J. – BURNS, R.C. – GRANGER, P.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 957.
- [3.51] MCMULLAN, R. C. – PRINCE, D. J. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1749; BURNS, R. C. – CHAN, W. – L. – GILLESPIE, R. J. – LUK, W. – Ch. – SAWYER, J. F. – SLIM, D. R.: *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 432.

4. ÁTMENETIFÉMEK MINT CLUSTERÉPÍTŐ EGYSÉGEK POLIBORÁN- ÉS POLIKARBORÁN- CLUSTEREKBE

KENNETH WADE többször kiemelt klaszikus közleményében [1.8] az 1970-es évek ismeretanyagára építve alkotta meg az elektronhiányos clusterok elméletét, a Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory-t, rövidített elnevezéssel a PSEPT-t, melynek alkalmazásával kialakított szabályok Wade-szabály, Wade's Rules elnevezéssel terjedtek el a sztereokémiai szakirodalomban (lásd Encyclopedia of Inorganic Chemistry [1.11]).

Az utóbbi időben a clusterszintézis oly mértékben kifejlődött, hogy az feltétlenül indokoltta tette a Wade-szabályok alkalmazhatóságának újra történő felmérését a vonatkozó szakirodalom feldolgozásával az 1997. végéig, a kézirat lezárásáig, terjedő időszakban.

4.1. A WADE-SZABÁLYOK ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA HETEROATOMOS POLIBORÁN- ÉS POLIKARBORÁN- CLUSTEREKRE

A rendkívül nagyvolumenű szakirodalmi adatbázisra való tekintettel kénytelenek vagyunk a tárgyalásmódot leszűkíteni, tekintettel arra, hogy célul tűztük ki a poliborán- és a polikarborán-clusterok körében az átmenetifémek teljes spektrumának clusterépítő fragmensként való beépíthetőségének vizsgálatát, egyúttal súlyt helyezve a különböző új típusú cluster-szerkezetek bemutatására. E kísérlet jelentőségét az a körülmény növeli, hogy WADE az elmélete megalkotásának idején az $(n-1)d^{1-3}ns^2$, valamint az $(n-1)d^{9-10}ns^2$ elektron-konfigurációjú elemek vonatkozásában nem volt kísérleti tapasztalat azok beépíthetőségére poli(kar)borán-clusterokba. Az alábbi kimutatásban ezen új vegyülettípusokat * -al jelöltük, és azok

esetében a vázelektronpopuláció számítására visszatérünk. A ki-mutatásban az IUPAC által ajánlott periódusos rendszer szerinti csoportszámozást alkalmaztuk, valamint a vegyértékhéj-elektron-konfigurációt tüntettük fel.

3. csoport, $(n-1)d^1ns^2$

closo-(ikozaéder)-[3,1,2-Cp(H)Sc(C₂B₉H₁₁)]₂²⁻ * [4.1]

closo-(spiked ikozaéder)-[3-(μ₅-C₅Me₅)-3-CH(SiMe₃)₂-3-Sc-1,2-C₂B₉H₁₁]
* [4.2]

4. csoport, $(n-1)d^2ns^2$

closo-(ikozaéder)-[3,1,2-(CpZr(C₂B₉H₁₁)₂(μ-CH₂))] * [4.3]

closo-(ikozaéder)-[CpHf(C₂B₉H₁₁)₂(μ-CH₂))] * [4.3]

5. csoport, $(n-1)d^3ns^2$

closo-(pentag. bipyramis)-[(η⁸-C₈H₈)V{C₂H₅)}₂C₂B₄H₄}] * [4.4]

closo-(ikozaéder)-[3,1,2-(MeC₅H₄)Cl₂Ta(C₂B₉H₁₁)] * [4.5]

arachno-(pentag. bipyramis)-[Cp₂NbB₄H₉]] * [4.6]

6. csoport, $(n-1)d^4ns^2$

closo-(ikozaéder)-[2,3,1,7-Cp₂Cr₂(C₂B₈H₁₀)] [4.7]

arachno-(pentag. bipyramis)-[Cr(CO)₄(B₂H₄-2PMe₃)] [4.8]

arachno-(pentag. bipyramis)-[Cp₂MoH(η-B₂H₅)] [4.9]

arachno-(oktaéder)-[WH₃(PMe)₃B₃H₈]] [4.10]

7. csoport, $(n-1)d^5ns^2$

closo-(ikozaéder)-[3,1,2-(CO)₃Mn(C₂B₉H₁₀-9-SMe₂)] [4.11]

closo-(ikozaéder)-[3,1,2-(CO)₃Re(C₂B₉H₁₀-9-SMe₂)] [4.11]

nido-(pentag. bipyramis)-[2,2,2-(CO)₃-2-MnB₅H₁₀]] [4.12]

nido-(pentag. bipyramis)-[2,2,2-(CO)₃-2-ReB₅H₁₀]] [4.12]

8. csoport, $(n-1)d^6ns^2$

nido-(oktadekaéder)-[{Fe(CO)₃ }₂(CH)₄(BET)₄] [4.13]

nido-(trig. bipyramis)-[1,1,2,2-(CO)₄-1-2-(PPH₃)₂-1,2-FeIrB₂H₅]] [4.14]

closo-(capped ikozaéder)-[(PPH₃)₂ClRuB₁₂H₁₁(NET₃)] [4.15]

nido-(oktaéder)-[(OsB₄H₈)(CO)(PPH₃)₂]] [4.16]

9. csoport, $(n-1)d^7ns^2$

nido-(oktaéder)-[1-CpCoB₄H₈]] [4.17]

closo-(oktaéder)-[(CpCo)₃(CO)B₃H₃]] [4.18]

conjuncto-{kobalt-bi-(*closo-ikozaéder*)}-[Co^{II}(C₂B₉H₁₁)₂]²⁻ [4.19]

nido-(trig. bipyramis)-[Co₂(CO)₆B₂H₄]] [4.20]

closo-(bicapped tetrag. antiprizma)-[1-Et-6,7-(η^5 -C₅Me₅)₂-6,7,1-Rh₂NB₇H₇] [4.21]

closo-(ikozaéder)-[3,3-(PPh₂Me)₂-3,1,2-RhC₂B₉H₁₁] [4.22]

closo-(ikozaéder)-[2,2-(PPh₃)₂-2-H-8-(C₆H₅)-2,1,8-IrC₂B₉H₁₀] [4.23]

nido-(pentag.bipiramis)-[(IrB₅H₈)(CO)(PPh₃)₂] [4.16]

10. csoport, (n-1)d⁸ns²

closo-(ikozaéder)-[(η^5 -C₅H₅)-1,7-NiCB₁₀H₁₁(CHSiMe₃)] [4.24]

closo-(pentag.bipiramis)-[CpNiB₆H₆]⁻ [4.25]

closo-(ikozaéder)-[3-(PMe₃)₂-3,1,2-Pd(C₂B₉H₁₁)] [4.26]

closo-(ikozaéder)-[1,1-(PMe₂Ph)₂-2,4-Ph₂-1,2,4-PtC₂B₉H₉)] [4.27]

closo-(ikozaéder)-[PtH(PET₃)₂(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)] [4.28]

closo-(ikozaéder)-[2,2-(PMe₂Ph)₂-2,1-PtSB₁₀H₁₀] [4.29]

closo-(ikozaéder)-[3,3-(PEt₃)₂-3,1,2-PtAs₂B₉H₉] [4.29]

11. csoport, (n-1)d⁹⁻¹⁰ns¹⁻²

closo-(bi-capped oktaéder)-[Cu₂(μ -bis- η^3 -B₆H₆)(PPh₃)₂]⁺ [4.30]

closo-(spiked ikozaéder)-[CuPt(PET₃)₂(PPh₃)(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)]⁺ [4.28]

closo-(spiked ikozaéder)-[Ag(CB₁₁H₁₂)(η^1 -C₆H₆)]⁺ [4.31]

nido-(spiked ikozaéder)-[[7,8-(C₂B₉H₁₁)-10-AuPPh₃]⁻ [4.32]

closo-(tetraéder)-[Au₄{(PPh₂)₂C₂B₉H₁₀}(AsPh₃)]⁺ [4.33]

nido-(edge-bridged ikozaéder)-[(PPh₃)Au(7,9-Me₂C₂B₁₀H₁₀)]⁻ [4.34]

closo-(bi-capped oktaéder)-[Au₂(μ -bis- η^3 -B₆H₆)(PPh₃)₂]⁺ [4.30]

closo-(spiked ikozaéder)-[AuPt(PET₂)(PPh₃)(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)]⁺ [4.28]

12. csoport, (n-1)d¹⁰ns²

closo-(oktadekaéder)-[ZnB₁₀H₁₂]²⁻ [4.35]

closo-(ikozaéder)-[10,7,8-(PPh₃)Hg(Ph₂C₂B₉H₉)]⁺ [4.36]

closo-(spiked ikozaéder)-[PtHg(Ph)(PET₃)₂(η^5 -7-CB₁₀H₁₁)]⁺ [4.28]

Lantanoidák, (n-2)f¹⁻¹⁴

conjuncto-{gadolinium-bi-(closo-ikozaéder)}⁻-[3,1,2,-Gd(C₂B₉H₁₁)₂]⁻ [4.37]

Aktinoidák, (n-2)f^x

closo-commo-[U(η^5 -C₂B₉H₁₁)₂Br₂]²⁻ [4.38]

A fenti kimutatás adataiból megállapítható, hogy a poli(kar)-borán-clusterek vázépítő fragmenseiként, tagjaiként beépíthetők a d-mező összes elemei is. A clusterek ezzen rendkívüli tulajdonsága azok elektronhiányos jellegével függ össze, amelynek következménye, hogy a cluster vázát három(több)centrumú kötések alkotják és

ebből kifolyólag ezen poli(kar)borán clusterek valóságos elektron-pufferként viselkednek. Kiindulva a *closo*-cluster típusú rendszerekből, amennyiben közvetlen elektrokémiai elektronaddícióval, vagy a BH-fragmensnél nagyobb elektron-donálóképességű fragmens vázalkotóként való beépülése révén n -tag $\rightarrow (n > 1)$ -epáros rendszer alakul ki, akkor – amint az előző fejezetekben láttuk – a szerkezet nyitottá válik, az $(n > 1)$ -epár értékétől függően *nido*-, *arachno*-, *hypho*-, *klado*-szerkezet alakul ki, mely szerkezetek le származtathatók a megfelelő *closo*-clusterből 1, 2, 3, vagy 4 fragmens elvonásával. Ha viszont kis elektronszámú d-mezőbeli elemek beépítésére kerül sor, úgy ezen átmenetifém-fragmensek, M-units, $(n-1)d^{10}ns^2$ -es elektronkonfigurációja eléréséhez szükséges elektronszám a nagyobb elektronszámú nyitott (*nido*-, *arachno*-, *hypho*-, *klado*-szerkezetek) clustervázának elektron-populációja révén elégíthető ki, miáltal általában *closo* vagy *capped* (illetve *spiked* vagy *edge-bridged* típusú) szerkezetek alakulnak ki, amelyeket gyakran az n -tag $\rightarrow (n < 1)$ -epár vázelektron-populáció jellemz. *Capped*-típusú szerkezetek azonban – amint arra WADE alpművében [1.8] már rámutatott – nyitott szerkezetekben is kialakulhatnak, így arra a Wade-szabály alkalmazása során feltétlenül tekintettel kell lennünk.

Tájékoztató és könnyebb áttekintés céljából az alábbiakban összefoglaljuk a váz-elektron-populáció, a cluster tagszáma és a capping-szabály, *capping rule*, közötti kapcsolatot.

A **Wade-szabály** értelmében a cluster alapszerkezetét a cluster-építő tagok és a váz elektronpopulációjának viszonya határozza meg. Ha a cluster tagszáma n , akkor a szerkezet az alábbiak szerint alakul:

- n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár $\rightarrow$ **closo**-szerkezet
- n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár $\rightarrow$ **nido**-szerkezet, mely a *closo*-szerk.-ből egy tag elvonásával,
- n -tag $\rightarrow (n+3)$ -epár $\rightarrow$ **arachno**-szerkezet, mely a *closo*-szerk.-ből két tag elvonásával,
- n -tag $\rightarrow (n+4)$ -epár $\rightarrow$ **hypho**-szerkezet, mely a *closo*-szerk.-ből három tag elvonásával,
- n -tag $\rightarrow (n+5)$ -epár $\rightarrow$ **klado**-szerkezet, mely a *closo*-szerk.-ből négy tag elvonásával szerkeszthető meg

A Wade-szabály szerinti capping rule:

closo-szerkezetek esetén:

n -tag $\rightarrow (n)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+1-1)$ -epár, *closo mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+1-2)$ -epár, *closo bi-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+1-3)$ -epár, *closo tri-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-3)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+1-4)$ -epár, *closo tetra-capped* szerkezet

nido-szerkezetek esetén:

n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-1)$ -epár, *nido mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-2)$ -epár, *nido bi-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-3)$ -epár, *nido tri-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-4)$ -epár, *nido tetra-capped* szerkezet

arachno-szerkezetek esetén:

n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-1)$ -epár, *arachno mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-2)$ -epár, *arachno bi-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-3)$ -epár, *arachno tri-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-4)$ -epár, *arachno tetra-capped* szerkezet

hypho-szerkezetek esetén:

n -tag $\rightarrow (n+3)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-1)$ -epár, *hypho mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-2)$ -epár, *hypho bi-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-3)$ -epár, *hypho tri-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-4)$ -epár, *hypho tetra-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n-1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-5)$ -epár, *hypho penta-capped* szerkezet

klado-szerkezetek esetén:

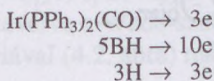
n -tag $\rightarrow (n+4)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+5-1)$ -epár, *klado mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+5-5)$ -epár, *klado penta-capped* szerkezet^a

Látható, hogy azonos n -tagszám és $(n+x)$ -váz-epár viszony mellett többféle szerkezet lehet preferált, például:

n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár $\rightarrow$ *closo*-szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-1)$ -epár, *nido mono-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-2)$ -epár, *arachno bi-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-3)$ -epár, *hypho tri-capped* szerkezet
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+5-4)$ -epár, *klado tetra-capped* szerkezet

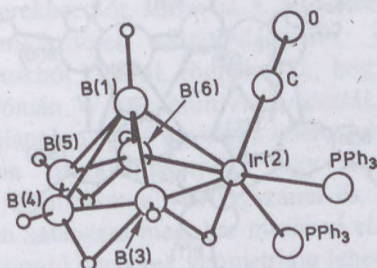
^a Tekintettel az egyelőre ritkább alkalmazási lehetőségekre nem részleteztük a lehetséges eseteket.

Hogyan foglalhatunk tehát állást egy konkrét cluster esetében?
 Vegyük példaképpen az $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ összetételű clus-
 tert:



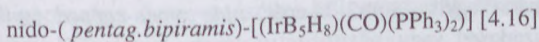
Σ 16e, vagyis

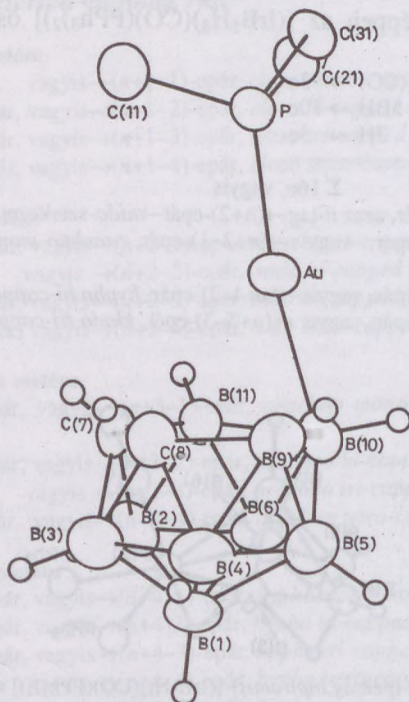
6-tag $\rightarrow$ 8-e-pár, azaz n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár $\rightarrow$ *nido*-szerkezet, vagy
 n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+3-1)$ -epár, *arachno mono-capped* szerke-
 zet, vagy
 n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+4-2)$ -epár, *hypho bi-capped* szerkezet vagy
 n -tag $\rightarrow (n+2)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+5-3)$ -epár, *klado tri-capped* szerkezet.



4.1. ábra. A *nido*-(*pentag.bipiramis*)- $[(\text{IrB}_5\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ szerkezete BOULD
 nyomán [4.16]

A következő lépés a konkrét szerkezettel való összevetés, ami-
 ből kitűnik, hogy a lehetséges preferált szerkezetek között nem a
 geometriai szempontból nehezen származtatható *arachno-mono-*
capped tetragonális antiprizma szerkezetről van szó, hanem a *nido-*
*pentagonális bipiramis*ról (lásd 4.1. ábra), tekintve, hogy a hexago-
 nális bipiramisból, vagy a tricapped trigonális antiprizmából ugyan-
 csak nehezen képzelhető el a pentagonális piramisos geometria
 származtatása. Tehát:





4.2. ábra. nido-(spiked ikozaéder)-[7,8-(C₂B₉H₁₁)-10-AuPPh₃]⁻ szerkezete
HAMILTON nyomán [4.32]

Vegyünk egy további példát: [7,8-(C₂B₉H₁₁)-10-AuPPh₃]⁻ [4.32]:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Au(PPh}_3\text{)} & \rightarrow & 1e \\
 2 \text{ CH} & \rightarrow & 6e \\
 9 \text{ BH} & \rightarrow & 18e \\
 (-) & \rightarrow & 1e \\
 \hline
 \end{array}$$

Σ 26e, vagyis

12-tag $\rightarrow$ 13-vázepár, tehát n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár $\rightarrow$ *closo*-szerkezet, vagy
 n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow (n+2-1)$ -epár, *nido mono-capped (spiked, edge-bridged)* szerkezet, vagy

n -tag $\rightarrow(n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow(n+3-2)$ -epár, *arachno bi-capped* szerkezet, vagy

n -tag $\rightarrow(n+1)$ -epár, vagyis $\rightarrow(n+4-3)$ -epár, *hypho tri-capped* szerkezet.

Összevetve a Wade-szabály alapján kapott eredményt, a konkrét geometriával (4.2. ábra) megállapítható, hogy a cluster szerkezet:

nido-(spiked ikozaéder)-[7,8-(C₂B₉H₁₁)-10-AuPPh₃]⁻ [4.32].

A 4.1. fejezet összes példái esetében a meghatározott geometria értelmezhető a Wade-szabály alapján. Megjegyezzük, hogy a poli(kar)boránvázba beépítve az átmenetifém-fragmenseket többnyire *closo*-clustereket szintetizáltak, de az újabb eredmények ismeretében megerősíthető, hogy KENNETH WADE hallatlan intuíciójának megfelelően az összes elemek beépíthetők a Wade-típusú elektronhiányos clusterekbe. Sőt, amint az 5. fejezetben tárgyalásra kerülő átmenetifém-clusterek vázpopulációjára, szerkezetére vonatkozó vizsgálatokból kiderül, rögzíthetjük, hogy LIPSCOMB kezdeményezése nyomán WADE intuitív munkásságával kialakult az elméleti kémiai alapokra épülő egységes sztereokémiai szemlélet.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy az elektronhiányos Wade-clusterek jellemzését a váz tagszáma és az elektronpopulációja együttesen határozza meg, bár merőben ellenkező elektron-szerkezetű, kötéstípusú clusterek geometriája lehet hasonló. Következésképpen a kísérletileg meghatározott geometria önmagában nem alkalmas a clusterszerkezet leírására, mivel pl. a *closo-tetraéder* vagy a *nido-trigonális-bipiramis*, vagy az *arachno-oktaéder* heteroatomos fragmensek esetén egyaránt torzult tetraéder, de a cluster tulajdonságait a molekulaszerkezet és az entitás elektron-szerkezete összevetésével egyértelműen eldönthető.

Hasonló módon egy heteroatomos háromtagú cluster lehet *nido-tetraéder*, *arachno-trigonális-bipiramis* vagy *hypho-oktaéder* eltérő kötéstípusokkal és ebből kifolyólag eltérő kémiai tulajdonságokkal.

A fenti megállapítások nem csökkentik a kísérleti úton meghatározott, vagy valószínűsített szerkezetek fontosságát, sőt kimelendő, hogy a Wade-szabály alkalmazásával és a kísérleti úton meghatározott geometria összevetésével jellemezhetők csak egyértelműen az elektronhiányos clusterek tulajdonságai.

4.1.1. A WADE-CLUSTER DEFINÍCIÓJÁRÓL

Sajnos a szakirodalomban a cluster definíciója korántsem egyértelmű, és ez számos félreértésre nyújt lehetőséget. A fizikusok clusternek tekintenek minden kondenzált fázisú poliatomos rendszert, és az azok szimulációjával foglalkozó kémikusok általában clusternek tekintenek minden aggregátumot, függetlenül az azokat összetartó kötéstípusoktól. Az elektronhiányos clusterok elméleti kérdéseivel foglalkozó szakemberek egy része ugyancsak vitatható definíció alapján áll. Példaképpen S. M. OWEN *Electron Counting in Clusters: A view of the Concepts* c. összefoglaló munkájában [4.40] az alábbi definíciót használja, amelyet a pontosság céljából idézünk:

For the purpose of this article a „cluster” is defined as a compound containing at least three metal atoms and at least two formal metal-metal bonds. A „formal metal-metal bond” refers to a line drawn between two metal atoms in the structure. As will be seen below this need not imply anything about the bonding in the system.

OWEN tehát, az elektronhiányos jelleget nem zárja ki a definíció során, de nem tartja a cluster jellemzőjének. Igaz, hogy e definíciót az átmenetifémek clustereire alkalmazza, de ugyanakkor e definícióval érthetetlen módon válaszfalat emel az átmenetifémek clusterei és a klasszikus clusterok, a poli(kar)boránok közé, sőt kizárja az átmenetifém-clusterok köréből az átmenetifémeket tartalmazó poli(kar)borán clusterok jelentős részét is, kivéve azon eseteket, amikor az átmenetifémek a clusterben orto-pozícióban vannak, vagyis fém-fém kötés is van az entitásban. E felesleges válaszfal emelése legfeljebb az egységes sztereokémiai elmélet tagadásához vezet, s emellett viszont gyakorlatilag nem nyújt előnyöket, hiszen a Wade-szabály értelmében az átmenetifém-clusterok szerkezete és kötéstípusai általában kifogástalanul értelmezhetők (lásd 5. fejezet). A cluster fogalmának tisztázatlansága számos furcsasághoz vezet, példaképpen gyakran egyazon folyóiratban ugyanazon entitás hol cluster, hol cage, vagy komplex, anélkül, hogy erről az olvasó bármilyen indokolást kapna. Talán segítene a helyzeten, ha az elekt-

ronhiányos, többcentrumú kötésű clusterek megkülönböztetésére az egyéb többatomos egységektől az előzőeket Wade-clustereknek neveznék a cluster-kémiával foglalkozók. Ehhez persze nemzetközi összefogásra lenne szükség.

4.1. táblázat

A Wade-szabály alkalmazása az átmenetifém-fragmenseket tartalmazó borán- és karborán-clusterekre

Átmenetifém-cluster-egységek hozzájárulása a borán- és karborán-clusterek vázának elektronpopulációjához ($v+x-12$) e, ahol v = átmenetifém (M) vegyértékelektronjainak száma, x = az exoligandum hozzájárulás, 12 az $M(n-1)d^{10}$ -es elektronkonfigurációja és a terminális kötés 2 elektronja

Átmenetifém			Fragment σ -donor L-mal	M-L, ahol L σ -donor, π -akceptor Ligandum* (CO, PR ₃ , és analógok)				Fragmentek π -donor L-mal (Cp, C ₈ H ₈)	
	M		(H, R, Cl,)	M(CO)	M(CO) ₂	M(CO) ₃	M(CO) ₄		
Sc	Y	La	[-8]	[-7]	[-5]	[-3]	[-1]	[-4]	[0]
Ti	Zr	Hf	[-7]	[-6]	[-4]	[-2]	[0]	[-3]	[1]
V	Nb	Ta	[-6]	[-5]	[-3]	[-1]	[1]	[-2]	[2]
Cr	Mo	W	[-5]	[-4]	-2	0	2	-1	[3]
Mn	Tc	Re	[-4]	[-3]	-1	1	3	0	[4]
Fe	Ru	Os	[-3]	[-2]	0	2	4	1	[5]
Co	Rh	Ir	[-2]	[-1]	1	3	5	2	[6]
Ni	Pd	Pt	[-1]	[0]	2	4	6	3	[7]
Cu	Ag	Au	[0]	[1]	[3]	[5]	[7]	[4]	[8]
Zn	Cd	Hg	[1]	[2]	[4]	[6]	[8]	[5]	[9]

*A donálóképesség szempontjából az L σ -donor jellege van számításba véve, mivel a π -akceptor jellegből eredő töltésvisszadonálás nem ítéltető meg egyértelműen. Ennek következménye, hogy az ilyen, röviden π -acceptornak nevezett ligandumok a Wade-szabály szerint számított adatoknál nagyobb mértékű elektronhiányt okoznak a clusterekben, ami magyarázza ezen típusú átmenetifém-clusterek kiemelkedő stabilitását.

4.2. A PSEPT ALAPJÁN LEVEZETETT WADE-SZABÁLYOK ÁLTALÁNOS ÉRVÉNYÉNEK VIZSGÁLATÁRÓL

A 2.3. táblázat, mely WADE klasszikus munkájában [1.8] jelent meg, és a 66. oldalon eredeti formájában található táblázat – a Table III – kiegészítése a d-mezőbeli elemek teljes spektrumára vonatkozó adatokkal volt a vizsgálataink fő célja. Előrebocsátjuk, hogy e bővített 4.1. táblázat adatai nemcsak a poli(kar)borán-clusterek hanem a tipikus átmenetifém-clusterek körére is érvényesek, amint arra az 5. fejezetben kitérünk. Az eredeti táblázattal [1.8] való összehasonlítás lehetőségét nyújtják azon adatok, melyek **fett**-betűtípussal vannak feltüntetve a 4.1. táblázatban.

4.2. táblázat

A Wade-szabály alkalmazása a főcsoportbeli elemeket (s-, p-mező elemei) fragmensként tartalmazó borán- és karborán-clusterekre.

A cluster-egységek hozzájárulása a borán- és karborán-clusterek vázának elektronpopulációjához

$(v+x-2)e$, ahol v = a cluster-alkotó endo-elem (E) vegyértékelektronjainak száma,

x = az exoligandum hozzájárulása, 2 = a terminális kötés 2 elektronja

v^a	Főcsoportbeli elemek (E)					Tipikus cluster-egységek ^b		
						E	EH, EX	EH ₂ , EL
						($x = 0$)	($x = 1$)	($x = 2$)
1	Li	Na				[-1]	0	1
2	Be	Mg				0	1	2
3	B	Al	Ga	In	Tl	1	2	3
4	C	Si	Ge	Sn	Pb	2	3	4
5	N	P	As	Sb	Bi	3	4	5
6	O	S	Se	Te		4	5	[6]

^a v = a főcsoportbeli elemek vegyérték-elektronjainak száma

^b x = a ligandumoktól származó elektronok;

X = 1-elektront donáló ligandum,

L = 2-elektront donáló ligandum

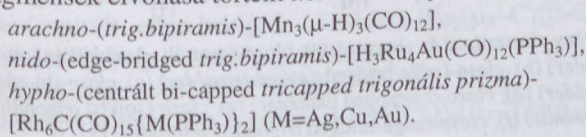
- [4.1] BAZAN, G. C. – SCHAEFER, W. P. – BERCAW, J. E.: *Organometallics* **1993**, 12, 2126.
- [4.2] HOUSCROFT, C. E.: *Coordination Chemistry Reviews*, 6. Scandium **142**, **1995**, 147.
- [4.3] CROWDER, D. J. – BAENZIGER, N. C. – JORDAN, R. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1455.
- [4.4] SWESHER, R. G. – SINN, E. – BREWR, G. A. – GRIMES, R. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2079.
- [4.5] UHRHAMMER, R. – CROWTHER, D. J. – OLSON, J. D. – SWENSON, D. C. – JORDAN, R. F.: *Organometallics* **1992**, 11, 3098.
- [4.6] GREBENIK, P. D. – LEACH, J. B. – POUNDS, J. M. – GREEN, M. L. H. – MOUNTFORD, P.: *J. Organomet. Chem.* **382**, **1990**, C1.
- [4.7] BARKER, G. K. – GODFREY, N. R. – GREEN, M. – PARGE, H. E. – STONE, G. A. – WELCH, A. J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 277.
- [4.8] SHIMOI, M. – KATOH, K. – OGINO, H.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 811.
- [4.9] GREBENIK, P. D. – GREEN, M. L. H. – KELLND, M. A. – LEACH, J. B. – MOUNTFORD, Ph. – STRINGER, G. – WALKER, N. M. – WONG, L.: *J. Chem. Soc. Commun.* **1988**, 799.
- [4.10] GREBENIK, P. D. – LEACH, J. B. – GREEN, L. H. – WALKER, N. M.: *J. Organomet. Chem.* **345**, **1988**, C31.
- [4.11] ZAKHARKIN, L. I. – OL'SHEVSKAYA, V. A. – POROSHINA, T. Yu.: *Metaloorg. Khim.* **1989**, 2, 363.
- [4.12] COONS, D. E. – GAINES, D. F.: *Inorg. Chem.* **24**, **1985**, 3774.
- [4.13] WRACKMEYER, B. – SCHANZ, H.-J. – MILIUS, W.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, No. 10, 1117.
- [4.14] BOULD, J. – RATH, N. P. – BARTON, L.: *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 35.
- [4.15] ELRINGTON, M. – GREENWOOD, N. N. – KENNEDY, J. D. – THORNTON-PETT, M.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 451.
- [4.16] BOULD, J. – GREENWOOD, N. N. – KENNEDY, J. D.: *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 11.
- [4.17] VENABLE, T. L. – SINN, E. – GRIMES, R. N.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2275.
- [4.18] GROMEK, J. M. – DONOHUE, J.: *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 849.
- [4.19] MILLER CHAMBERLIN, R. – SCOTT, B. L. – MELO, M. M. – ABNEY, K. D.: *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 809.
- [4.20] JUN, CH.-S. – HALET, J.-F. – RHEINGOLD, A. L. – FEHLNER, T.: *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2101.
- [4.21] DOERFLER, U. – KENNEDY, J. D. – BARTON, L. – COLLINCE, C. M. – RATH, N. P.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 707.

- [4.22] MCENEANEY, P. A. – SPALDING, T. R. – FERGUSON, G.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1997**, 145.
- [4.23] DOI, J.A. – MIZUSAWA, E.A. – KNOBLER, C.B. – HAWTHORNE, M.F.: Inorg.Chem. **1984**, 23, 1482.
- [4.24] QUINTANA, W.: Inorg.Chem. **1997**, 36, 940.
- [4.25] Comprehensive Organometallic Chemistry II (Editors-in-chief: ABEL, E. W., STONE, F. G. A., WILKINSON, G.) Vol. 1 (Volume editor: HOUSECROFT, C. E.). Pergamon, Elsevier Science Ltd., **1995** p. 328 ; VINITSKII, D. M., at al.: Russ. J. Inorg. Chem. **1984**, 29, 984.
- [4.26] COLQUHOUN, H. M. – GREENHOUGH, T. J. – WALLBRIDGE, M. G. H.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1985**, 761.
- [4.27] WELCH, A. J. – WEILER, A. S.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1997**, 1205.
- [4.28] BATTEN, S. A. – JEFFERY, J. C. – JONES, P. L. – MULLICA, D. F. – RUDD, M.D. – SAPPENFIELD, E. L. – STONE, F. G. A. – WOLF, A.: Inorg. Chem. **1997**, 36, 2570.
- [4.29] O'CONNELL, D. – PATTERSON, J. C. – SPALDING, T. R. – FERGUSON, G. – GALLAGHER, J. F. – KENNEDY, J. D. – MACIAS, R. – THORNTON-PETT, M. – HOLUB, J.: J. Chem. Dalton Trans. **1996**, 3323.
- [4.30] SCHAPER, T. – PREETZ, W.: Chem. Ber./Recueil **1997**, 130, 405.
- [4.31] SHELLY, K. – FINSTER, D. C. – LEE, Y. J. – SCHEIDT, W. R. – REED, C. A.: J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 5955.
- [4.32] HAMILTON, E. J. M. – WELCH, A. J.: Polyhedron **1990**, 9, 2407.
- [4.33] CRESPO, O. – GIMENO, M. C. – JONES, P. G. – LAGUNA, A. – VILLACAMPA, M. D.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1997**, 36, No.9, 993.
- [4.34] JEFFERY, J. C. – JELLISS, P. A. – STONE, F. G. A.: Inorg. Chem. **1993**, 32, 3382.
- [4.35] GAINES, D. F. – STEEHLER, G. A.: J.Chem. Soc. Chem. Commun. **1982**, 122.
- [4.36] LEWIS, Z. G. – WELCH, A. J.: Acta Crystallogr., Sect. C **1993**, 23, 1482.
- [4.37] LEBEDEV, V. N. – SHEMIAKIN, S. P. – SOLDOVNIKOV, S. P. – ZAKHARKIN, L. I.: Metalloorg. Khim. **1988**, 1, 718.
- [4.38] RABINOVICH, D. – HASWELL, Ch.M. – SCOTT, B. L. – MILLER, R.J. – NIELSEN, J. B. – ABNEY, K. D.: Inorg.Chem. **1996**, 35, 1425.
- [4.39] OWEN, S. M.: Polyhedron Report Number 23. Electroncounting in Clusters: A view of the Concepts. Polyhedron, Vol. 7, No. 4., 253–283, **1988**.

5. A d-MEZŐBELI WADE-CLUSTEREK

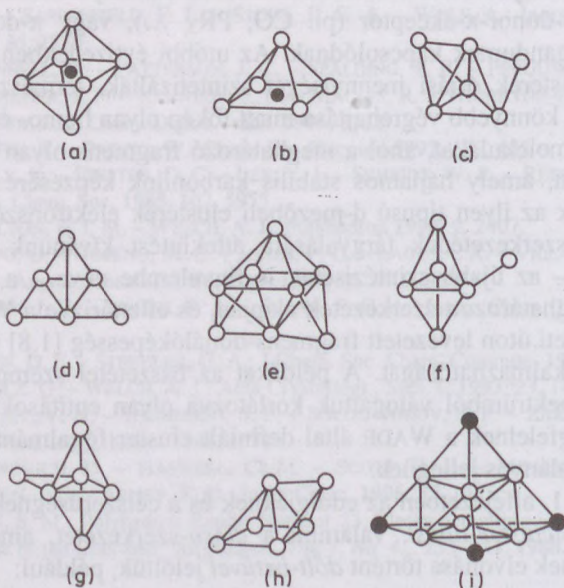
WADE szerint [1.8] a poli(kar)boránok és azok származékai mellett hasonló szerkezetű, csupán átmenetifémek fragmenseit tartalmazó elektronhiányos clusterok is előállíthatók, amennyiben azok atomjaihoz σ -donor- π -akceptor (pl. CO, PR_3 , ...), vagy π -donor (pl. C_5H_5) ligandumok kapcsolódnak. Az utóbbi évtizedekben ilyen típusú clusterok óriási mennyiségét szintetizálták, természetesen a szintézis könnyebb végrehajtása miatt főképp olyan homo- és heteroatomos molekulákat, ahol a meghatározó fragmens olyan d-mezőbeli elem, amely hajlamos stabilis karbonilok képzésére. Mielőtt rátérnénk az ilyen típusú d-mezőbeli clusterok elektronszerkezetének és szerkezetének tárgyalására áttekintést kívánunk nyújtani azokról – az újabb szintéziseket is figyelembe véve – a kísérleti úton meghatározott szerkezetek alapján, és ellenőrizve a WADE által elméleti úton levezetett fragmens-donálóképesség [1.8] (lásd 66. oldal) alkalmazhatóságát. A példákat az összetétel szempontjából széles spektrumból válogattuk korlátozva olyan entitásokra, amelyek megfelelnek a WADE által definiált cluster fogalmának, tehát elektronhiányos jellegűek.

Az 5.1. alfejezetben az eddigieknek és a célszerűségnek megfelelően a *cluster-típust*, valamint a *closo-szerkezetet*, amelyből a fragmensek elvonása történt *dőlt-betűvel* jelöltük, például:



A háromszög lapokkal határolt deltaéderek elnevezését és azok csúcsainak a IUPAC nomenklatura szerinti számozását a 2.3.ábrán

(54. oldalon) és a Függelékben találhatjuk meg. A speciális szerkezetek – **centrált, capped, spiked, edge-bridged** – megértéséhez az 5.1 ábrát ajánljuk. Megjegyezzük, hogy a clusterok alapszerkezetének értelmezéséhez, a Wade-szabály alkalmazásához általában nem szükséges a pozíciók számozása, de a szerkezeti paraméterek pontosítása szempontjából, vagy a reakciók mechanizmusának vizsgálatakor igen hasznos lehet. Példaképpen az izomerizációs folyamatok feltárásához, a pozíciós izomerek leírásához szükségszerűen alkalmazzák azt a szakirodalomban.



5.1. ábra. Néhány clustertípus és elnevezésük: *closo*-(centrált oktaéder) (a), *nido*-(centrált oktaéder) (b), *closo*-(edge-bridged capped tetraéder) (c), *closo*-(bi-edge-bridged tetraéder) (d), *closo*-(bi-capped oktaéder) (e), *closo*-(spiked trigonális bipiramis) (f), *closo*-(edge-bridged trigonális bipiramis) (g), *nido*-(capped oktaéder) (h), *closo*-(tetracapped oktaéder) (i).

Az (i) szerkezetben a capped pozíciók teli körök

5.1. HOMOATOMOS ÉS HETEROATOMOS ÁTMENETIFÉM-CLUSTEREK

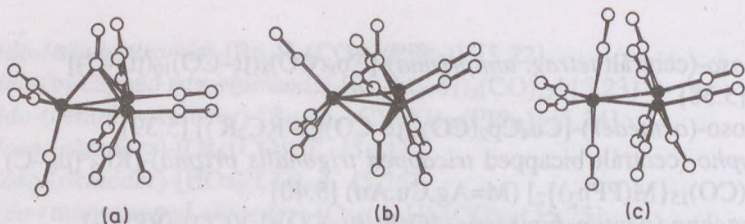
Az alábbiakban bemutatásra kerülő példák egyrészt a d-mezőbeli elemek teljes spektrumára terjednek ki, másrészt a különböző cluster-szerkezetek minél szélesebb körének a bemutatására alkalmas példákat választottunk, igyekezvén a szakirodalom feldolgozását 1997 végéig követni.

- nido*-(tetraéder)-[Zr(CO)₅(SnMe₃)₂]²⁻ [5.1]
arachno-(bi-spiked edge-bridged *trig. bipyramis*)-[Cp₂V₂Se₂S₂] [5.2]
nido-(*trig. bipyramis*)-[Cp₂Mo₂Ir₂(μ₃-CO)(μ-CO)₅(CO)₄] [5.3]
closo-(tri-capped *trig. bipyramis*)-[Mo₄(μ₃-S)₄(η-C₅H₄Me)₂Cp₄] [5.4]
closo-(centrált capped oktaéder)-[Mo₄Co₃(μ₆-C)(μ₃-OH)(μ₃-CPh)₂(μ-CO)₃(CO)₃Cp₄] [5.5]
nido-(*trig. bipyramis*)-[(μ₃-Se)FeMo₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₇] [5.6]
nido-(oktaéder)-[WFe₂Te₂(CO)₁₀] [5.7]
arachno-(spiked tetraéder)-[Ph₃PAuFeW(CO)₉] [5.8]
arachno-(*trig. bipyramis*)-[Mn₃(μ-H)₃(CO)₁₂] [5.9]
arachno-(*trig. bipyramis*)-[(η⁵-C₅H₄Me)MnCo₂(η⁵-C₅Me₅)(μ-CO)₃(μ₃-CO)] [5.10]
arachno-(tetraéder)-[Tc₂(CO)₁₀] [5.11]
closo-(centrált capped oktaéder)-[Re₇C(CO)₂₁]³⁻ [5.12]
closo-(centrált capped oktaéder)-[Re₇(μ-H)C(CO)₂₁]²⁻ [5.13]
arachno-(*trig. bipyramis*)-[Fe₃(CO)₁₁]²⁻ [5.14]
closo-(centrált oktaéder)-[Fe₆N(CO)₁₅]³⁻ [5.15]
arachno-(*trig. bipyramis*)-[Fe₂Os(CO)₁₂] [5.16]
nido-(centrált oktaéder)-[RhFe₄C(CO)₁₄]⁻ [5.17]
closo-(centrált oktaéder)-[MoFe₅C(CO)₁₇]²⁻ [5.17]
closo-(centrált edge-bridged oktaéder)-[Fe₅(μ₆-C)(μ-CO)₃(CO)₁₁](μ₂-AuPEt₃)-(μ₄-AuPEt₃)₂] [5.18]
nido-(*trig. bipyramis*)-[Fe₃(CO)₉(μ₃-Te)]²⁻ [5.19]
nido-(edge-bridged *trig. bipyramis*)-[Fe₃(CO)₉(μ₃-Te)(μ₂-AuPPh₃)]⁻ [5.19]
closo-(*trig. bipyramis*)-[Ru₅(CO)₁₅]²⁻ [5.20]
closo-(centrált(H) oktaéder)-[Ru₆(μ₆-H)(CO)₁₈]⁻ [5.21]

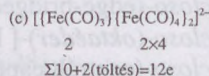
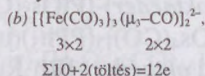
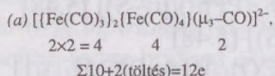
nido-(*trig.bipiramis*)-[Ru₄H₄(CO)₁₁(PPh₃)] [5.22]
nido-(*bi-capped trig.bipiramis*)-[Ru₆(μ₃-H)₂(CO)₁₇] [5.23]
nido-(*centrált oktaéder*)-[Ru₅(μ₅-C)(CO)₁₄(PPh₃)] [5.24]
closo-(*oktaéder*)-[Os₆(CO)₁₈]²⁻ [5.21]
closo-(*oktaéder*)-[HOS₆(CO)₁₈]⁻ [5.25]
nido-(*monocapped oktaéder*)-[Os₆(μ-H)₂(CO)₁₈] [5.25]
arachno-(*tetraéder*)-[Os₂(CO)₈] [5.26]
arachno-(*trig.bipiramis*)-[Os₃(CO)₁₁]²⁻ [5.27]
nido-(*trig.bipiramis*)-[H₂Os₄(CO)₁₃] [5.27]
arachno-(*edge-bridged oktaéder*)-[H₂Os₅(CO)₁₆] [5.28]
arachno-(*centrált tetragonális antiprizma*)-[Os₆(μ₆-P)(CO)₁₈]⁻ [5.29]
closo-(*centrált tetracapped oktaéder*)[HOS₁₀(μ₆-C)(CO)₂₄]⁻ [5.30]
nido-(*bi-edge-bridged trig. bipiramis*)-[Ru₅Rh(CO)₁₂(μ-CO)(μ₄-η²-CO)₂(η⁵-C₅Me₅)] [5.31]
nido-(*trig.bipiramis*)-[Ru_{4-x}Ir_xH_{2-x}(CO)₁₂(PPh₃)](x = 1,2) [5.22]
closo-(*centrált oktaéder*)-[Fe₂Au₂(μ₆-C)(CO)₁₂(PEt₃)] [5.32]
closo-(*centrált bi-spiked oktaéder*)-[Ru₆(μ₆-C)(CO)₁₆(AuPR₃)₂] [5.33]
arachno-(*tetra-capped oktaéder*)-[Os₁₁(μ₄-O)₃(CO)₃₀] [5.34]
closo-(*tri-capped oktaéder*)-[Os₉H(CO)₂₄]⁻ [5.35]
nido-(*centrált bi-edge-bridged oktaéder*)-[Os₅(CO)₁₄(μ₅-C){Au(PPh₃)₂}] [5.30]
closo-(*trig.bipiramis*)-[FeCo₃(CO)₁₂AuPPh₃] [5.41]
nido-(*trig.bipiramis*)-[CpMoIr₃(μ-CO)₃(CO)₇(PPh₃)] [5.42]
nido-(*trig.bipiramis*)-[(μ₃-CPh)Co₂W(CO)₈(RCp)] [5.43]
closo-(*centrált oktaéder*)-[Ir₂Ru₄(CO)₁₆(μ₆-B)]⁻ [5.44]
nido-(*centrált bicapped tetragonális antiprizma*)-[Ni₉(CO)₁₇(C)]²⁻ [5.45]
closo-(*tetraéder*)-[Pd₄(μ-CO)₅(PMePh₂)₄] [5.46]
closo-(*oktaéder*)-[Ru₄(CO)₁₂(μ₄,η²-HC₂Ph)] [5.36]
arachno-(*spiked oktaéder*)-[Os₄Ru(μ-H)₃(CO)₁₂(μ₃-η⁶-C₆H₅)P(OMe)₃] [5.37]
nido-(*bi-edge-bridged tetraéder*)-[Ru₅Rh(CO)₁₂(μ-CO)(μ₄-η²-CO)₂(η⁵-C₅Me₅)] [5.31]

- closo*-(centrált *tetrag. antiprizma*)-[Co₈(CO)₈(μ-CO)₁₀(μ₆-C)]²⁻
[5.38]
- closo*-(*oktaéder*)-[Co₄Cp₂(CO)₄(μ-CO)(μ-RC₂R')] [5.39]
- hypho*-(centrált bicapped *tricapped trigonális prizma*)-[Rh₆ (μ₆-C)
(CO)₁₅{M(PPh₃)₂} (M=Ag, Cu, Au) [5.40]
- arachno*-(*pentag. bipyramis*)-[OsPt₂(μ-CO)(I₂)(CO)₂(PPh₃)₃]
[5.47]
- closo*-(edge-bridged-*oktaéder*)-[PtOs₅(CO)₁₅(PPh₃)(μ₄-S)] [5.48]
- closo*-(*oktaéder*)-[PtOs₄(CO)₁₃(PPh₃)(μ₄-S)] [5.48]
- closo*-(centrált capped *oktaéder*)-[Rh₂Ru₄(CO)₁₆B{AuP(C₆H₁₁)₃}]
[5.44]
- closo*-(centrált *oktaéder*)-[Ru₆ (μ₆-C) (CO)₁₇] [5.49]
- nido*-(*trig. bipyramis*)-[Ru₂Rh₂(CO)₉(μ₂-CO)₃(μ₂-H)]⁻ [5.50]
- closo*-(*trig. bipyramis*)-[Ru₂Rh₂(CO)₇(μ-CO)₅(μ₃-AuPPh₃)]⁻ [5.50]
- nido*-(centrált edge-bridged *oktaéder*)-[Ru₅(CO)₁₅(μ₅-B)
{Au(PPh₃)₃}] [5.51]
- closo*-(bi-capped *trig. bipyramis*)-[HRu₄Au₃(CO)₁₂(PPh₃)₃] [5.52]
- nido*-(edge-bridged *trig. bipyramis*)-[H₃Ru₄Au(CO)₁₂(PPh₃)₃]²⁺ [5.52]
- closo*-(centrált (Pd) *hexag. bipyramis*)-[(CO)(Pd)(AuPPh₃)₈]²⁺
[5.53]
- closo*-(bi-edge-bridged centrált *oktaéder*)-[Ru₆ (μ₆-C) (CO)₁₆
{Au(PPh₃)₂}₂] [5.30]
- closo*-(centrált *oktaéder*)-[Ru₆ (μ₆-C) (CO)₁₄(η⁵-C₅H₅)]⁻ [5.54]
- closo*-(centrált capped *oktaéder*)-[Ru₇ (μ₆-C) (CO)₁₄(η⁵-C₅H₅)₂]
[5.54]
- hypho*-(pentacapped, *tricapped trigonális prizma*)-[Ti₉Au₂]⁹⁻ [5.55]
- closo*-(*trig. bipyramis*)-[CoPd₃(μ₃-Cl)(μ-CO)₃(μ₃-CO)(CO)
(PBu₃)₃] [5.56]

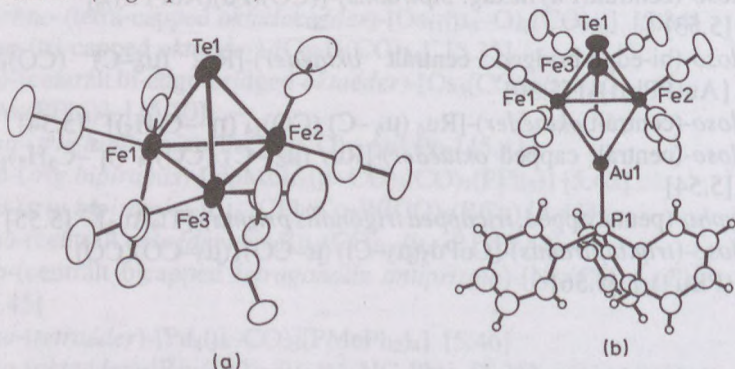
A fenti kimutatás kapcsán – a monográfia korlátozott terjedelme miatt – az abban szereplő clusterok egy részének szerkezetét van lehetőségünk bemutatni és így módon is szemléltetni a Wade-szabály alkalmazási lehetőségeit:



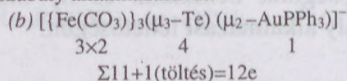
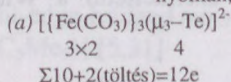
5.2. ábra. Az *arachno*-(*trig.bipiramis*)- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ három sztereoizomerje [5.14] nyomán.



arachno-(*trig.bipiramis*)- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$. Az 5.2. ábra mutatja be a három sztereoizomer szerkezetét. Megállapítható, hogy az izomerekre egyaránt érvényes a Wade-szabály, de azok megkülönböztetése ilyen alapon természetesen nem lehetséges. Az ábrafeliratból az is látható, hogy az n -tag $\rightarrow (n+1)$ -epár-nak megfelelően – figyelembe véve a capping-szabályt (lásd alábbiakban a 98. oldalon) és összevetve azt a kísérletileg meghatározott geometriával – ténylegesen *arachno*-(*trig.bipiramis*) szerkezetű clusterről van szó.



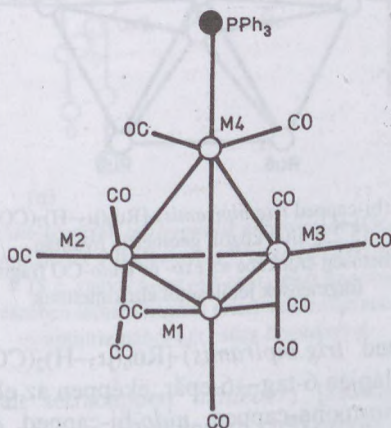
5.3. ábra. A *nido*-(*trig. bipiramis*)- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})]^{2-}$ (a), valamint a *nido*-(*edge-bridged trig. bipiramis*)- $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-AuPPh}_3)]^-$ (b) szerkezete [5.19] nyomán, a Wade-szabály alkalmazásával:



4-tag $\rightarrow$ 6-epár, tehát *nido-tbp*

7-tag $\rightarrow$ (6)-epár, tehát *nido*-(*edge-bridged tbp*)

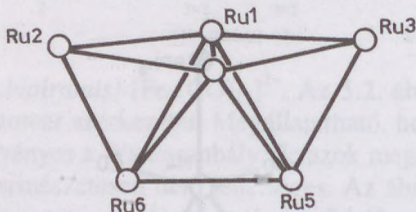
*nido-(trig. bipyramis)-[Fe₃(CO)₉(μ₃-Te)]²⁻, valamint a *nido*-(edge-bridged *trig. bipyramis*)-[Fe₃(CO)₉(μ₃-Te)(μ₂-AuPPh₃)]⁻ [5.19] szerkezetek összevetése tanulságos. Az 5.3. ábra mutatja a két cluster szerkezetét, valamint a Wade-szabály alkalmazását. Megállapítható, hogy az Au(PPh₃)-fragmens az 1-elektrondonálás révén izoelektronos a (+1) töltéssel, tehát a vázelektronszám a két cluster esetében azonos, a szerkezetbeli különbséget pedig az utóbbi cluster nagyobb tagszáma okozza.*



5.4. ábra. A *nido*-(*trig. bipyramis*)-[Ru_{4-x}Ir_xH_{2-x}(CO)₁₂(PPh₃)](x=1,2) [5.22] összegképletű, tehát eltérő összetételű clusterok gyakorlatilag megegyező szerkezetének sematikus ábrázolását láthatjuk

nido-(*trig. bipyramis*)-[Ru_{4-x}Ir_xH_{2-x}(CO)₁₂(PPh₃)](x = 1,2) [5.22] összegképletű, tehát eltérő összetételű clusterok szerkezetét mutatja be az 5.4. ábra. A gyakorlatilag azonos szerkezet magyarázata abban rejlik, hogy a Ru-Ir csere során a cluster tagszáma nem változik, a váz elektronpopulációjának megtartása, tehát az izoelektronos jelleg viszont a H-atomok számának csökkentésével érhető el. Megjegyzendő azonban, hogy az azonos alapszerkezet nem jelenti a kötéshosszak változatlanságát. Ugyanis bizonyos torzulást eredményez.

nyez a heteroatomos helyettesítés az izolobalitás feltételének teljesülése mellett is (az izolobalitás fogalmára és szerepére a clus-terkémiában részleteiben kitérünk a 6.2. fejezetben), hasonló módon az *exo*-ligandumok átrendeződése is bizonyos változást okoz még az ilyen merev jellegű szerkezeteknél is. A váz átrendeződési folyamatok kérdésével a 6.1. fejezetben foglalkozunk.

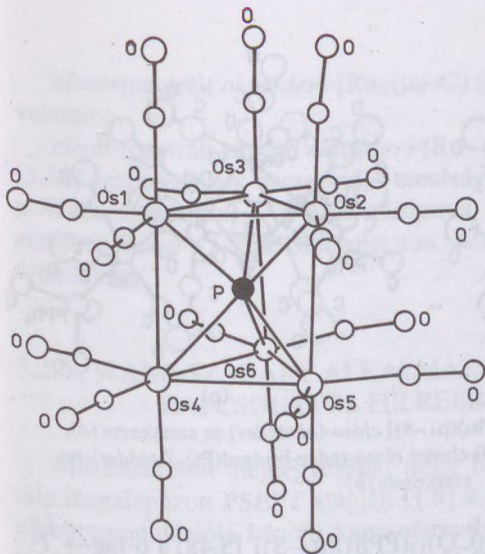


5.5. ábra. A *nido*-(bi-capped trig. bipyramis)- $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\text{CO})_{17}]$ szerkezete az [5.23] által közölt geometria nyomán.

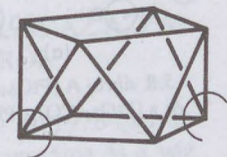
A jobb áttekinthetőség érdekében az *exo*- és *endo*-CO fragmensek és a H-fragmensek jelölésétől eltekintettünk

nido-(bi-capped trig. bipyramis)- $[\text{Ru}_6(\mu_3\text{-H})_2(\text{CO})_{17}]$ [5.23]. A Wade-szabály alapján 6-tag $\rightarrow$ 6-epár, eképpen az elvben lehetséges szerkezetek: *closo*-mono-capped, *nido*-bi-capped, *arachno*-tri-capped. A hivatkozott cikk a X-diffrakció révén kapott geometriai paraméterek (lásd 5.5. ábra) figyelembevételével két alternatív clusterszerkezetet javasol a bicapped tetraédert (mely ellentmond a Wade-szabálynak) és a monocapped trigonális bipyramist. Utóbbi megfelel a Wade-szabálynak és a meghatározott geometriával is teljes összhangban van.

arachno-(centrálalt tetragonális antiprizma)- $[\text{Os}_6(\mu_6\text{-P})(\text{CO})_{18}]^-$ [5.29]. Az 5.6. ábrán látható a cluster X-diffrakciós geometriája, mely trigonális prizma típusú. Utóbbi nem tartozik a deltaéderek körébe, ezért a kialakulása magyarázatra szorul. Az ábrából kitűnik, a tetragonális antiprizmából – mint *closo*-szerkezetből – kiindulva az *arachno*-szerkezetnek megfelelően két clustertag elvonásával jól értelmezhető a trigonális prizma kialakulása.



(a)



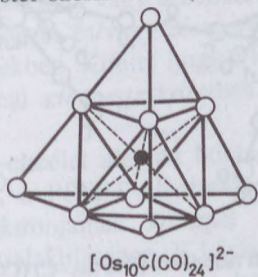
(b)

5.6. ábra. Az *arachno*-(centrál tetragonális antiprizma)- $[\text{Os}_6(\mu_6\text{-P})(\text{CO})_{18}]^-$ szerkezete [5.29] nyomán (a). Alkalmazva a Wade-szabályt: $6\text{Os}(\text{CO})_3(\mu_6\text{-P})^-$

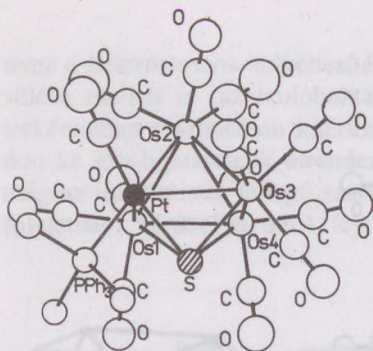
$6 \times 2 + 5 + 1 = 18$ e, vagyis 6-tag $\rightarrow$ 9-epár, tehát *arachno*-szerkezet.

Az ábra (b) részében látható trigális prizma származtatása a tetragonális antiprizmából két csúcs elvonásával

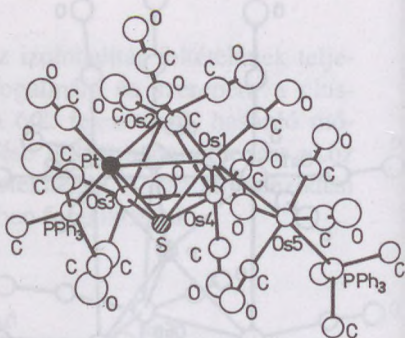
closo-(centrál tetracapped oktaéder) $[\text{HOs}_{10}(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{24}]^-$ [5.30]. Tipikus példa a tetracapped szerkezetre, a Wade-szabály értelmében 10-tag $\rightarrow$ 7-epár. A cluster geometriai alakja összhangban van a preferált cluster-szerkezettel (5.7. ábra).



5.7. ábra. A *closo*-(centrál tetracapped oktaéder) $[\text{HOs}_{10}(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{24}]^-$



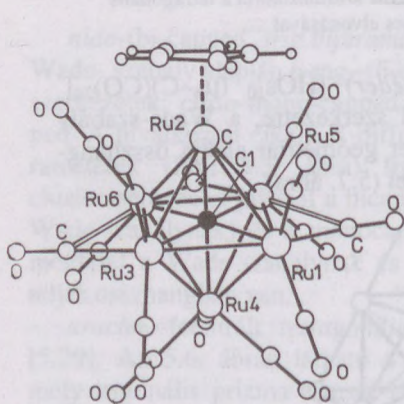
(a)



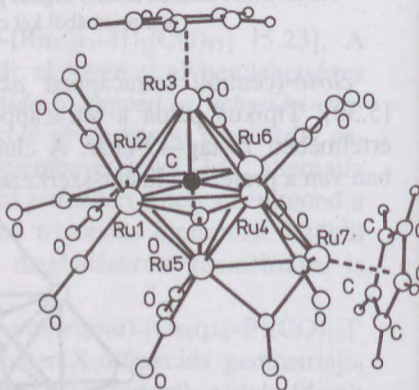
(b)

5.8. ábra. A $[\text{PtOs}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-S})]$ *closo*-(oktaéder)-es szerkezete (a), és a $[\text{PtOs}_5(\text{CO})_{15}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-S})]$ cluster *closo*-(edge-bridged(Pt)-oktaéder)-res szerkezete (b)

closo-(oktaéder)- $[\text{PtOs}_4(\text{CO})_{13}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-S})]$ [5.48] a 6-tag $\rightarrow$ 7-epárnak megfelelően, tekintve, hogy $(\mu_4\text{-S})$ része a clusterváznak, valamint a *closo*-(edge-bridged-oktaéder)- $[\text{PtOs}_5(\text{CO})_{15}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-S})]$ [5.48], a 7-tag $\rightarrow$ 7-epár következtében, egyaránt megfelelnek a Wade-szabálynak. A szerkezeteket az 5.8. ábra szemlélteti.



(a)



(b)

5.9. ábra. A *closo*-(centrált oktaéder)- $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{14}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ (a), valamint a *closo*-(centrált capped oktaéder)- $[\text{Ru}_7(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{16}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ (b) clusterek szerkezete [5.54] nyomán

closo-(centrált oktaéder)- $[\text{Ru}_6(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{14}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$ [5.54],
valamint

closo-(centrált capped oktaéder)- $[\text{Ru}_7(\mu_6\text{-C})(\text{CO})_{16}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^-$
[5.54] szerkezetének összevetése tanulságos, pontosan megfelelnek
a Wade-szabálynak. Az első clusternél 6-tag $\rightarrow$ 7-epár, az utóbbi
esetében 7-tag $\rightarrow$ 7-epár kapcsolat van. A szerkezeteket az 5.9. ábra
szemlélteti.

5.2. A WADE-SZABÁLY ALKALMAZÁSÁRÓL ÉS AZ AZZAL KAPCSOLATOS FÉLREÉRTÉSEKRŐL

Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy K. WADE az 1976-ban általa megalapozott PSEPT alapján [1.8] a cluster tagszáma és a váz elektronpopulációja közötti kapcsolatra épülő szabály alkalmazhatóságát a legújabb publikációjában [1.9; 5.64] a poli-(ozmium-karbonil) clusterek példáján megerősítette. Kifejtette, hogy a kutatók az Os-Os kötés értelmezésekor lényegében három különböző elméleti megközelítés útján indulnak ki:

1. A szoros illeszkedésű fémrácsból, mely alapján nehéz megbecsülni a terminális ligandumokra vonatkozó kötési kapacitást, és legfeljebb az igen nagytagszámú cluster kötéstípusának jellemzésére lehet alkalmas;

2. Azon megközelítés alapján, hogy minden átmenetifématom esetében teljesül a 18-as elektronkonfiguráció, mellyel azok a terminális ligandumok kötéseikhez vagy a nemkötő elektronpárok befogadásához járulnak hozzá, és/vagy részt vesznek a fématomok közötti, 2e–2c-os, kötésekben. Kifejti, hogy a legutóbbi kötésekhez már a közepes tagszámú *closo*-szerkezetben (pl. $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$) sincs elegendő elektron;

3. A molekulapálya-elmélet alapján borán-clusterekkel analóg kötéstípusból kiindulva, a PSEPT alkalmazásával, feltételezve a fématom vegyérték-elektronjainak szerepét a 2e–3c-os, illetve többcentrumú kötések kialakulásában. E kötéselméleti felfogás értékét – véleményünk szerint – az is mutatja, hogy összhangban van azon kísérleti tapasztalatokkal, mely szerint a poli(kar)boránokból

kiindulva izolobális helyettesítéssel realizálható az átmenetifém-fragmensek szinte folyamatos behelyettesítése a B-L egységek rovására (lásd 4. fejezet), sőt azzal – a csak elméletileg várt eseménnyel –, hogy gyakorlatilag minden átmenetifém-fragmens beépíthető a borán-clusterek vázába. Megerősítést nyert tehát az, hogy az összes átmenetifém-clusterek (maradjunk a clusterdefiníció értelmében az elektronhiányos Wade-clusterek körében) szerkezete is levezethető a Wade-szabály alapján a clustertagok és a váz elektronpopulációjának viszonya alapján. Ezt WADE szóban forgó közleménye rendkívül sikeresen támasztja alá, mindamellett, hogy a közlemény nem elsősorban ezen céllal jelent meg. WADE és szerzőtársai ugyanis e cikkben szisztematikus termodinamikai számításokkal tárták fel a kötéshossz–kötési entalpia kapcsolatot az osmium-karbonil-clusterekben, ami meg magyarázza, és energetikailag alátámasztja e clusterek szerkezetváltozását az izomerátrendeződéseknél és az izoelektronos szintéziseknél.

A 4. fejezetben számoltunk be arról, hogy a poli(kar)borán-clusterekbe beépíthetők a d-mező összes elemei clusterépítő fragmensek formájában, és kimutattuk a Wade-szabály általános érvényét. Hasonló vizsgálatokat végeztünk a szakirodalom feldolgozásával a csupán átmenetifém-fragmensekből álló elektronhiányos entitások körében és annak eredményéről szisztematikusán szerkesztett formában e helyüt számolunk be. Tekintettel arra, hogy az átmenetifém-clusterek körében a szerkezetek különbözőségének tömegével találkozhatunk – a Wade-szabályok alkalmazásának könnyebb figyelemmel kísérése céljából – részben újra visszatérünk olyan tapasztalatokra, ismeretekre, melyek megkönnyíthetik az T. Olvasó számára a *capping rule* alapján levonható következtetéseket, részletezve egyúttal a *klado*-szerkezetre vonatkozó eseteket.

A Wade-szabály értelmében egy cluster alapszerkezetét a clusterépítő tagok és a váz elektronpopulációjának viszonya határozza meg. Ha a cluster tagszáma n akkor a szerkezet az alábbiak szerint alakul:

$n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-epár} \rightarrow \text{closó-szerkezet}$
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+2)\text{-epár} \rightarrow \text{nido-szerkezet}$, mely a *closó-szerk.*-ből egy tagelvonásával,
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+3)\text{-epár} \rightarrow \text{arachno-szerkezet}$, mely a *closó-szerk.*-ből két tagelvonásával,
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+4)\text{-epár} \rightarrow \text{hypho-szerkezet}$, mely a *closó-szerk.*-ből három tagelvonásával képződik.

A Wade-szabály szerinti capping rule:

closó-szerkezetek esetén.

$n\text{-tag} \rightarrow (n)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+1-1)\text{-epár}$, *closó mono-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+1-2)\text{-epár}$, *closó bi-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-2)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+1-3)\text{-epár}$, *closó tri-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-3)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+1-4)\text{-epár}$, *closó tetra-capped szerkezet*

nido-szerkezetek esetén

$n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+2-1)\text{-epár}$, *nido mono-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+2-2)\text{-epár}$, *nido bi-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+2-3)\text{-epár}$, *nido tri-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-2)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+2-4)\text{-epár}$, *nido tetra-capped szerkezet*

arachno-szerkezetek esetén

$n\text{-tag} \rightarrow (n+2)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+3-1)\text{-epár}$, *arachno mono-capped szerkezet*

$n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+3-2)\text{-epár}$, *arachno bi-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+3-3)\text{-epár}$, *arachno tri-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+3-4)\text{-epár}$, *arachno tetra-capped szerkezet*

hypho-szerkezetek esetén

$n\text{-tag} \rightarrow (n+3)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-1)\text{-epár}$, *hypho mono-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+2)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-2)\text{-epár}$, *hypho bi-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-3)\text{-epár}$, *hypho tri-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-4)\text{-epár}$, *hypho tetra-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-5)\text{-epár}$, *hypho penta-capped szerkezet*

klado-szerkezetek esetén

$n\text{-tag} \rightarrow (n+4)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+5-1)\text{-epár}$, *klado mono-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+3)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+5-2)\text{-epár}$, *klado bi-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+2)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+5-3)\text{-epár}$, *klado tri-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n+1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+5-4)\text{-epár}$, *klado tetra-capped szerkezet*
 $n\text{-tag} \rightarrow (n)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+5-5)\text{-epár}$, *klado penta-capped szerkezet*

A fenti adatokból megállapítható, hogy különböző cluster-típusok látszólag azonos vázelektron-konfigurációval rendelkezhetnek. Például az n -tag $\rightarrow (n)$ -epár esetén:

*clos*o-[mono-capped vagy edge-bridged, vagy spiked], ill.

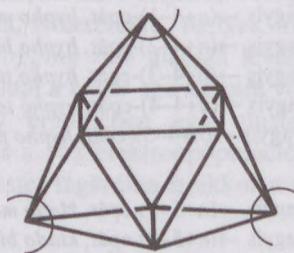
nido-[bi-capped vagy bi-edge-bridged, vagy bi-spiked], ill.

arachno-[tri-capped vagy tri-edge-bridged, vagy tri-spiked], ill.

hypho-[tetra-capped vagy tetra-edge-bridged, vagy tetra-spiked],

vagy azok olyan keveréke, melyben a capped-, az edge-bridged- és a spiked-szerkezet egyaránt szerepel, beleértve az azzal járó különböző kötéstípusokat, ami döntő mértékben határozza meg a kémiai tulajdonságot, reaktivitást, a reakciómechanizmust.

Különleges esetnek tekintik a szakirodalomban a trigonális prizma típusú, tehát nem-antiprizma jellegű szerkezeteket, ami elektronhiányos clustereknél *clos*o-szerkezeti típusként valóban nem preferált. Ezen látszólagos ellentmondás – a clusterkutatással foglalkozók jelentős köre szerint – a Wade-szabály alapján nem értelmezhető, s azt a szabály korlátozott érvényességének tudják be. Pedig figyelembe véve az elektronpopulációt a *hypho-tricapped trigonális prizmának ez a jellemző geometriája*, ahogy azt a 5.10. ábra szemlélteti, vagyis a Wade-szabály alapján is lehet e szerkezet a preferált, tehát nem képez kivételt és nem szorul külön magyarázatra, csupán a szabály megfelelő alkalmazására (lásd pl. [3.48] és a 3.23. ábrát a 90. oldalon).



5.10. ábra. A trigonális prizma kialakulásának sematikus ábrázolása a *hypho-tricapped* trigonális prizmából történő származtatás révén

Látszólag a kutató nincs könnyű helyzetben, mivel a cluster kísérleti úton meghatározott szerkezete önmagában nem vezet a clustertípus megismeréséhez. Utóbbihoz a WADE által kidolgozott [1.8] *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT*, és az annak alapján a clusterváz fragmensei elektrondonálását elméleti úton levezetett szabály, mely *Wade's Rules* elnevezéssel, vált nemzetközileg elismertté (Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1994, Vol. 8., p. 4339), viszont egyértelmű lehetőséget nyújt. A Wade-szabály alkalmazását a korábbi fejezetekben részletesen tárgyaltuk. Az alkalmazás könnyítése e helyütt is ismertetjük a Wade-féle táblázatokat, kiegészítve és összevetve azt az újabb szakirodalomban megjelent kísérleti eredményekkel – de természetesen összevetve a WADE elméleti következtetései útján levezetett adatokkal – a d-mező elemei teljes spektrumára vonatkozóan.

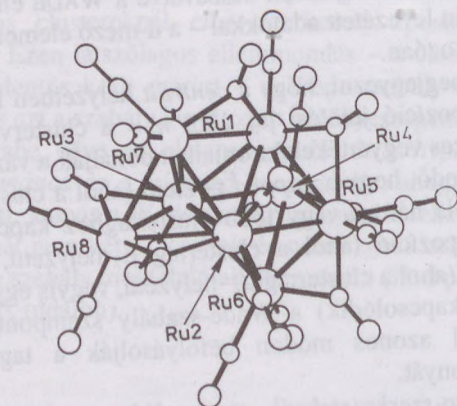
Érdemes megjegyezni, hogy a *centrált* helyzetben lévő atomok, fragmensek (pozíció jelölés: μ_n , ahol n = a clusterváz tagjainak száma) az összes vegyértékelektronjaikat donálják a váznak.

Megjegyzendő, hogy a *capped* pozíció (ahol a clustertag μ_{3-6} – helyzetű, vagyis három vagy több clustertaghoz kapcsolódik), az *edge-bridged* pozíció (ahol a clustertag μ_2 -helyzetű, valamint a *spiked* pozíció (ahol a clustertag μ_1 -helyzetű, vagyis egyetlen másik clustertaghoz kapcsolódik) a Wade-szabály szempontjából egyenértékű, mivel azonos módon befolyásolják a tagszám $\rightarrow$ vázpopuláció viszonyát.

A *conjuncto-szerkezeteknél*, egyszerűbb esetekben, a kapcsolódó fragmensek számától függően, a váz elektronpopulációja a capped-szerkezetekhez hasonló módon számítható. Példaképpen vegyünk egy összetett, de mégsem túlnagy tagszámú szerkezetet: *closo*-{*conjuncto*-tris-(*closo*-four-edge-bridged oktaéderek)}-[Rh₁₁(CO)₂₃]³⁻-trianion [5.57] esetén a *conjuncto*-clusterre számolva $n\text{-tag} \rightarrow (n-3)$ -epár adódik, és azzal összhangban a három egység négy-négy élben kapcsolódik. Ugyanakkor az egységenkénti $n\text{-tag} \rightarrow (n-3)$ -epár összefüggésből is a tetra-edge-bridged a preferált szerkezet. Vagyis a Wade-szabály révén *conjuncto*-cluster esetén is lehet magyarázatot nyújtani a geometriai alakzatra.

Egyébként kisebb tagszámú *conjuncto*-clusterек esetén még inkább várható, hogy az összetett alapegységből kiindulva capped szerkezet révén magyarázzuk a kisebb összetevő egységek szerkezetét. Például a $[\text{Ru}_8(\mu_6\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})_4(\text{CO})_{17}]^{2-}$ [5.58] molekula:

conjuncto-(oktaéder– trig.bipir.), ha viszont egy egységként kezeljük e clustert, akkor az $n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$ alapján: *closo*-(biccapped oktaéder), pontosabban *closo*-(monocapped-monocapped oktaéder) (lásd 5.11. ábra), vagyis a Wade-szabály még *conjuncto*-cluster esetében is érvényes.



5.11. ábra. A *conjuncto* szerkezetű $[\text{Ru}_8(\mu_6\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu\text{-CO})_4(\text{CO})_{17}]^{2-}$ dianion sematikus ábrázolása [5.58] nyomán, a H-atomok feltüntetése nélkül

A szakirodalomban gyakoriak mindamellett az olyan kísérleti adatok, szerkezetek, amelyek látszólag ellentmondanak a Wade-szabálynak. Ennek több oka is lehet:

a) A Wade-szabály alapján preferált szerkezet a számos lehetséges izomer közül a legkisebb energiájú, de a szintézis módszerétől függően sokféle prekursor szerkezetek alakulhatnak ki, különösen akkor midőn a hőmérséklet emelése a cluster bomlásához vezetne.

A fluxionalitás jelensége miatt is az egyébként azonos összetételű clusterek mért szerkezete a szakirodalomban gyakran eltér, a szintézismódtól és a szerkezetmeghatározás hőmérsékletétől függően.

b) A heteroatomos szerkezetek szintézise során a szerkezet számottevő torzulását okozhatja az olyan izolobális helyettesítés (az *izolobalitás* fogalmával, mely a clusterszintézis és a preferált clusterszerkezet torzulásának megítélése szempontjából fontos fogalom a 6.2. fejezetben részletesen foglalkozunk), ahol a fragmensek támadópályái (frontier orbitals) energiája között viszonylag nagy különbség van, ami az egyébként azonos vegyértékelektronkonfiguráció esetén is gyakori, pl. egyrészt a 3d, ill. a 4d–5d periódus elemei között).

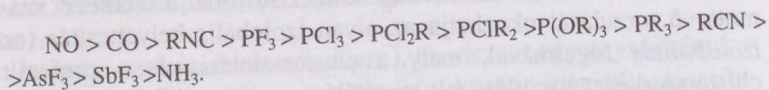
c) Különösen akkor várható a preferált szerkezet torzulása, ha összetett *exo*-ligandumok több vázalkotó fragmenshez kapcsolódva lényegében merevítik a szerkezetet. (Lásd M. MINGOS összefoglalóját a Dalton Discussion, 1996. évi rendezvényen [5.59].) Ez a hatás ismert a komplexkémiában is, a VSEPR által preferált szerkezettől való eltérés gyakori okozója. Egyébként az ilyen összetett két(több)-fogú ligandumok esetében problémát jelenthet azok elektronhozzájárulása a clusterfragmens elektronbázisához, utóbbi mérlegeléséhez nagy segítséget jelenthet OWEN korábban is idézett munkája [5.60], melyből néhány hasznos adatot tájékoztatás céljából az 5.1. táblázatban mutatunk be. Hangsúlyozzuk ugyanakkor, hogy az egyfogú exoligandumok elektrondonálása könnyen megítélhető, ugyanis kötéselméleti szempontból a ligandumok három csoportra oszthatók:

1. σ -Donor ligandumok, pl.: $-R$, $-X$ (halogének) stb., melyek 1-elektrondonálók,

2. σ -Donor- π -akceptor-ligandumok (rövid elnevezésük: π -akceptor-ligandum) pl. $-CO$, és karbonil-analógok: PF_3 , PPh_3 stb., melyek többsége 2-elektrondonáló, de pl. az $-NO$ ligandum 3-elektrondonáló.

Az utóbbi, röviden π -akceptornak nevezett ligandumok elektrondonálásánál csak a σ -donor jelleget vesszük figyelembe, miáltal az ilyen típusú fragmenseket tartalmazó clusterek esetében a Wade-szabály alapján számítottnál azok elektronhiányos jellege lényege-

sen nagyobb, amivel összefügg az ilyen clusterok nagy stabilitása. Utóbbi kvalitatív megítélését elősegítheti az alábbi sor, mellyel összehasonlítható a ligandumok π -akceptor jellege [5.61]:



5.1. táblázat

Egyes entitások elektronadonálása *exo*-ligandumként részben OWEN [51] adatai nyomán

Ligandum	Kötési mód	Elektronadonálás	Ligandum	Kötési mód	Elektronadonálás
H	$\mu_1 \mu_2 \mu_3$	1	PR_2	μ_2	3
Br, I	$\mu_1 \mu_2$	1	SR, CR, OR	μ_2	3
SiR_3	μ_1	1	CCR	μ_2	3
SnMe_3	μ_1	2	CRCR_2	$\mu_1, (\eta^2)^a$	3
CO	$\mu_1 \mu_2$	2	NO	μ_1	3
PPh_3	$\mu_1 \mu_2$	2	CCRR'	$\mu_1, (\eta^2)^a$	4
CS, CR_2	μ_2	2	C_5H_5	η^5	5
R_2CCR_2	$\mu_1, (\eta^2)^a$	2	C_6H_6	η^6	6
NR_3 , NCMe	μ_1	2	C_8H_8	η^8	10

^a Tulajdonképpen cluster-tag pozíció

3. π -Donor ligandumok, melyek vagy *ciklikusok* (pl. $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$, C_6H_6^- stb, melyek általában 6-elektron-donálók, (de a donálóképességük függ a központi atom elektron-konfigurációjától, a ligandum haptocitásától, amire röviden kitérünk a 6. fejezetben), vagy pl. olefinszármazékok.

d) Sztereokémiai szempontból nem érdektelen a clusteralkotók kovalens sugarának különbsége, illetve a kötéshosszak becslése, amely kérdéskörrel a 6.1.1 fejezetben részletesen foglalkozunk.

f) Általában kevés sikerrel jár a nagytagszámú és bonyolultabb összetételű *conjuncto*-clusterok szerkezetének értelmezése csupán a Wade-szabály alapján.

A fentiekben vázolt és hasonló effektusok, sokszor azok egyidejű hatása, okozhatnak eltérést a preferált szerkezetektől. Viszont a clustertagok izolobális és izoelektronos helyettesítése nem változtatja a váz elektronpopulációját, az alapszerkezetet, ami a cluster tulajdonképpeni jellemzője.

Más a helyzet az anizoelektronos helyettesítéseknél, ahol a prekursorhoz képest megváltozott elektronpopulációnak más preferált szerkezet felel meg, és ezért elvárható a szerkezetváltozás is, ami a Wade-szabály alapján általában könnyen levezethető.

Végül a clusterkémiában is szerepet játszik a kinetikai stabilitás jelensége, melynek eredményeképpen metastabilis állapotú entitások képződhetnek. Konkrét példaként említhető például a *closo*- $[\text{Ni}_6(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_6]$ összetételű oktaéderes cluster, mely az elektronpopuláció révén *arachno*-szerkezetűként lenne stabilis, azonban a sztereokémiai gát miatt a preferált szerkezet kialakulása nem megy végbe [5.62].

Ismételten hangsúlyozzuk, hogy fentiekből helytelen lenne azt a következtetést levonni, hogy a clusterok szerkezetének kísérleti meghatározása nem feltétlenül indokolt kutatási irány, hiszen az egyúttal az analitikai célokat is szolgálja. Azon felül a szerkezet ismerete nélkülözhetetlen a Wade-szabály alkalmazhatóságának ellenőrzéséhez, a preferált szerkezet levezethetősége szempontjából, illetve az attól való eltérés mérlegelése, magyarázata vonatkozásában. Utóbbi természetesen nem mindig egyszerű feladat, hiszen a torzulást okozható faktorok nem könnyen becsülhetők meg. Mégis a Wade-féle koncepcióról [1.8] [5.63] – a *Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory*, PSEPT-ről való lemondás – egyúttal lemondást jelentene a sztereokémiáról, annak szétesését jelentené az egyes elemek sztereokémiájára, aminek átmenetileg számos jelét lehetett tapasztalni az elmúlt két évtized szakmai irodalmában. E tévút korszaka – amely elsősorban a PSEPT nem kellő ismeretében vagy helytelen alkalmazásában lelheti a magyarázatát – remélhető-

en lezárult, és inkább az egységes sztereokémia további finomításának és mélyebb elméleti megalapozásának adja át a helyét.

Végezetül érdemes felhívni a figyelmet a VSEPR és a PSEPT közötti korrelációra. A centrált *closo*-cluster formálisan tekinthető olyan komplexnek, amelynek a koordinációs száma azonos a clustertagok számával, s ez esetben a preferált szerkezet lényegében megfelel a VSEPR elmélet alapján várt szerkezetnek, tehát az energiaminimumnak. A központi atom töltése a centrált szerkezeteknél formailag megfelel a d^0 elektronkonfigurációnak. E korreláció figyelembevételével a szimmetria torzulása akkor várható, ha a „ligandumok eltérő térigényűek”, ami formai szempontból megfelel a fragmensek elektronegativitásbeli, atomsugárbeli, vagy ha tetszik, a clustertagok támadó molekulapályái (frontier orbitals) energiájának különbségének. A preferált centrált-*closo*-szerkezetek torzulása tehát gyakorlatilag visszavezethető a VSEPR elméletre, sőt a nem-centrált *closo*-clusterekre is jellemzőek az említett paraméterek.

Félreértéshez vezethet, ha a Wade-szabályhoz olyan tulajdonságokat is rendelünk, választ várunk olyan problémákra, amire az eleve nem alkalmas. Vonatkozik ez a pozíciós izomerekre is, amire a 6. fejezetben térünk ki.

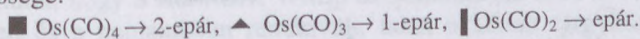
5.3. OZMIUM-KARBONIL-CLUSTEREK ÉRTELMEZÉSE WADE NYOMÁN

A clusterelmélet egységes felfogásához való visszatérés útját, úgy véljük eredményesen és vitathatatlanul zárja le KEN WADE újabban megjelent nagy fontosságú, már idézett közleménye [1.9] [5.64]. E közlemény rendkívül szemléletes módon táblázatosan nyújt áttekintést a homoatomos ozmium-karbonil-clusterek példáján a Wade-szabály sikeres felhasználásáról. A szóban forgó táblázat adatainak részbeni átvételével illusztráljuk e szerkezeteket e monográfiánk 5.2 táblázatában. E clusterok homoatomos jellege mindenesetre leegyszerűsíti, és egyértelművé teszi a Wade-szabály alkalmazását, s így a sztereokémikus feladatává teszi a preferált szerkezetektől való esetleges eltérések értelmezését, aminek csak néhány le-

hetséges magyarázatára mutattunk rá az 5.1. fejezetben. Nyilvánvalóan nem véletlen jelenség, hogy szinte mindazon effektusok, amelyek a d-mezőbeli komplexek esetében a VSEPR-modell alapján levezethető preferált szerkezetektől való eltérést okozzák szerephez jutnak a clusterszerkezetek alakulásában is. De természetesen olyan effektusok, amelyek felderítésére a PSEPT-modell nyomán került sor, nyilvánvalóan a VSEPR szempontjából is szerephez juthatnak. E kölcsönhatás vizsgálatára, ami az egységes sztereokémiai szemlélet kialakulása szempontjából is lényeges momentum lehet, a 6. fejezetben kívánunk kitérni.

Kétségtelen, hogy a clusterszerkezetek egy törvényszerűség alapján való értelmezésének előfeltétele az adott törvény megfelelő ismerete, és pedig az alkalmazhatóságának előfeltételével együttesen. Célszerű tehát a Wade-clusterek körében folytatni a tanulmányokat, s ehhez nyújtott újabb adatokat és segítséget WADE 1997-ben megjelent munkája [1.9] [5.64].

WADE és munkatársai szóban forgó alkotásának rendkívül hasznos szemléletességét nagymértékben elősegíti a szerkezetek modellezése, melyből egyértelműen kitűnik a fragmensek donáló-képessége:

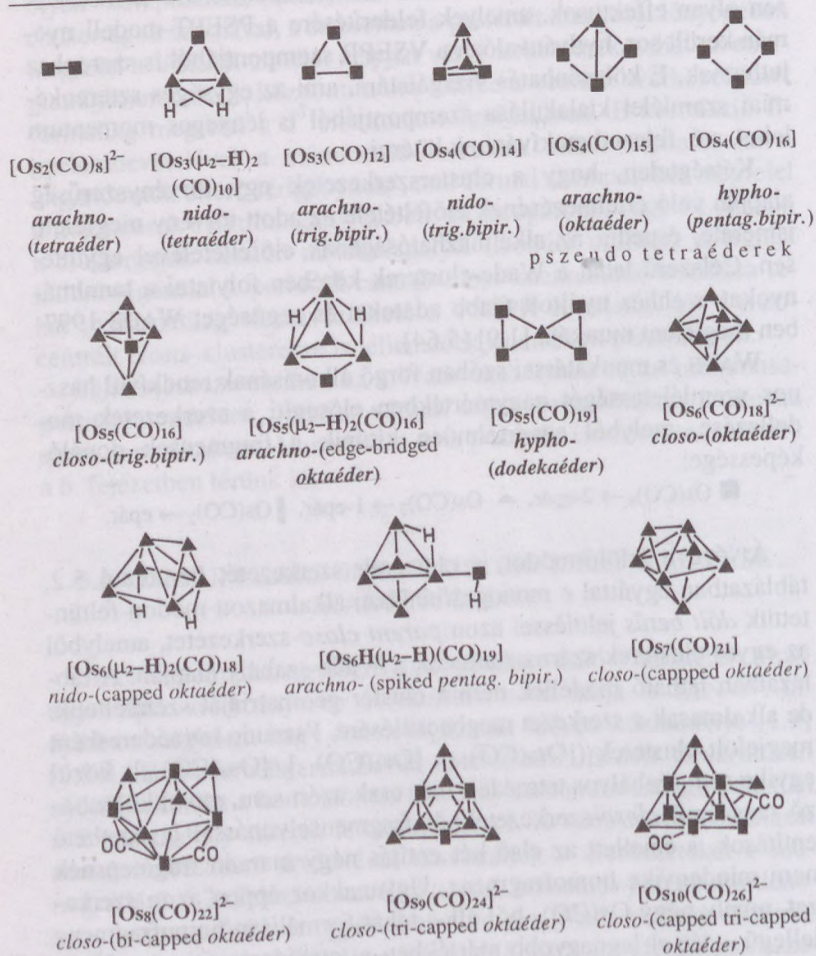


Átvéve e jelölésmódot, a clusterek szerkezetét bemutató 5.2. táblázatban egyúttal e monográfiánkban alkalmazott módon feltüntetjük *dőlt betűs* jelöléssel azon *parent closo*-szerkezetet, amelyből az egyes clusterek származtathatók a Wade-szabály alapján. A táblázatban látható modellek nem a cluster geometriáját szemléltetik, de alkalmasak a szerkezet megbecsülésére. Pszeudo tetraéderesként megjelölt clusterek ($[\text{Os}_4(\text{CO})_{14}]$, $[\text{Os}_4(\text{CO})_{15}]$, $[\text{Os}_4(\text{CO})_{16}]$) közül egyike sem szabályos tetraéder, már csak azért sem, mivel különböző tagszámú *closo*-szerkezetekből fragmenselvonással levezethető entitások, s emellett az első két entitás négy maradó fragmensnek nem mindegyike homofragmens. Ugyanakkor éppen azon szerkezet, amely négy $\text{Os}(\text{CO})_4$ -ból áll – tehát formálisan homofragmens jellegű – tér el legnagyobb mértékben a tetraéderes szimmetriától, ami a váz elektronpopulációjának következménye.

5.2. táblázat

Homoatomos ozmium-clusterek szerkezete WADE adatai nyomán [1.9]
A clusterek szerkezetét a PSEPT értelmében a megfelelő *closo*-clusterből kiindulva értelmeztük

■ $\text{Os}(\text{CO})_4 \rightarrow 2$ -epár, ▲ $\text{Os}(\text{CO})_3 \rightarrow 1$ -epár, ▮ $\text{Os}(\text{CO})_2 \rightarrow 0$ -epár



Vegyük tekintetbe tehát, hogy a 2.3. ábrában (lásd. 54. oldal) bemutatott geometriák csak szigorúan homofragmensű clusterok esetében felelnek meg az energiaminimumnak, és a *closó*-szerkezetekből kiindulva tagszámelvonással a Lipscomb-féle módszerrel levezetett preferált szerkezetek többnyire egy lehetséges izomer geometriáját hivatottak jellemezni.

Újra hangsúlyozzuk, hogy az 5.2. táblázatban WADE modellezésével a clusteralkotó fragmensek donálóképességét szemléltetjük, ami a tagszámmal összevetve, a Wade-féle *capping szabály* figyelembevételével nyújtja a cluster kötéselméleti és szerkezeti jellemzését.

Érdekes összevetni a táblázatban feltüntetett *capped*, *edge-bridged* vagy a *spiked* szerkezeteknél a tagszám és a váz elektronpopulációjának az arányát, amiből – figyelembe véve a *capping szabály* alapján levonható következtetéseket – megállapítható, hogy e szerkezetekben a látszólag exopozíciójú fragmensek egyenlő mértékben hatnak a váz elektronpopulációjára, és egyaránt csökkentik a clusterszerkezet szimmetriáját.

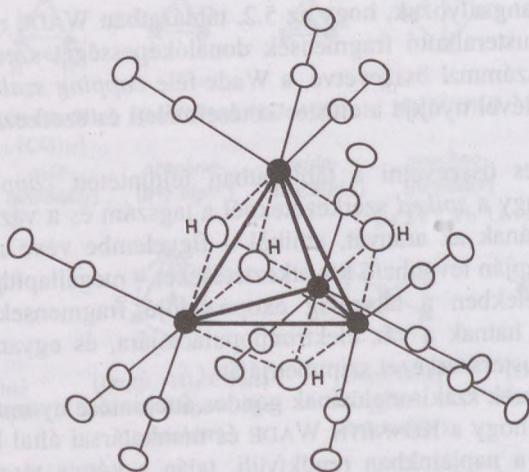
A clusterok szakirodalmának gondos áttekintése nyomán be kell vallanunk, hogy a KENNETH WADE és munkatársai által kezdeményezett és a napjainkban rendkívüli, talán a kémia tárgykörében még ez ideig nem tapasztalt, világszerte folyó széles körű kutatási tevékenység részeredményeit – általunk a szakirodalom követéséhez minimálisan szükségesnek ítélt – jellemzőit kíséreltük meg ismertetni az 5.2. táblázatban is, elsősorban a hazai felsőoktatási képzés ismeretanyaga kiegészítésének elősegítése céljából.

Érdekes megjegyezni, hogy az Os-karbonil-clusterok összehasonlítása során is megállapítható: a $(\mu_{2-3}\text{-CO})/2$ és a $(\mu_{2-3}\text{-H})$ izoelektronos donorok, mint *endo*-fragmensek (vagyis beépülnek a clustervázba, de nem tekintjük azokat clusterépítő tagoknak), és azok negatív töltéssel való ekvivalens helyettesítése a cluster alapszerkezetét ugyancsak nem változtatja meg. Példaképpen az alábbi clusterok izoszerkezetűeknek tekinthetők:

$[\text{Os}_4(\text{CO})_{14}]$, $[\text{Os}_4\text{H}(\text{CO})_{13}]^-$, $[\text{Os}_4\text{H}_2(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $[\text{Os}_4\text{H}_2(\text{CO})_{13}]$, $[\text{Os}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$, $[\text{Os}_4\text{H}_4(\text{CO})_{12}]$ formálisan pszeudo tetraéderek, de

figyelembe véve a Wade-szabály alapján a származtatásukat *nido*-(*trigon. bipyramis*)-ok;

míg az $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{11}]^-$, $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{11}]$, geometriai szempontból *trigonális planáris* molekulák, de mint *clusterek*: *arachno*-(*trigon. bipyramis*)-ok.



5.12. ábra. A $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ cluster szerkezete neutrondiffrakciós analízis révén az [5.68] közlemény alapján. Az üres körök jelzik a H-atomok helyzetét

Ismeretes, hogy az *endo*-pozíciójú H-atomok függetlenül attól, hogy μ_2 , tehát *edge-bridged*-, vagy μ_3 , tehát *capped*-helyzetűek olyan clustertagok, melyek nem változtatják számottevően a cluster alapszerkezetét, s ezért a Wade-szabály alkalmazásakor azokat jogosan nem számítják a clusterépítő tagok sorába. Az *endo*-H-atomok pozíciójának meghatározása az általánosan használt szerkezet-meghatározási módszerek alapján nem dönthető el, ezért LIPSCOMB nyomán azokat általánosan μ_2 -helyzetűnek tekintik a szakirodalomban. Tudomásunk szerint 1997. októberében jelent meg az első olyan közlemény, melynek célja kifejezetten az *endo*-H helyzetének meghatározása. A. SIRONI és társszerzői [5.68] a

$[\text{Re}_4(\mu_3\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ *closo-tetraéder* szerkezetű cluster neutron-diffrakciós analízise révén igazolták a H-atomok μ_3 -pozícióját (lásd 5.12. ábra).

Tévedések elkerülése véget megjegyezzük, az Os-karbonil-clusterek szerkezetének bemutatása során nem törekedhettünk teljességre. A témakör iránt érdeklődők figyelmét felhívjuk a Comprehensive Organometallic Chemistry II. kézikönyvsorozat 7. kötetére [5.65], ahol a 12.–14. fejezet foglalkozik a triatomos, $\text{Os}_3(\text{CO})_n\text{L}_m$ összetétellel jellemezhető clusterekkel 1067 irodalmi hivatkozás alapján, valamint a 16. fejezetre, amelyben az 5-nél magasabb tag-számú homoatomos Os-karbonil-clusterek 83-féle, kísérletileg meghatározott szerkezete található, jórészen azonos összetételű izomerek példáján.

5.3.1. A WADE-SZABÁLY TAGADÁSÁNAK KÖVETKEZMÉNYEI

Feltehetően a bőség zavara vezetett vitatható véleményekhez a clusterekkel foglalkozó, főleg korábbi közleményekben, mint például [5.66], amelyben néhány elgondolkodtató megállapítás olvasható – „a clusterkémiája fejlődése olyan bonyolult és változatos szerkezeteket eredményezett, melynek parallelitása nem tapasztalható a *főcsoportok* esetében.”...”szférikus deltaéderek sem várhatók” – ismervén a klasszikus elektronhiányos clusterok, a fullerének szerkezetét (a szén is főcsoportbeli elem !). Ilyen vélemények odáig vezettek, hogy a p-mező sztereoekémiája gyakorlatilag elkülönült a d-mező sztereoekémiájától. Még meglepőbb jelenség hogyha például az Os-clusterok szerkezetének „értelmezése” során csak az Os-tartalmú fragmenseket vesszük figyelembe, és ily módon kényes szerkezeteket alkotunk (lásd [5.65]-ben például a 914. oldalt), pedig ezek egyébként – az összes clusterépítő fragmensek figyelembevétele esetén – a Wade-szabálynak megfelelő szerkezetű clusterok. Követve e sajátos felfogást az alábbi borán-clusterok tekinthetnének például di-rodano-clusternek a *closo*-(bi-capped *tetragonális antiprizma*)-[1-Et-6,7-($\eta^5\text{CC}_5\text{Me}_5$)₂-6,7,1-Rh₂NB₇H₇] cluster [4.21], vagy egyszerűen tri-kobalto-clusternek a *closo*-(okta-

éder)-[(CpCo)₃(CO)B₃H₃] clustert [4.18], nem véve tudomást a clusterépítő BH-fragmensekről. Sajnos a szakirodalomban az ilyen érthetetlen felfogás nem ritka jelenség, de a felreértés elkerülése véget megjegyezzük, hogy nem jellemző e felfogás a fent hivatkozott munkákra, amelyek inkább elrettentő példaként ismertetik azokat [4.21 és 4.18].

Sok vonatkozásban napjainkban is felhasználható, értékes információkat nyújt OWEN 1988-ban megjelent munkája [5.60] például az egyes fragmensek elektrondonálásáról. Ami viszont szembetűnő, az a cluster definíciója, mely szerint minden olyan entitás, melyben három fém-fém kötés van clusternek tekinthető, és nem tartja szükségesnek a kötéstípusok ismeretét azon belül. Láthatóan elválasztja a d-mezőbeli clusterok tárgyalását az elektronhiányos poliboránok elméleti problémáitól, s így tulajdonképpen vitatja a Wade-féle elméletet, annak általános érvényességét.

Válaszalat emelni a főcsoportbeli elemek és a d-mezőbeli elemek clusterai közé, és azok sztereokémiáját is indokolatlanul szétválasztani nem tűnik szerencsésnek, még kevésbé előnyösnek a sztereokémia fejlődése szempontjából.

Amennyiben a clusterok fogalmát korlátozzuk az *elektronhiányos*, két-, illetve többatomos entításokra, úgy megmaradhatunk a PSEPT egységes érvényessége és alkalmazása vonalán. Viszont kétségtelen, hogy olyan többatomos rendszereket, függetlenül attól, hogy azt s-, p-, d- vagy f-mezőbeli elemek alkotják, melyeknek nincs elektronhiányos jellegre utaló többc centrumú kötésük nem tekinthetjük Wade-clusteroknak, és a szerkezetük értelmezésére ily módon a Wade-szabály alkalmazása vitatható kísérletnek tekinthető.

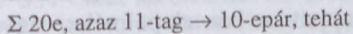
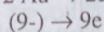
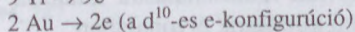
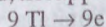
Érdekes módon a szakirodalomban sajátságos kritikai észrevételekkel találkozhatunk a Wade-szabály alkalmazhatósága kapcsán. Az egyik már említett jellemző módszer, hogy olyan nem-elektronhiányos többatomos rendszerekre kívánják alkalmazni, melyekben 2e–3c kötések képződése eleve kizárt. A másik még feltűnőbb eljárás, hogy ugyan elektronhiányos clusterok esetében, de olyan szerkezeti problémákra várnak választ, melyre nézve a Wade-szabály kapcsán eleve értelmetlen elvárás. E közlemények között is élen jár

HALET: *Limitations of the polyhedral skeletal electron pair theory in organometallic cluster chemistry: examples in tri- and tetra-metallic systems* [5.67].

Nem várható például a Wade-féle elmélet alapján annak eldöntése, hogy heteroatomos szerkezeteknél, például az $[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{Bi}_2]$, vagy az analóg $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}\text{Bi}_2]$ esetében a Bi-atomok *orto*-, vagy *para*-helyzetűek, mivel az döntő mértékben az előállítás módjától, az előkezeléstől, vagy a mérés hőmérsékletétől függ, bár az energiaminimumnak feltehetően mindkét cluster esetén a *para*, ill. a *transz* helyzet felel meg. Amennyiben a szóban forgó két molekula szerkezetmeghatározása során a Bi-atomok pozíciójában eltérő geometriát észleltek, az nem a PSEPT korlátja és nem a szerkezetmeghatározás hibája. Egyébként természetesen a vázizoméria, az *exo*-ligandumok izomériája, a fluxionális izomeria, a kötéshossz és a kötési entalpia közötti kapcsolat, energetikailag igen hasonló állapotokat és a geometriák tömegét eredményezheti, emellett a legkisebb energiájú állapot élettartama is igen rövid lehet, és feltehetően az azok közötti egyensúly beállása elsősorban a szintézismód és a termikus stabilitás függvénye. Mindamellett az esetek többségében a Wade-szabály figyelembevételével, az annak alapján preferált szerkezet többnyire megbízhatóan prejudikálható. Nincs nagyobb hiba, mint egy véletlenszerű átmeneti állapotra vonatkozó kísérleti adatok illusztrálása céljából lemondani az egységes sztereokémiai elméletről és szemléletről, amelyet az elektronhiányos clusterek körében a Wade-féle PSEPT képvisel.

A Wade-féle elmélet, a PSEPT sikereként lehet elkönyvelni az alábbi polianionos pentacapped szerkezet értelmezését is:

hypho-(pentacapped, tricapped *trigonális prisma*)- $[\text{Ti}_9\text{Au}_2]^{9-}$ [5.55]:



$n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+1-2)\text{-epár}$, *closo bi-capped* szerkezet, vagy

$n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+2-3)\text{-epár}$, *nido tri-capped* szerkezet, vagy

$n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+3-4)\text{-epár}$, *arachno tetra-capped* szerkezet,

vagy

$n\text{-tag} \rightarrow (n-1)\text{-epár}$, vagyis $\rightarrow (n+4-5)\text{-epár}$, *hypho penta-capped* szerkezet.

Idézet a cikkből [5.55]: „The first remarkable features of this structure are, first, the presence of an isolated „naked” hetero-atomic polyanion $Tl_9Au_2^{9-}$, and second, the coexistence with the „parent” **pentacapped** trigonal prismatic Tl_{11}^{7-} ”

A pentacapped szerkezet realizálása azért is figyelemreméltó, mivel a *capping rules* rugalmas alkalmazhatóságát illusztrálja, ez egyúttal bátorít az eddig határesetnek tekintett *hypho*-szerkezet túllépésének lehetőségére, az n -tag $\rightarrow (n+5)$ -epáros szerkezetek az ún. *klado*-szerkezetek irányába, aminek jelei a nagy tagszámú borán-clusterek esetében mutatkoztak a szakirodalomban, különösen capped entitásoknál.

Az izomerizációs folyamatok mechanizmusára vonatkozó eddigi tapasztalatokra, és a heterofragmensek esetében a feltételezhetően legalacsonyabb potenciális energiájú cluster-szerkezet becslésének lehetőségére a 6. fejezetben részletesen kitérünk.

Összegezőképpen megállapítható, hogy a Wade-clusterek olyan speciális többatomos entítások, amelyek szokatlanul nagy kémiai stabilitása azok elektronhiányos jellegével függ össze. E clusterek olyan elektronpufferek, melyek képesek fragmenseként felvenni elektronban gazdag egységeket (d^{9-10} konfigurációjú átmenetifémek fragmanseit), sőt az elektronban gazdagabb, de még mindig elektronhiányos, nagy tagszámú nyitott clusterek (*arachno*, *hypho*, *klado*) révén elektronban szegény d -mezőbeli fragmensek (d^{1-3} konfigurációjú átmenetifémek) felvételére is, miközben a cluster-szerkezet a Wade-szabálynak megfelelően, tehát prejudikálható formában megváltozik. A nagy tagszámú heteroatomos clusterek szintézise révén az előállítható entítások összetételi variációja szinte felmérhetetlen, s így az átmenetifém-clusterek szerkezetvizsgálata és a gyakorlati felhasználásuk kutatása várhatóan hosszabb ideig lesz a kémiai kutatások élvonalában.

E fejezet zárszava – úgy véljük – az a konklúzió lehet, hogy a sztereo-kémia alapjait a két alapelmélet, egyrészt a SIDGWICK, POWELL, NYHOLM és GILLESPIE által kidolgozott Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR, elmélet és modell, másrészt a clusterek kötéselméletét és szerkezetének értelmezését megalapozó Wade-féle Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory, PSEPT,

együttesen határozza meg. A sztereoekémikusok ezek alkalmazása során az azoktól való eltérés esetén annak okát és magyarázatát tűzhetik ki célul.

IRODALOM

- [5.1] ELLIS, J. E. – YUEN, P. – JANG, M.: *J. Organomet.Chem.*, **1996**, 507, 283.
- [5.2] HERBERHOLD, M. – KUHNLEIN, M. – SCHREPPERMANN, M. – ZIEGLER, M. L. – NUBER, B.: *J. Organomet. Chem.* 398, **1990**, 259.
- [5.3] LUCAS, N.T. – HUMPHREY, M. G. – HOCKLESS, D. C. R.: *J. Organomet. Chem.* 535, **1997**, 175.
- [5.4] WILLIAMS, P. D. – CURTIS, M. D.: *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4562.
- [5.5] SHAPOSHNIKOVA, A.D. – DRAP, M.V. – KAMALOV, G. L. – PASINSKII, A. A. – EREMENKO, I. L. – NEFEDOV, S. E. – STRUCHKOV, Yu. T. – YANOVSKII, A. I.: *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 1o9.
- [5.6] KONCHENKO, S. N. – VIROVEC, A. V. – VARNEK, V. A. – TKACHEV, S. V. – PODBEREZSKAYA, N. V. – MAKSAKOV, V. A.: *Zh. Strukt. Khim.* **1996**, 37, 346.
- [5.7] MATHUR, P. – CHAKRABARTY, D. – HOSSAIN, M. – RASHID, R. S – RUGMINI, V. – RHEINGOLD, A. L.: *Inorg. Chém.* **1992**, 31, 108.
- [5.8] ARNDT, L. W. – DARENSBOURG, M.Y. – FACKLER, J. P. – LUSK, R. J. – MARLER, D. O. – YOUNGDAHL, K.A.: *J.Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 218.
- [5.9] KIRTLEY, S. W. – OLSEN, J. P. – BAU, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4532.
- [5.10] CIRJAK, L.M. – HUANG, J. Zh. – DAHL, L. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6623.
- [5.11] BAILEY, M.F. – DAHL, L. F.: *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1140.
- [5.12] CIANI, G. – D'ALFONSO, G. – FRENI, M. – ROMITI, P. – SIRONI, A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 339.
- [5.13] BERINGHELLI, T. – D' ALFONSO, G. – CIANI, G. – SIRONI, A. – MOLINARI, H.: *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1281.
- [5.14] SIRONI, A.: *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1342.
- [5.15] PERGOLA, R.D. – BANDINI, C. – DEMARTIN, F. – DIANA, L. – GARLASCHELLI, L. – STANGHELLINI, L. – ZANELLO, P.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 747.
- [5.16] FARRUGIA, L. J. – SENIOR, A. M. – BRAGA, D. – GREPIONI, F. – ORPEN, A. G. – CROSSLEY, J. G.: *J. Chem. Soc Dalton Trans.* **1996**, 631.
- [5.17] TACHIKAVA, M. – SIEVERT, A. C. – MUETTERTIES, E. L. – THOMPSON, M. R. – DAY, C. S – DAY, V. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 1725.
- [5.18] JOHNSON, B. F. G. – KANER, D. A. – LEWIS, J. – ROSALES, M. J.: *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, C73.
- [5.19] ROOF, L. C. – SMITH, D. M. – DRAKE, G. W. – PENNINGTON, W. T. – KOLIS, J. W.: *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 337.

- [5.20] WALES, D. J. – STONE, A. J.: *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3120.
- [5.21] EADY, C. R. – JACKSON, P. F. – JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J. – MALATESTA, M. C. – MCPARTLIN, M. – NELSON, W. J. H.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 383.
- [5.22] HÄRKÖNEN, A. U. – AHLGRÉN, M. – PAKKANEN, T. A. – PURSIAINEN, J.: *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 191.
- [5.23] MCCARTHY, D. A. – KRAUSE, J. A. – SHORE, S. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8587.
- [5.24] JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J. – NICHOLLS, J. N. – PUGA, J. – RAITHBY, P. LR. – ROSALES, M. J. – MCPARTLIN, M. – CLEGG, W.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 277.
- [5.25] MCPARTLIN, M. – EADY, C. R. – JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 883.
- [5.26] HUGHES, A. K. – PEAT, K. L. – WADE, K.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2139.
- [5.27] KRAUSE, J. A. – SIRIWARDANE, U. – SALUPO, T. A. – WERMER, J. A. – KNOEPPPEL, D. A. – SHORE, S. G.: *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, 263.
- [5.28] ADAMS, R. D. – GOLEMBESKI, N. M.: *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, C21.
- [5.29] COLBRAN, S. B. – HAY, C. M. – JOHNSON, B. F. G. – LAHOZ, F. J. – LEWIS, J. – RAITHBY, P. R.: *J. Chem. Soc. Commun.* **1986**, 1766; COLBRAN, S. B. – LAHOZ, F. J. – RAITHBY, P. R. – LEWIS, J. – JOHNSON, B. F. G. – CARDIN, C. J.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 173.
- [5.30] JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J. – NELSON, W. J. H. – NICHOLLS, J. N. – VARGAS, M. D.: *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 255.
- [5.31] DAVIES, J. E. – NAHAR, S. – RITHBY, P. R. – SHIELDS, G. P.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 13.
- [5.32] JOHNSON, B. F. G. – KANER, D. A. – LEWIS, J. – RAITHBY, R. – ROSALES, M. J.: *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, C59.
- [5.33] BUNKHALL, S. R. – HOLDEN, H. D. – JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J. – PAIN, G. N. – RAITHBY, P. R. – TAYLOR, M. J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 25.
- [5.34] INGHAM, S. L. – LEWIS, J. – RAITHBY, P. R.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 166.
- [5.35] AMOROSO, A. – JOHNSON, B. F. G. – LEWIS, J. – RAITHBY, P. R. – WONG, W. T.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 814.
- [5.36] MATHUR, P. – GHOSH, S. – HASSAIN, M. – SATYANARAYANA, C. V. V. – RHEINGOLD, A. L. – YAP, G. P. A.: *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 57.
- [5.37] AL-MANDHARY MUNA, R. A. – LEWIS, J. – RAITHBY, P. R.: *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 247.
- [5.38] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Ed.: KING, R. B.), J. Wiley & Sons Ltd., **1994**, Vol. 2., p. 741; ALBANO, V. G. – CHINI, P. – CIANI, G. – MARTINENGO, S. – SANSONI, M.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 463.

- [5.39] QUENEC'H, P. Q. – RUMIN, R. – PÉTILLON, F. Y.: *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 93.
- [5.40] FUMAGALLI, A. – MARTINENGO, S. – ALBANO, V. G. – BRAGA, D.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1237.
- [5.41] LAUHER, J. W. – WALD, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7648.
- [5.42] LUCAS, N. G. – WHITTALL, I. R. – HUMPHREY, M. G. – HOCKLESS, D. C. R. – PERERA, S. M. P. – WILLIAMS, M. L.: *J. Organomet. Chem.* **1997**, 540, 147.
- [5.43] WU, H. – P. – YIN, Y.-Q. – HUANG, X.-Y.: *Polihedron*, Vol. 14, No. 20–21, 2993, **1995**.
- [5.44] GALSWORTHY, J. R. – HATTERSLEY, A. D. – HOUSECROFT, C. E. – RHEINGOLD, A. L. – WALLER, A.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 549.
- [5.45] CERIOTTI, A. – LONGONI, G. – MANASSERO, M. – PEREGO, M. – SANSONI, M.: *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 117.
- [5.46] DUBRAWSKY, I. – KRIEGE-SIMONDSSEN, J. C. – FELTHAM, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2089.
- [5.47] MAKSAKOV, V. A. – KIRIN, V. P. – VIROVETS, A. V. – TKACHEV, S. V. – ALEKSEEV, V. I. – PODBEREZSKAYA, N. V.: *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 27.
- [5.48] ADAMS, R. D. – BABIN, J. E. – MATHAB, R. – WANG, S.: *Inorg. Chem.* **1986**, 1623.
- [5.49] DALE, M. J. – DYSON, P. J. – JOHNSON, B. F. G. – LANGRIDGE-SMITH, P. R. – YATES, H. T.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 771.
- [5.50] FUMAGALLI, A. – ITALIA, D. – MALATESTA, M. C. – CIANI, G. – MORET, M. – SIRONI, A.: *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1765.
- [5.51] HOUSECROFT, C. E.: *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, 143, 297–230.
- [5.52] BRUCE, M. I. – NICHOLSON, B. K.: *J. Organomet. Chem.* **1983**, 252, 243.
- [5.53] ITO, L. N. – FELICISSIMO, A. M. P. – PIGNOLET, L. H.: *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 988.
- [5.54] LEWIS, J. – MOREWOOD, C. A. – RAITHBY, P. R. – DE ARELLANO, C. M.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3335.
- [5.55] DONG, Zh-Ch. – CORBETT, J. D.: *Inorg. Chem.* **1995**, 5042.
- [5.56] VILAR, L. – LAWRENCE, S. E. – MENZER, St. – MINGOS, D. M. P. – WILLIAMS, D. J.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3305.
- [5.57] FUMAGALLI, A. – MARTINENGO, S. – CIANI, G. – SIRONI, A. – HEATON, B. T.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 163.
- [5.58] CHIHARA, T. – MATSUURA, Y. – YAMAZAKI, H.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 886.
- [5.59] MINGOS, D. M. P.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561.
- [5.60] OWEN, S. M.: *Polyhedron Report Number 23. Electroncounting in Clusters: A view of the Concepts. Polyhedron*, Vol. 7, No. 4. **1988**, p.253–283.
- [5.61] ELSCHENBROICH, Ch. – SALZER, A.: *Organometallics. A Concise Introduction. Second Revised Edition. VCH, Weinheim*, **1992**, p. 495.

- [5.62] WILLIAMS, J. H. – SPANGLER, D. – FEMEC, D. A. – MAGGIORA, G. M. – SCHOWEN, R.L.: *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6621.
- [5.63] WADE, K.: *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [5.64] HUGHES, A. K. – PEAT, K. L. – WADE, K.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2139–2148.
- [5.65] *Comprehensive Organometallic Chemistry II, A Review of the Literature 1982–1994, Vol.7. Iron, Rhutenium and Osmium., Volume Editors: SHRIVER, D. F., BRUCE, M. L., Pergamon, 1995, 1–1052.*
- [5.66] MCPARTLIN, M. – MINGOS, P.: *Polyhedron Vol. 3, No. 12*, pp. 1321–1328, **1984**.
- [5.67] HALET, J.-F.: *Coordination Chemistry Reviews* 635 (**1995**) 637–678.
- [5.68] MASCIOCCHI, N. – D'ALFONSO, G. – KOCKELMANN, W. – SCHÄFER, W. – SIRONI, A.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1903.

6. A PSEPT ÉS A VSEPR KÖZÖS VONÁSAI

Az előző fejezetekben a PSEPT kialakulásával és a clusterszerkezet értelmezésében betöltő szerepével részletesen foglalkoztunk. Az egységes – a komplexek szerkezetére is kiterjedő – sztereokémiai szemlélet kialakítása szempontjából szükségesnek láttuk a VSEPR és a PSEPT közös vonásainak, a két sztereokémiai elmélet kölcsönös egymásra hatásának áttekintését. Gyakori példa, hogy egyes entitások kezelhetők egyaránt komplexként és clusterként is. Példaképpen az $[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ összetételű molekula tekinthető *kétligandumos komplexnek*, de *conjuncto-di-(como-closo)-clusternek* is. Többféle fogalom, jelenség, amely a komplexek szerkezetkutatása során alakult ki, mint például az izolobalitási analógia, a szerkezeti átrendeződés, vagy a Jahn–Teller-effektus a clusterszerkezetek értelmezése során is alkalmazást nyert, s annak révén azok jelentősen továbbfejlődve visszahatottak a VSEPR szabályok értelmezésére és fejlesztésére. E fejezet címében kitűzött vizsgálat megkönnyítése érdekében szükségesnek láttuk a VSEPR áttekintését elsősorban e könyvsorozat 30. kötetében [6.4] kifejtett általános érvényű alkalmazási lehetőségek, és a sztereokémiai szabályok rövid összefoglalásával.

6.1. A VSEPR, A MAI SZTEREOKÉMIA ALAPKÖVE

TSUCHIDA [6.1] 1939-ben, SIDGWICK és POWEL 1940-ben [6.2] tehát szinte egy időben fejtették ki, hogy a molekulák alakját a molekulák központi atomjának vegyértékhéjában elhelyezkedő kötő és nemkötő vegyértékelektron-párok elrendeződése, az azok közötti taszító hatás határozza meg. A vegyértékelektronpár-taszítási

elmélet, Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR-elmélet, népszerűsítésében és az egyetemi oktatásba való bevezetésében GILLESPIE-nek jelentős szerepe volt, nem utolsósorban „Molecular Geometry” c. 1972-ben megjelent könyvével [6.3]. A VSEPR-nek hazai szakmai körökben való elterjedését a monográfia szerzőinek egyike a korábban is idézett könyvével [6.4] remélhetően hatékonyan támogatta.

Azon Olvasók számára, akiket a VSEPR-elmélet továbbfejlesztése, különösen az s,p-mező elemei sztereokémiájában elért újabb eredmények értelmezése terén részletesebb információk iránt érdeklődnének, ajánljuk RONALD J. GILLESPIE és HARGITTAI ISTVÁN 1991-ben megjelent könyvét [6.5].

A VSEPR sztereokémiai jelentőségének felismerését tükrözi a kvantumkémikusok érdeklődése és igénye annak mélyebb elméleti alátámasztására vonatkozó kutatások irányába. A T. Olvasók figyelmét MAYER ISTVÁN munkájára kívánjuk e témakörben felhívni, akinek köszönettel tartozunk a 6.1.3. fejezet megírásáért.

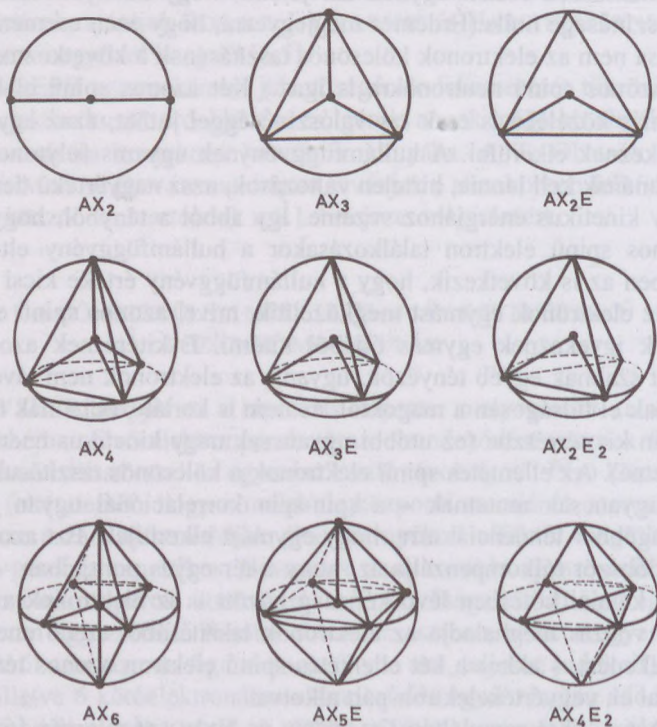
6.1.1. A GÖMBFELÜLETI MODELL ALAPJÁN EGYENÉRTÉKŰ POZÍCIÓJÚ MOLEKULÁK

A VSEPR alapját az a hipotézis képezte, mely szerint „a vegyértékhéjban lévő elektronpárok olyan elrendeződést vesznek fel, mely maximálissá teszi az egymástól való távolságot”. Első közelítésben feltételezték, hogy a molekula központi atomjának atomtörzse, azaz a zárt elektronhéjak által leárnyékolt effektív magtöltés erőtere gömbszimmetrikus. Bevezetve azon további egyszerűsítést, hogy az elektronpárok atommagtól mért távolsága közelítőleg egyenlő (ezen egyszerűsítő feltétel abban az esetben, amikor egyenlő kötésekről azaz azonos ligandumokról van szó, teljesen indokolt), a 2,3,4, illetve 6 kötőelektronáros elrendeződés egyértelműen adódik olyan modell alapján, ahol az elektronpároknak megfelelő számú pontok egy gömb felületén helyezkednek el, egymástól maximális távolságban (points-on-a-sphere model), ami a Pauli-féle tilalmi elv alapján megfelel a potenciális energia minimumának.

A Pauli-elv ugyanis általános alakjában úgy fogalmazható meg, hogy a rendszer hullámfüggvényének előjelet kell váltania, ha a függvényben két elektron koordinátáit felcseréljük. Ha azonban ez a két elektron a térnek azonos pontjában van és a spinjük is azonos, akkor a felcserélés nem változtatja meg a hullámfüggvény értékét, mivel azonos argumentumokat cserélünk fel. Ebből az következik, hogy, hogy ilyenkor a hullámfüggvény értékének nullának kell lennie, hiszen a nulla az egyetlen szám, amely egyenlő a saját ellentétéjével. A hullámfüggvény eltűnése két azonos spinű elektron összehasználatára esetén egyben azt jelenti, hogy az ilyen esemény valószínűsége nulla. (Érdemes megjegyezni, hogy ezen esemény kizárása nem az elektronok kölcsönös taszításának a következménye, pl. azonos spinű neutronokra is igaz.) Két azonos spinű elektron egymás közelébe is csak kis valószínűséggel juthat, azaz egymást igyekeznek elkerülni. A hullámfüggvénynek ugyanis folytonosnak és simának kell lennie, hirtelen változások, azaz nagyértékű derivált nagy kinetikus energiához vezetne. Így abból a tényből, hogy két azonos spinű elektron találkozásakor a hullámfüggvény eltűnik, egyben az is következik, hogy a hullámfüggvény értéke kicsi lesz, ha az elektronok egymást megközelítik, mivel azonos spinű elektronok igyekeznek egymás útjából kitérni. E kitérésnek azonban gátat szabnak egyéb tényezők, ugyanis az elektronok nem távolodhatnak el túlságosan a magoktól, és nem is korlátozódhatnak túlságosan kis térrészbe (ez utóbbi ugyancsak nagy kinetikus energiára vezetne). Az ellentétes spinű elektronok a kölcsönös taszításuk miatt ugyancsak mutatnak – a spin-spin korrelációnál ugyan jóval gyengébb – tendenciát arra, hogy egymást elkerüljék. Ezt azonban legtöbbször túlkompenzálja az, hogy a tér egyes pontjaiban – például kémiai kötésben lévő két mag között – az elektronokra ható erős vonzás meghaladja az elektronok taszításából eredő energianövekedést, s akkor a két ellentétes spinű elektron azonos térrészt foglal el, vegyértékelektron-párt alkotva.

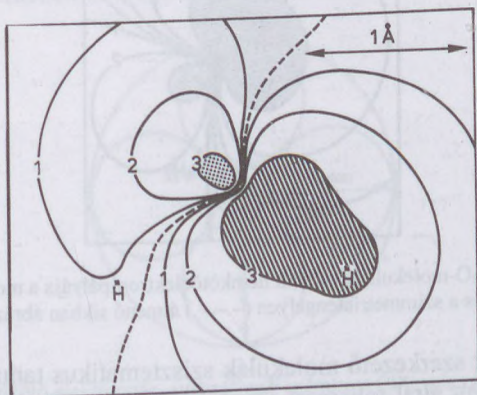
A 6.1. ábra szemlélteti GILLESPIE és NYHOLM nyomán [6.6.] a 2–4, és a 6 vegyértékelektron-páros molekulák szerkezetét a „points-on-a-sphere”, a gömbfelületi modell alapján (A a központi atom, X a kötőelektronpár, E nemkötő elektronpár), mely szerint

tehát az elektronpároknak határozott térbeli helyük és véges kiterjedésük van. Miután ezen egyszerű modellezés révén – a hivatkozott ábra feliratában levezetett összefüggések alapján – tisztázódott a nemkötő elektronpárok szerepe a molekulák alapszerkezetének kialakulásában, majd azon túlmenően magyarázatot nyert a modell révén preferált szerkezetek torzulása – a nemkötő elektronpároknak a kötőelektronpárokhoz képest nagyobb „sugarának”, tér(szög)igényének következményeként – e siker felkeltette a hazai egyetemi oktatók figyelmét [6.7. a–c]



6.1. ábra. A gömbfelületi modell révén preferált szerkezetek 2–4 és 6-elektronpáros rendszerben, mely maximálja a gömbfelületen jelölt pontok egymástól való távolságát, GILLESPIE [6.3] nyomán

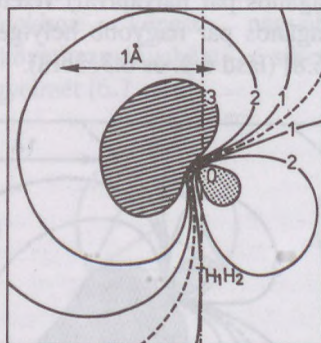
Ismeretes, hogy a kémiai szemlélet „elektronpár” -fogalmának a kvantumkémiaiában a lokalizált molekulapályák felelnek meg. PULAY és TÖRÖK az elsők között végeztek ab initio számításokat franciaországi és nyugatnémetországi tanulmányútjuk során. A H_2O -molekula lokalizált kötőelektronpárját a lokalizált nemkötő elektronpárjával (magános pár pályájával) vetették össze, és megállapították: „...a magános pár nagyobb helyigényű az O-atomon, mint a kötőpárok” [6.8] (lásd 6.2. és 6.3. ábra).



6.2. ábra. A H_2O -molekula lokalizált kötőelektron-pályája a molekula síkjában ábrázolva [6.8]. Azon területek, ahol a pályafüggvény értéke jelentős (abszolút értéke nagyobb 0,316-nál, azaz a hozzá tartozó elektronsűrűség értéke nagyobb $0,1 \text{ e/bohr}^{-3}$ -nál, be vannak vonalkázva)

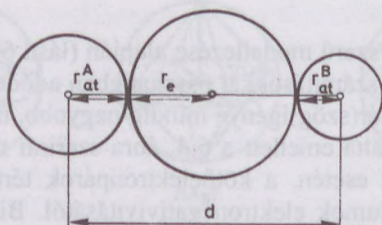
GILLESPIE egyszerű modellezése alapján (lásd 6.4. és 6.5. ábra), a kvantumkémiai számításokkal összhangban adódott, hogy a nemkötő elektronpár tér(szög)igénye mindig nagyobb, mint a kötőelektronpároké. Vizsgálta emellett a 6.4. ábra szerinti módszerrel, egyfogú ligandumok esetén, a kötőelektronpárok tér(szög)igényének függését a ligandumok elektronegativitásától. Bizonyította a két paraméter fordított arányosságát, vagyis a legkisebb térigényű ligandumnak a fluort találta. Kiterjedt vizsgálatokat végzett a továbbiakban a π -kötésrend befolyása, s a nagyméretű ligandumok

szterikus hatása vonatkozásában (konkrét adatok tekintetében utalunk az irodalomra [6.3, 6.4], az újabb adatokkal való összevethetőség érdekében ajánljuk GILLESPIE és HARGITTAI könyvét [6.5]).



6.3. ábra. A H_2O -molekula lokalizált nemkötőelektron-pályája a molekula síkjára merőleges és a szimmetriatengelyen (---) átmenő síkban ábrázolva [6.8]

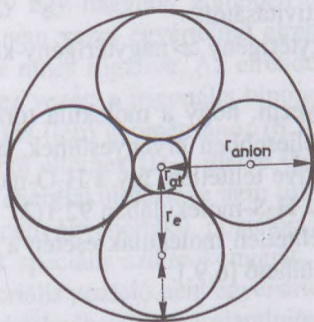
Az ismert szerkezetű molekulák szisztematikus tanulmányozása és a GILLESPIE által felismert empirikus szabályok elméleti kémiai értelmezése nyomán a sztereokémikusok következő megállapításához jutottak.



6.4. ábra. A kötélektronpár „sugará”-nak számítása Gillespie módszerével [6.4]

A számítás alapja: $d = r_{\text{at}}^{\text{A}} + r_{\text{at}}^{\text{B}} + 2r_{\text{kep}}$, ahol r_{at} – az atomtörzs sugara, r_{kep} – a kötélektronpár sugara. Homoatomos kötés esetén: $r_{\text{kep}} = r_{\text{kov}} - r_{\text{at}}$

A VSEPR értelmében a molekulák preferált alapszerkezetét meghatározza a központi atom vegyértékhéját alkotó nemkötő és a σ -kötő elektronpárok összege, és az azok közötti taszító hatás, mely a Pauli-elv alapján a spinkorrelációra vezethető vissza. A preferált szerkezet torzulása a vegyértékelektron-párok különböző tér(szög)-igényével, pontosabban a lokalizált molekulapályák eltérő átlagos sugarával, valamint a nagyméretű vagy többfogú ligandumok szterikus gátló hatásával függ össze (nem érvényesülhetnek az elektron-szerkezetből eredő kölcsönhatások).



6.5. ábra. A nemkötő elektronpár „sugará”-nak számítása Gillespie módszerével [6.4]

$$r_{nep} = 1/2 (r_{anion} - r_{at})$$

A hard-sphere modell, gömbmodell, által preferált szerkezet torzulása az alábbi egyszerű szabályokra vezethető vissza:

- a nemkötő párok térigénye nagyobb, mint a kötőpároké,
- a kötőpárok térigénye csökken az egyfogú ligandumok elektronegativitásának növekedésével,
- a H-ligandum térigénye a F-atom és a Cl-atom térigénye közötti érték,
- a π -kötésrend növeli a σ -kötés térigényét,
- nagyméretű ligandumok hasonló hatást eredményeznek, mint a térigény növelése,
- többfogú ligandumok esetén nem érvényesülnek egyértelműen az elektronszerkezetből várható hatások, de a molekula torzulásának jellege ez esetben is többnyire megbecsülhető.

A *preferált szerkezet torzulása* elsősorban két paraméter, egyrészt a *kötésszögek* (a), másrészt a *kötéshosszak* (b) változásában mutatkozik meg.

a) A *kötésszögek* az alábbiak szerint változnak a preferált szerkezethez képest a vegyértékelektron-párok közötti taszító hatás mértékétől függően:

– a elektronpárok (molekulapályák) közötti kölcsönhatás alakulása:

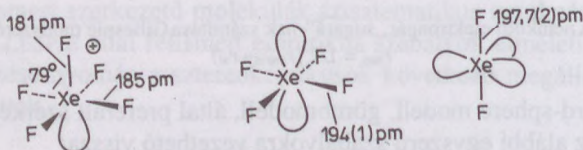
nemkötő-nemkötő $\gg$ nemkötő-kötő $>$ kötő-kötő;

– figyelembe kell venni a kötőpárok térigényének a függését a ligandum elektronegativitásától:

nagyterigény-nagyterigény $\gg$ nagyterigény-kisterigény $>$ kisterigény-kisterigény;

– fontos megjegyezni, hogy a molekula torzulását okozó fenti hatások sokkal erőteljesebben érvényesülnek, amennyiben a központi atom koordinatív telítetlen, így a H_2O -molekulában a kötésszög $104,5(1)^\circ$, míg a H_2S -molekulában $92,1(3)^\circ$ [6.5];

– a koordinatív telítetlen molekulák esetén a maximális torzulás fellépése is megbecsülhető [6.9.].



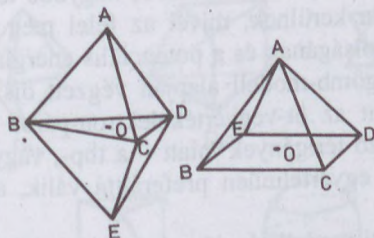
6.6. ábra. A XeF_5^+ -kationban a nemkötő elektronpárhoz *cisz*-pozíciójú kötéshossz 185 pm, míg a *transz*-pozíciójú 181 pm, a XeF_4 -molekulában a két *cisz*-pozíciójú nemkötőpárnak megfelelően a kötéshossz 194 pm, a XeF_2 ban a három *cisz*-pozíciójú nemkötőpár miatt a kötéshossz még jobban megnyúlik, 197,7 pm.

GILLESPIE és HARGITTAI [6.5] nyomán

b) A *kötéshosszak* torzulása – a p-mezőbeli központi atomú entitások esetén – általában visszavezethető a *cisz*-pozícióban lévő nemkötőpárokra, a π -kötésrendre, és egyéb olyan paraméterekre, melyek a kötésszögek torzulásához is vezetnek. Jól illusztrálható ez a hatás például a Xe-fluoridok példáján (lásd 6.6. ábra).

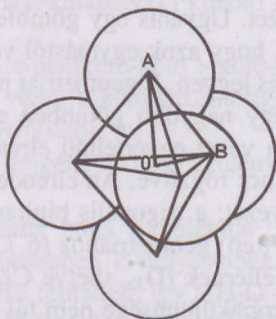
6.1.2. A GÖMBFELÜLETI MODELL SZERINT NEM-EGYENÉRTÉKŰ POZÍCIÓJÚ SZERKEZETEK

Az 5-vegyértékelektronpáros rendszerekben az előző, 6.1.1. pontban tárgyaltakhoz képest a points-on-a-sphere-, gömbfelületi-modell alapján azonos térigényű ligandumok esetén sincs egyértelműen preferált szerkezet. Ugyanis egy gömbfelületen nem lehet öt pontot úgy elhelyezni, hogy azok egymástól való távolsága azonos és egyúttal maximális is legyen. E geometriai probléma úgy is megfogalmazható, hogy egy nagyobb gömbben egyenlő nagyságú öt gömb elhelyezése nem vezet egyértelmű elrendeződéshez, a gömbök elhelyezkedése nincs rögzítve. Az elrendeződés szélső esetekben két határesethez vezet: a trigonális bipiramisos (tbp), illetve a tetragonális piramisos (tep) geometriához (6.7. ábra), melyek szimmetria szempontjából eltérnek (D_{3h} , illetve C_{4v} szimmetriájúak), és bár a két rendszer energiakülönbsége nem túl nagy, a ligandumok, az elektronpárok nem-egyenértékű pozíciója mégis befolyásolja, meghatározza azok speciális sztereokémiáját. A tbp-os geometriában a három ekvatoriális pozíció nem egyenértékű a két axiálissal, s emellett a VSEPR értelmében az energiaminimumnak megfelelő elrendeződés következménye, hogy az axiális tengelynek hosszabbnak kell lennie az ekvatoriálisnál (lásd 6.8. ábra [6.9]), ami a homo-



6.7. ábra. A trigonális bipiramis (tbp) és a tetragonális piramis (tep). A points-on-a-sphere modell értelmében az O-jelű központi-ion atomtörzse középpontjától való távolsága a csúcsoknak azonos (r). A tbp esetén $AB = AC = AD = BE = CE = DE = \sqrt{2}r$, és $BD = DC = CB = \sqrt{3}r$; a tep esetén minden élhossz egyenlő, $\sqrt{2}r$

ligandumos felépítésű molekulák például, PF_5 , PCl_5 esetében a kísérleti adatokkal összhangban van [6.5]. E tény – az említett egyszerűsítő feltételek mellett bevezetett – Gillespie-féle points-on-a-sphere modell hasznosságának egyértelmű bizonyítékaként is tekinthető.



6.8. ábra. Öt vegyértékelektron-pár trigonális bipiramisos elrendeződése a központi ion atomtörzse körül. Az axiális kötéshossz hosszabb az ekvatoriálisnál: $OA = \sqrt{2} OB$. Az ekvatoriális-ekvatoriális kötésszög = 120° , míg az axiális-ekvatoriális kötésszög = 90° [6.9]

A tbp-elrendeződés kötésszögeiből (6.8. ábra) következtethetünk a molekula szerkezetére, ha abban különböző térigényű ligandumok vagy nemkötő párok vannak. A nagyobb térigényűek ekvatoriális pozícióban kerülnek, mivel az felel meg azok egymástól való nagyobb távolságának és a potenciális energia minimumának. A hard-sphere-, gömb-modell alapján végzett diszkrét geometriai számítások szerint az öt-vegyértékelektron-páros molekuláknál – éppen a különböző térigények miatt – a tbp-, vagy ellenkezőleg a tep-elrendeződés egyértelműen preferálttá válik, amint ezt a 6.1. táblázat mutatja.

A gömbfelületi modell alapján nem jutunk egyértelműen preferált szerkezethez a 7-, 8-, 9-ligandumos komplexek esetében sem (a 6.9 és a 6.10. ábra szemlélteti a 7-, és 8-elektronpáros rendszerek néhány geometriai modelljét és azok szimmetriáját). Nem lehet meglepő tehát, hogy homoligandumos szerkezetek esetében a leg-

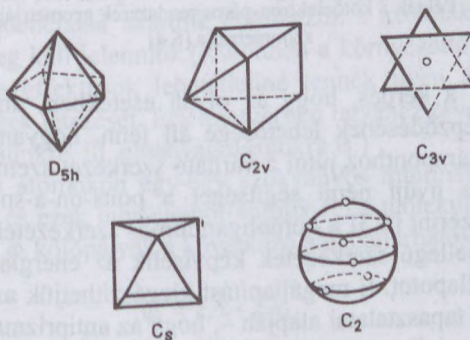
különbözőbb geometriát észlelték, ami nem jelenti a VSEPR korlátozott érvényességét, sőt a szerkezeti izomerek nagy száma egyenesen abból következik. Természetesen különböző térigényű ligandumok vagy nemkötő elektronpár esetén ilyen koordinációknál is lehet egyértelműen preferált szerkezet. Példaképpen az $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$ anion szerkezete, D_{5h} szimmetriájú, pentagonális bipiramisos elrendeződés, de ez esetben magától értetődően a nagyobb térigényű O-ligandumok kerülnek axiális pozícióba, mivel az ekvatoriális-ekvatoriális kötősszög $360/5 = 72^\circ$, míg az axiális-ekvatoriális kötősszög 90° -os.

6.1. táblázat

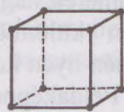
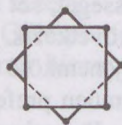
Öt-vegyértékelektronpáros elrendeződések diszkrét geometriai számítások alapján [6.11]*

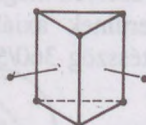
A térigényt reprezentáló gömbök	Elrendeződés
5 egyenlő	tbp vagy tep
4 egyenlő, 1 nagyobb	tep
3 kisebb, 2 nagyobb	tbp
2 kisebb, 3 nagyobb	tbp

* HOLLAI M. számításai nyomán (lásd [6.4])



6.9. ábra. 7 vegyértékelektron-páros rendszer néhány geometriai modellje és azok szimmetriája [6.4]


 O_h

 D_{4d}

 D_{2d}

 C_{2v}

 D_{3d}

 D_{3h}

 D_{6h}

6.10. ábra. Példák 8 kötőelektron-páros rendszerek geometriájára és azok szimmetriájára [6.4]

Felmerül a kérdés, hogy az olyan esetekben, amikor sokféle szerkezet képződésének lehetősége áll fenn, hogyan lehet mégis valamilyen támponthoz jutni a várható szerkezet szempontjából? E kérdéshez is nyújt némi segítséget a poits-on-a-sphere modell. GILLESPIE szerint [6.3] a homoligandumos szerkezetek esetében az antiprizma jellegű szerkezetek képviselik az energiaminimumnak megfelelő állapotot. E megállapítást kiegészíthetjük azzal – az előző fejezetek tapasztalatai alapján –, hogy az antiprizma geometriájú elrendeződés jellemző a homofragmens felépítésű Wade-clusterekre is.

6.1.3. A VSEPR SZABÁLYOK EGYSZERŰ ÉRTELMEZÉSE A HIBRIDIZÁCIÓS MODELL KERETÉBEN

Írta: Mayer István [6.11]

A főcsoportbeli elemek vegyületei esetén a VSEPR-elméletnek a vegyértékszögre vonatkozó azon két szabálya, amely szerint

1. az osztatlan elektronpárok nagyobb térszöget foglalnak el, mint a kötő elektronpárok;

2. az elektronegatív szuszstituenshez kapcsolódó kötés térigénye lecsökken;

könnyen értelmezhető a variációs elv alapján a hibridizációs viszonyoknak egy egyszerű modell keretében való vizsgálatával^a. Az első szabály a következő egyenlőtlenség formájában írható fel a vegyértékszögeken keresztül:

$$\theta_{ll'} > \theta_{lb} > \theta_{bb'} , \quad (1)$$

ahol l, l' az osztatlan elektronpárokat, b, b' a kötőpályákat jelöli (a *lone pair*, ill. *bonding orbital* angol elnevezésekből). A második szabály az első finomításának tekinthető.

Vizsgáljunk egy olyan közelítést, amelyben a molekula hullámfüggvényét kétszeresen betöltött, szigorúan lokalizált molekulapályákból építjük fel. Ez persze nem nagyon pontos leírás, de mi igen általános tendenciákat akarunk értelmezni, s azoknak már ezen a szinten is meg kell jelenniük. (Különben a környezettől erősen függő finomabb effektusok lehetetlenné tennék ilyen általános törvényszerűségek létezését. Értelemszerűen ugyanez érvényes a többi egyszerűsítésünkre, ill. elhanyagolásunkra is.)

Az egyes atomokon egy-egy szokványos minimális $s-p$ bázist veszünk fel, és ezek hibridjeiből építjük fel a molekulapályákat. A kétcentrumú φ_i kötőpályák a következő alakban írhatók fel:

$$\varphi_i = c_i h_i + d_i \kappa_i , \quad (2)$$

^a Nem vizsgálunk feszített rendszereket, sem a hipervalens állapotban lévő elemek esetét, amelyeknél a d -pályák járuléka nem elhanyagolható.

ahol h_i a központi atomnak a megfelelő ligandum felé irányított hibridpályája, κ_i egy a ligandumhoz tartozó pálya, c_i , ill. d_i a megfelelő pályakoefficiensek. Az osztatlan elektronpárokat teljesen a központi atomon lokalizálnak tekintjük; ezek is leírhatók a (2) egyenlettel, ha a $c_i = 1$, $d_i = 0$ értékeket vesszük fel. (Ekkor persze κ_i eltűnik a kifejezésből.)

A c_i , d_i koefficienseket elsősorban a központi atom és a ligandum relatív elektronegativitása határozza meg: egy elektronegatívabb ligandum magához vonzza az elektronokat, ami a központi atomon kisebb c_i értéket eredményez. A továbbiakban c_i koefficienseket olyan konstansoknak tekintjük, amelyek értékét elsősorban a megfelelő ligandum határozza meg, és csak azokra a tényezőkre koncentrálunk, amelyek közvetlenül befolyásolják az adott atomon centrált h_i hibridek közötti vegyértékszögeket. (Más szóval nem vesszük explicite figyelembe, hogy a központi atom hibridizációs állapotának megváltozása kisebb változást eredményezhet a c_i , d_i koefficiensekben is.)

A h_i hibridpálya írható, mint

$$h_i = a_i s + b_i p_i \quad (a_i^2 + b_i^2 = 1), \quad (3)$$

ahol s és p_i a központi atom s és p vegyértékpályái és p_i a megfelelő kötés, ill. osztatlan elektronpár irányába mutat. Ha a p_i pálya pozitív felével a ligandum felé, akkor a_i , $b_i \geq 0$. A központi atom különböző h_i és h_j hibridjei ortogonálisak egymásra:

$$a_i a_j + b_i b_j \cos \theta_{ij} = \delta_{ij}, \quad (4)$$

ahol δ_{ij} , a h_i és h_j hibridek iránya által bezárt szög. Valós koefficiensekkel az ortogonalitás csak $\theta_{ij} \geq 90^\circ$ esetén érhető el. Így minél nagyobb a θ_{ij} szög, annál negatívabb $\cos \theta_{ij}$, úgyhogy nagyoobszög esetén az ortogonális fenntartása azt kívánja meg, hogy az $a_i a_j$ szorzatot megnöveljük a $b_i b_j$ szorzathoz képest. Tehát szoros kapcsolat van az a_i , b_i koefficiensek értéke és a θ_{ij} vegyértékszögek között; mi az utóbbiak olyan optimális értékét keressük, amelyek a lehetőleg legalacsonyabb energiájú molekulaszervezetet eredményezik.

Ennek során azt kell elsősorban figyelembe vennünk, hogy az atomi s -pályák energiája alacsonyabb, mint a p -pályáké.

A központi atom teljes q -elektronpopulációja a megfelelő s - és p -populációk (q_s , ill. q_p) összege. Könnyű belátni, hogy

$$q_s = 2 \sum_i c_i^2 a_i^2 \quad (5)$$

$$q_p = 2 \sum_i c_i^2 b_i^2. \quad (6)$$

Mivel a c_i koefficienseket közelítően konstansnak tekintjük, a q_s és q_p értékeket az a_i , b_i hibridizációs koefficiensek fogják meghatározni.

Mivel az s -pályák energiája alacsonyabb, mint a p -pályáké, energiacsökkenés érhető el, ha q_s megnő q_p rovására. A központi atom pályáinak hibridizációját egy uniter transzformáció írja le, amiből következik, hogy

$$\sum_i a_i^2 = 1, \quad (7)$$

és ennek a megszorításnak fontos szerepe van a VSEPR szabályok megértésében. Ugyanis ez azt jelenti, hogy a q_s s -pálya-populáció akkor lehet nagyobb, s így az energia akkor lehet alacsonyabb, ha azoknak a hibrideknek, amelyek mellett a megfelelő molekulapályában nagyobb c_i koefficiens szerepel, nagyobb lesz az s -karakter (azaz az a_i koefficiense), míg ugyanakkor a kisebb c_i koefficiensű pályákhoz kisebb a_i tartozik (azért, hogy az a_i koefficiensek négyzetösszege változatlanul 1 maradjon). Tehát az energia szempontjából az az előnyös, ha a legnagyobb s -karakter az osztatlan elektronpárhoz tartozik ($c_i = 1$), míg a kötőpályákhoz ($c_i < 1$) kisebb a_i értékeket rendelünk. Az s -karakterek eloszlása a vegyértékszögeket a (4) ortogonálási feltételen keresztül a következőképpen befolyásolja:

Ha két osztatlan elektronpár, $l = h_i$ és $l' = h_j$, van a központi atomon, akkor csak úgy lehet a_i és a_j értéke egyidejűleg nagy, hogy a θ_{ij} szög eléggé kinyílik ahhoz, hogy $\cos\theta_{ij}$ értéke elég nagy negatív értéket vehessen fel. Így az osztatlan elektronpárok közötti szög lesz a legnagyobb – hiszen a kötőpályákhoz kisebb a_i koefficiensek tartoznak. Ennek megfelelően az osztatlan párt, ill. a kötőpályát alkotó hibridek közötti ortogonalitás kisebb vegyértékszög mellett érhető el, mint az osztatlan párok közötti szög, s két kötőpálya közötti szög természetszerűleg még kisebb lesz. Tehát az (1) egyenlőtlenségnek az atomi s - és p -pályák energiája közötti energiakülönbségből adódó:

$$a_i a_i' > a_i a_b > a_b a_b', \quad (8)$$

egyenlőtlenségnek közvetlen következményei.

Ha a φ_i lokalizált molekulapálya a központi atomnál elektronegatívabb ligandum felé irányul, akkor az elektronok az utóbbi felé tolódnak el benne, vagyis a c_i koefficiense kicsi lesz. Ez azt jelenti, hogy az ilyen pályának csak kisebb jelentősége van az atom eredő s -populációjára szempontjából. Következésképpen némi további energianyeresség érhető el, ha ilyen polarizált kötést alkotó hibrid s -karakterét csökkentjük, és ezen az áron megnöveljük az osztatlan elektronpárokat, ill. polarizálatlan kötések alkotó hibridek s -karakterét. A kisebb a_i koefficiens kisebb θ_{ij} értékeket eredményez, vagyis az elektronegatív ligandummal képzett kötés térigénye kisebb, mint egy polarizált kötés. (Ellenkező effektusnak kell fellépnie, ha az adott kötésben a vizsgált központi atom az elektronegatívabb partner.) Ily módon analízisünk elméleti megalapozást nyújt az NMR kémiai eltolódások stb. vizsgálatán alapuló empirikus Bent-szabályra [H. A. BENT: Chem. Rev. 61, 275, 1961] is, amely szerint „az atomi s -karakter az elektropozitív, az atomi p -karakter az elektronegatív szubsztituens felé mutató pályákban koncentrálódik”.

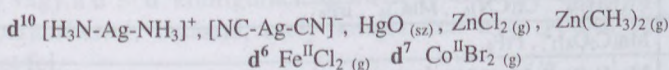
6.2. JAHN–TELLER-EFFEKTUS SZEREPE A KOMPLEXEK SZERKEZETÉBEN

A d-mezőbeli központi atomok zárthéjú – d^0 - és d^{10} -es elektronkonfigurációjú – szerkezetei, komplexei és clusterei esetén egyaránt jó közelítéssel alkalmazhatók a VSEPR-elmélet GILLESPIE által bevezetett szabályokkal. Nyílt héjú szerkezeteknél, azaz a d^{1-9} -es konfigurációknál, bizonyos esetekben olyan szerkezetű komplexek képződnek, amelyek a VSEPR szabályai alapján nem várhatók, például planáris AX_4 szerkezetek, vagy a homoligandumos szerkezeteknél az AX_6 geometria gyakran nem oktaédres, hanem tetragonális bipiramisos.

6.2.1. JAHN–TELLER-EFFEKTUS SZEREPE A d-MEZŐBELI KOMPLEXEK SZERKEZETÉBEN

Tegyük szisztematikus vizsgálat tárgyává a VSEPR alkalmazhatóságát a d-mezőbeli komplexek esetében célszerűen a 2–6 koordinációk esetén, mellőzve a nemkötő párok hatását, melynek sztereokémiai aktivitásával a d-héjas szerkezetekben a tapasztalatok szerint nem kell számolnunk.

AX_2 – Lineáris szerkezet észlelhető a teljes d^{0-10} intervallumban, tehát a zárt- és a nyílt d-héjak esetén egyaránt:



AX_3 – Trigonális planáris szerkezet a d^{0-10} intervallumban, tehát a zárt és a nyílt d-héjak esetén egyaránt:

$M\{N[Si(CH_3)_2]_3, \text{ ahol } M =$	Ti^{III}	V^{III}	Cr^{III}	Fe	Co^{III}	$FeCl_{3(g)}$	$[Cu^I(CN)_3]^-$
	d^1	d^2	d^3	d^5	d^7	d^5	d^{10}

6.2. táblázat

AX₄

A d-mező elemeinek tetraéderes AX₄ geometriája

d⁰	TiCl ₄ , ZrCl ₄ , Zr(BH ₄) ₄ , CrO ₂ F ₂ [♦] , CrOCl ₂ [♦] , CrO ₃ Cl ^{-♦} , CrO ₄ ²⁻ , OsO ₄ , OsO ₃ N ⁻ , MnO ₄ ⁻ , MoO ₂ Cl ₂ [♦] , MnO ₃ F [♦]
d¹	VCl ₄ , RuO ₄ ⁻
d²	VCl ₄ ⁻ , RuO ₄ ²⁻ , FeO ₄ ²⁻
d⁵	MnCl ₄ ⁻ , FeCl ₄ ⁻
d⁷	CoCl ₄ ²⁻ , Co(NH ₃) ₄ ²⁺
d¹⁰	Cu(CN) ₄ ³⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ , Zn(CN) ₄ ²⁻ , CdBr ₄ ²⁻ , Hg(SCN) ₄ ²⁻

*A ligandumok különböző térigénye miatt torzult szerkezetek

6.3. táblázat

A d-mező elemeinek tetragonális planáris AX₄ geometriája

d⁸	Ni(CN) ₄ ²⁻ , PdCl ₄ ²⁻ , Pd(NH ₃) ₄ ²⁺ , Pd(NH ₃) ₂ Cl ₂ , Pt(NH ₃) ₄ ²⁺ , Pt(NO ₂) ₄ ²⁻ , Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂ , PtCl ₄ ²⁻ , PtCl ₃ (C ₂ H ₄) ⁻ , Pt(CN) ₄ ²⁻ , (AuCl ₃) ₂
----------------------	---

6.4. táblázat

AX₆

A d-mező elemeinek oktaéderes jellegű AX₆ geometriája

d⁰	TiCl ₆ ²⁻ , TiF ₆ ²⁻ , TaF ₆ ⁻ , NbCl ₆ ⁻ , MF ₆ , WF ₆ , MoO ₂ Cl ₄ ²⁻
d¹	TiF ₆ ³⁻ , VCl ₆ ⁻
d²	VF ₆ ³⁻ , V(NH ₃) ₆ ³⁺ , CrF ₆ ²⁻ , ReOCl ₃ (PEt ₂ Ph) ₂
d³	Cr(NH ₃) ₆ ³⁺ , Cr(CN) ₆ ³⁻ , MnCl ₆ ²⁻ , IrF ₆
d⁴	Mn(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻ , PtF ₆
d⁵	Mn(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Mn(SCN) ₆ ⁴⁻ , Fe(C ₂ O ₄) ₃ ³⁻ , CoF ₆ ²⁻
d⁶	Fe(H ₂ O) ₆ ²⁺ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Cr(CN) ₆ ³⁻ , NiF ₆ ²⁻ , Co(NH ₃) ₆ ³⁺
d⁷	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ , Co(NO ₂) ₆ ⁴⁻
d⁸	Ni(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂
d¹⁰	Zn(NH ₃) ₆ ²⁺

A 6.2.– 6.5. táblázatok alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

– vagy elismerjük, hogy a VSEPR csak korlátozott mértékben alkalmazható, azaz nincs elméleti alapokra épülő sztereokémia,

6.5. táblázat

A d-mező elemeinek tetragonális bipiramisos AX_6 geometriája [6.4]

Elektron-konfiguráció	Vegyület szerkezete	Kötéshossz	
		ekvatoriális	axiális
d^4	Megnyúlt oktaéder	pm	pm
	CrF_2	200	243
	CrS	245	288
	$CrCl_2$	239	290
d^9	CuF_2	193	227
	$CuCl_2 \cdot 2 H_2O$	228	295
	$CuF_2 \cdot 2 H_2O$	189	247
	$CuCl_2$	230	295
	$CuBr_2$	240	318
	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	205	259 (237)*
	Lapult oktaéder		
d^4	$KCrF_3$	214	200
d^9	$KCuF_3$	297	196

* A két H_2O ligandum különböző mértékben van kötve.

– vagy a $d^1 - d^9$ konfigurációknál számolnunk kell olyan speciális paraméterrel, hatással, mely kifejezetten nyílt szerkezeteknél léphet fel.

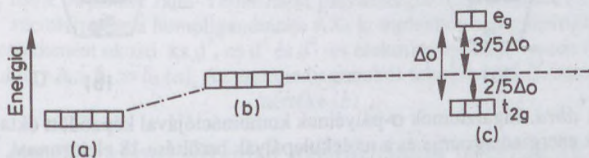
E paraméter lehet a Jahn–Teller-tézis következménye, melyet BALHAUSEN nyomán [6.12] a sztereokémiai vonatkozásban általában a következőképpen definiálnak: amennyiben egy molekula pályafüggvénye degenerált állapotban van, úgy a molekulának torzulnia kell a degeneráltság megszűnéséig. BALHAUSEN azonban óv azon feltételezéstől, felfogástól, hogy egy szimmetrikus szerkezet utólagos torzulása következne be. Az eltérés a VSEPR-révén preferált szimmetrikus szerkezettől különböző mértékű lehet. A d-mező elemeinek komplexeinél – a nyílt héjú entitásokra jellemző – primer

J-T-hatás fellépése miatt az eltérés egy adott szimmetriájú szerkezettől lehet oly mértékű, hogy az a VSEPR által preferált szerkezettel nem hozható korrelációba. A kémikus a primer J-T-hatást meglehetősen leegyszerűsített – de a célnak megfelelő, a sztereokémiai hatást szemléltető – formában többnyire ily módon fogalmazza meg: többatomos szimmetrikus, de nem lineáris molekulánál az atommagok spontán elmozdulnak egy asszimmetrikus maghelyzet eléréséig, miáltal az elfajultság csökken vagy megszűnik.

A J-T-torzulás jellegéről vagy mértékéről ez a definíció önmagában nem nyújt támpontot, de konkrét koordinációra, szimmetriára vonatkozó alkalmazása sztereokémiai szempontból megbízható, határozott információkhoz juthatunk. A problémakör könnyebb megértéséhez érdemes röviden áttekintenünk az átmenetifém-komplexek elméletét.

Az átmenetifémek komplexeinek jellegzetes tulajdonságaira, azok spektroszkópiájára, színükre, gyakran tapasztalt paramágneses jellegére röviddel a kvantummechanika felfedezése után, 1929-ben BETHE sikeres magyarázatot talált. Abból indult ki, hogy a ligandumok viszonylag gyengén és elsősorban ionosan vannak kötve a központi átmenetifém-ionhoz, s így annak elektronszerkezete viszszafejezhető a szabad, izolált ion elektronszerkezetére. A komplexet első közelítésben olyan szabad ionnak tekintette, melyet szabályosan elhelyezkedő negatív töltések vesznek körül, mivel a ligandumok negatív ionok vagy dipólus molekulák (melyek a negatív töltésű részükkel fordulnak a központi atom felé). A kristálytér-, Crystal Field-elmélet elnevezés onnan ered, hogy a kristályrácsban a közvetlen szomszédos ionok elektromos erőtere ugyanígy hat egy kiszemelt ionra. Mivel az átmenetifém-komplexek speciális tulajdonságait elsősorban a le nem zárt héjú, nyílt szerkezetek mutatják, a Bethe-féle modell, mely a ligandum elektronjait, pontosabban azok részvételét a kötések kialakításában nem veszi figyelembe, elég jól alkalmazható. E modellben a ligandumokat töltéssel helyettesítjük, melyek elektromos erőterének hatására az izolált ion atomi szimmetriája megszűnik. Az ötszörösen degenerált d-pályák átlagenergiája az erőter szimmetriájától függően megnövekszik, és az elfajultság is részben megszűnhet.

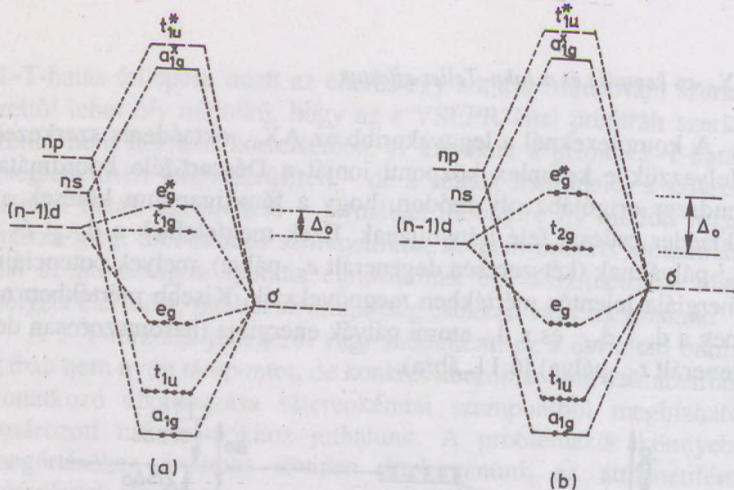
A komplexeknél a leggyakoribb az AX_6 , oktaéderez szerkezet. Helyezzük e komplex központi ionját a Descart-féle koordináta-rendszer origójába oly módon, hogy a fém-ligandum kötések az oktaéder csúcsai felé irányuljanak. Ezek megfelelnek a $d_{x^2-y^2}$ és a d_{z^2} -pályáknak (kétszeresen degenerált e_g -pálya), melyek potenciális energiája jelentős mértékben megnövekszik. Kisebb mértékben nő meg a d_{xy} , d_{xz} , és a d_{yz} atomi pályák energiája (háromszorosan degenerált t_{2g} -pálya) (6.11. ábra).



6.11. ábra. A d-pálya felhasadás az oktaéderez erőterben. A szabad ion (a) és a magasabb fekvésű szférikus erőterben lévő ion (b) pályái egyaránt ötszörösen degeneráltak. A Δ_o jelölésében az index az oktaéderez szimmetriára utal

Kötéseméleti szempontból továbbfejlődést hozott a ligandumtér-elmélet, mely a kémiai kötés kovalens jellegét veszi alapul. Az LCAO-MO közelítést alkalmazva általában a központi atom $(n-1)d$ pályáit és az ns , és np pályákat veszik figyelembe, valamint a ligandumok σ -pályáit (6.12. ábra). Összehasonlítva a kristálytér- és a ligandumtér-elmélet alapján levezetett pályae energiákat megállapítható, hogy a legkisebb energiájú átmenet mindkét esetben egy alacsonyabb fekvésű t_{2g} és egy magasabb fekvésű e_g pálya között következik be, és ezen pályák átlagenergiája mindkét esetben magasabb a szabad ion d-pályáinál.

Érdeemes megjegyezni, hogy a Jahn–Teller-elmélet értelmében a degeneráltság megszűnése a pályák felhasadása révén nem jelenti a pályae energiák átlagának megváltozását is. Tehát az oktaéderez szerkezet kisebb stabilitása bizonyos nyílt héjú szerkezeteknél a degenerált pályák J–T-hasadása során létrejövő pályák különböző betöltöttségével lehet kapcsolatban [6.12].



6.12. ábra. Ligandumok σ -pályáinak kombinációjával képződött oktaédres komplex energiadiagramja és a molekulapályák betöltése 18 elektronnal, ha a t_{2g} és az e_g -pályák között kicsi az energiakülönbség (a), illetve ha nagy (b)

A 6.13. ábra sematikusan tünteti fel a J–T-hasadás révén kialakuló pályák energiaszintjét. Az elméleti kémiai számítások szerint, az elektronspektrumokkal összhangban, a ligandumtér-hasadásra (Δ_0) és a t_{2g} szintet (δ_2), valamint az e_g szintet (δ_1) érintő J–T-hasadásra a következő összefüggés érvényes:

$\Delta_0 > \delta_1 \gg \delta_2 \gg \delta_{s,p}$, a legutóbbi mélyebben fekvő, zárt pálya J–T-hasadásának nincs kísérletileg kimutatható sztereokémiai hatása. A fenti egyenlőtlenség felhasználásával dönthető el, hogy a konkrét AX_6 szerkezetek homoligandumos esetekben mennyire térnek el az oktaédres szimmetriától. Az eltérés jellege az oktaéder valamely tengelye szerinti megnyulása vagy összenyomódása révén alakul ki tetragonális bipiramisos szerkezet képződésével. A tapasztalatok szerint az összenyomódás szilárd fázisban várható, és meglehetősen ritka.

Sztereokémiai szempontból is fontos információ, hogy a kérdéses komplex kisspin-(ks), vagy nagyspin-számú (ns). Az általános felfogás szerint:

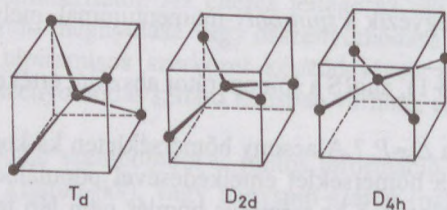
ha a Δ_0 kis értékű, akkor ns, ha a Δ_0 nagy értékű, akkor ks a komplex alakul ki.

A VSEPR alapján az AX_4 összetételű komplexek preferált szerkezete a T_d szimmetriájú tetraéder, melynek nincs szimmetriacentruma, ezért az irreducibilis reprezentációk jelzése megszűnik. A tetraédes térben a d-pályák szintén egy kétszeresen degenerált (e) és egy háromszorosan degenerált (t_2) pályára hasadnak fel, de a tetraédes térben az e szint a mélyebb és a t_2 szint a magasabb, azonban mindkét pálya – minden szimmetriára jellemzően – magasabban fekvő, mint a szabad ion ötszörösen degenerált pályája (de az átlag-energiájuk megfelel a gömbszimmetrikus erőterben lévő ötszörösen degenerált pálya energiájának).

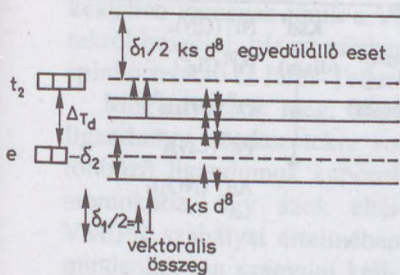
Vizsgáljuk meg most az AX_4 szerkezet esetében a primer Jahn–Teller-effektus szerepét. Mindenekelőtt érdemes rögzíteni, hogy azonos központi atomok és azonos ligandumok esetén a ligandumtér-hasadási energia a tetraédes szimmetriában 4/9-szer kisebb, mint az oktaédes elrendeződésben, tehát elsősorban a nagy spinszámú komplexek alakulnak ki. Van azonban egy egyedülálló eset, amelyet érdemes külön tanulmányozni, és ez a d^8 -as konfiguráció.

Az oktaédes szimmetria tárgyalása során felírt egyenlőtlenség itt is fennáll:

$\Delta_T > \delta_1 \gg \delta_2 \gg \delta_{s,p}$ utóbbi mélyebben fekvő, és e zárt pálya J–T-hasadásának nincs kísérletileg kimutatható sztereokémiai hatása, a J–T-hasadás δ_2 jelölése itt is a mélyebben fekvő pályára vonatkozik, amely ez esetben tehát a kétszeresen degenerált e pálya.



6.14. ábra. A tetraédes T_d elrendeződés, a D_{2d} szimmetria, valamint a D_{4h} elrendeződés kapcsolata az átmenetifémek AX_4 komplexeiben



(a)

Jahn–Teller–hatás növekedése				
— JT —> JT —> JT				
T_d	kissé torzult T_d	D_{2d}	D_{4h} (planáris) diamágneses	
d^0	d^1	d^3	Ksd^8	$S_1/2 \cdot P_a$
d^2	d^6	d^4		
d^5		d^9		
d^7		$ns(d^8) \delta 1/2 \cdot P_a$		
d^{10}		paramágneses		

(b)

6.15. ábra. A primer Jahn–Teller-hatás szerepének szemléltetése sematikus pályaenergia-diagram révén a VSEPR értelmében preferált tetraéderes elrendeződéstől való eltérésben. A diamágneses ksd^8 -as komplex elektronpopulációját jelöltük meg (a). Az elektronpopuláció figyelembevételével becsülhető meg a Jahn–Teller-hatás, J-T, növekedésének iránya $\rightarrow$ (b)

A 6.14. ábrán formálisan szemléltetjük a T_d szimmetria változását, melynek során először D_{2d} szimmetriájú szerkezet, majd a ligandumok egy síkba kerülésével a planáris elrendeződés, D_{4h} alakul ki. Az utóbbi szerkezet stabilizálódását 6.15. ábra sematikus energiadiagramja alapján értelmezhetjük. Ugyanis a d^8 -as konfigurációban a diamágneses (ez lényeges paraméter a kis spinszámú jelleg megítélése szempontjából) kis spinszámú, D_{4h} szimmetriájú komplex esetén az elektronpárok az alacsony fekvésű d-pályákat töltik be. Az utóbbi ábra egyúttal szemlélteti a $d^0 - d^{10}$ elektronkonfigurációjú AX_4 komplexeknél várható primer J–T-hatás mértékét. A 6.16. ábra az AX_4 komplexeknél várható primer J–T-hatás szerepét példákon ellenőrizhető áttekintést nyújt az elektronpopuláció alapján a Jahn–Teller-effektus mértékére levont következtetések jellegéről, a kialakuló szerkezetekről a tetraéderes T_d , kissé torzult tetraéderes T_d , valamint a tetraéderesből erős torzulással levezethető D_{2h} , és a tetragonális planáris D_{4h} szimmetriájú átmenetifém-komplexek köréből.

T_d	D_{2d}	D_{4h}
$d^0 Ti^{IV} Cl_4$	$d^3 Cr^{III} Cl_4^-$	$Ksd^8 \quad Ni^{II} (CN)_4^{2-}$
$d^2 V^{III} Cl_4^-$	$d^4 Cr^{II} (Mn^{III}, Fe^{IV}) Cl_4^{(2-4)-}$	(diam). $Pd^{II} Cl_4^{2-}$
$d^7 Co^{II} Cl_4^{2-}$	$d^8 Ni^{II} Cl_4^{2-}$ (paramágneses)	$Pt^{II} (NH_3)_4^{2+}$
$d^{10} Ni^0 (CO)_4$	$d^9 Cu^{II} Cl_4^{2-}$	$Pd^{II} (CN)_4^{2-}$
$d^5 Fe^{III} Cl_4^-$		$Au^{III} (NO_3)_4^-$

Kissé torzult

T_d	
$d^2 V^{IV} Cl_4$	} opt. színeképek alapján következtetve
$D^6 Fe^{III} Cl_4^-$	

6.16. ábra. Példák tetraédes T_d , kissé torzult tetraédes T_d , a tetraéderből erős torzulással levezethető D_{2d} , és a tetragonális planáris D_{4h} szimmetriájú átmenetifém-komplexekre

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy az átmenetifém-komplexek szerkezetének preferálása során a primer Jahn–Teller-effektus alapján kellő biztonsággal következtethetünk a kialakuló szerkezetek szimmetriájára, sőt olyan esetekben, mint a $ks d^8$ -as elektronpopulációjú AX_4 összetételű komplexek, a VSEPR alapján nem várt planáris szerkezet is értelmezhetővé válik. A nyílt héjú átmenetifém-komplexek szerkezetének értelmezése során tehát a VSEPR szabályait formálisan kiegészítjük egy újabb paraméterrel, a Jahn–Teller-effektus szerkezeti hatásának felmérésével. Újra hangsúlyozzuk, hogy nem arról van szó, hogy a VSEPR-elmélet által preferált szerkezetek torzulnak, vagyis nem jön létre egy adott szerkezet, mely azután torzulást szenved. Ez a felfogás inkább egy hasznos didaktikai egyszerűsítés. Egyszerűsítésnek kell tekintenünk „Jahn–Teller-effektus okozta torzulást”, mivel a Jahn–Teller teorema általános érvényű természeti törvény, mely minden nyílt héjú szerkezet esetében determinálja, a komplexek és a clusterok esetében egyaránt, a potenciális energia minimumnak megfelelő stabilis szerkezetet. Viszont zárt héjú esetekben a VSEPR által preferált szerkezetek képviselik az energiaminimumot. Végül, a nyílt héjú

szerkezetek nagy részénél a kismértékű Jahn–Teller-hatás következtében jogosnak tűnik a VSEPR-elmélet által preferált szerkezetekről beszélni, bár ez esetben is a VSEPR szabályait meghatározó spinkorreláció és Jahn–Teller-effektus együttes hatásáról van szó.

Megjegyezzük még, hogy a tárgyaltak tulajdonképpen homoligandumos szerkezetekre vonatkoznak. Amennyiben ugyanis különböző ligandumok kapcsolódnak zárt vagy nyílt héjú központi atomokhoz, úgy azok eltérő tér(szög)igénye következtében a VSEPR szabályai értelmében a preferált szerkezetek torzulásával mindenképpen számolni kell, de az már tulajdonképpen rutinfeladatnak tekinthető a sztereokémiában.

6.2.3. JAHN–TELLER-TORZULÁSOK A BORÁN-CLUSTEREK BEN

Irta: Surján Péter és Szekeres Zsolt

Magas szimmetriájú clusterekben könnyen előfordulhat, hogy a HOMO, vagy a LUMO környéki elektronpályák degenerálnak adódnak. Ha a MO-kat energiasorrendben alulról kezdve feltöltjük elektronokkal, az összelektronszám függvényében lehetséges, hogy egy degenerált pályacsoport – az ún. altér – csak részlegesen töltődik fel. Ekkor a molekula teljes sokelektron-hullámfüggvénye is degenerált lesz, ami azt jelenti, hogy két vagy több különböző hullámfüggvénynek ugyanaz az energiája. Ez azonban a Jahn–Teller-tétel értelmében nem stabilis állapot. A tétel azt mondja ki, hogy ilyen esetben a molekula úgy stabilizálódik, hogy az atommagok megfelelő elmozdulása révén a degenerációk feloldódnak, és a molekula alacsonyabb szimmetriájú pontcsoportba torzul. Ezt a jelenséget szokás szekunder Jahn–Teller-effektusnak is nevezni.

A *closo*-borán-clusterek számos példát mutatnak erre a jelenségre. A $[B_6H_6]^{2-}$ -dianion például éppen azért stabilis, mert a két extra elektron révén töltődik fel teljesen egy háromszorosan degenerált T_{2g} szimmetriájú altér az O_h pontcsoportba, amelyhez ez a molekula a legszimmetrikusabb állapotában tartozik. Ha viszont az ionizálatlan clustert vagy az egyszeresen, vagy éppen háromszorosan töltött

iont tekintjük, fellép a Jahn–Teller szimmetriatorzulás, és a háromszorosan degenerált altér három különböző nemdegenerált MO-ra hasad fel, miközben a molekula szimmetriája O_h -ról D_{2h} -ra csökken.

Hasonló torzulások keletkezhetnek akkor is, ha egy alapállapotban magas szimmetriájú cluster fény elnyelése révén gerjesztődik, és a gerjesztett elektronok degenerált molekulapályára kerülnek.

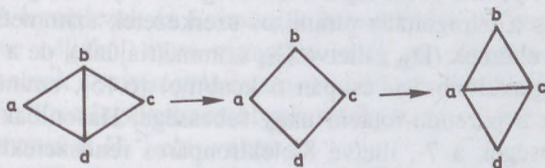
A Wade-szabály szerint a *closo*-borán-anionok kétszeresen negatív töltésű állapota a stabilis. Ezt az *ab initio* kvantumkémiai számítások úgy igazolják, hogy a fenti elektronpopulációnál lezártult egy degenerált pályákból álló altér. Az ettől eltérő elektronszám esetén betöltetlen degenerált altér alakul ki, ami a Jahn–Teller-tétel miatt nem lehet stabilis.

6.3. IZOMER ÁTRENDEZŐDÉS A CLUSTEREK BEN ÉS KOMPLEXEKBEN

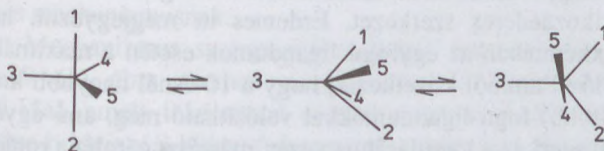
Készült Ungvárai Jánosnak, az ELTE TTK Kémia Doktori Programja keretében a Szervetlen kémia, új irányzatok c. előadás kapcsán tartott beszámolója nyomán, amiért a szerzők köszönetüket fejezik ki.

A clusterváz izomerizációs átrendeződésére vonatkozó hipotézisét LIPSCOMB 1966-ban fektette le [6.13] borán- és karborán-clusterek vázátrendeződési mechanizmusának értelmezéséhez. A 6.17. ábra szemlélteti a tetraéder→négyzet→tetraéder DSD-átrendeződés (diamond-square-diamond) – elvileg helytálló – feltételezett mechanizmusát, melyről azonban a VSEPR-elmélet alapján levezetett gömbmodell értelmében is megállapítható, hogy a határszerkezetek közül a négyzetes szerkezet potenciális energiája sokkal nagyobb, ami magyarázatot nyújthat – a tetraéderes komplex stabilitása mellett – a tetraéderes cluster rigid, merev jellegére is. A BERRY által 1960-ban [6.14] a PCl_5 -molekula ligandumai axiális-ekvatoriális pozíciócseréjének vizsgálata során felfedezett és definiált pszeudo-rotációs folyamat (6.18 ábra) – melynek során két-két axiális, illetve ekvatoriális pozícióinak cseréjére kerül sor – tá-

gabb értelemben is, a clusterek átrendeződési folyamatainak mechanizmusának megítéléséhez is támpontot nyújtott. A VSEPR értelmében a két határszerkezet, a trigonális bipiramis (tbp, D_{3h}) és a kissé nagyobb potenciális energiájú tetragonális piramis (tep, C_{4v}) közötti csekély energiakülönbség (lásd részletesebben a 6.1. fejezetben) magyarázhatja az átrendeződési folyamatokat: a rotációt a komplexeknél és a fluxionalitást, vagyis az átrendeződést a clustereknél.



6.17. ábra. A DSD-átrendeződés sémája LIPSCOMB szerint



6.18. ábra. A PCl_5 komplex Berry-féle pszeudo-rotációjának sematikus ábrázolása. Egyetlen lépésben két axiális és két ekvatoriális pozíció permutál [6.4]

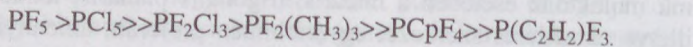
Ismeretes, hogy GILLESPIE hard-sphere-, gömbmodellje értelmében a 2-, 3-, 4-, illetve 6-vegyértékelektron-páros központi atomú molekulák esetében a lineáris, trigonális planáris, tetraéderes, illetve oktaéderes szerkezet egyértelműen preferált, amennyiben a ligandumok azonos tér(szög)-igényűek [6.3]. Ezen szerkezetek felelnek meg az energiaminimumnak, mivel a gömbfelületi modellben a vegyértékelektron-párok maximális távolságát eredményezik, ahogy azt a 6.1. ábra szemléltette. Az 5-vegyértékelektron-páros rendszerekben viszont a hard-sphere modell alapján azonos térigényű ligandumok esetén nincs egyértelműen preferált szerkezet,

pontosabban két határeset lehetséges: a trigonális bipiramisos (tbp), illetve a tetragonális piramisos (tep) geometria (lásd a 6.1. fejezetben szereplő 6.7. ábrát). A Berry-féle pszeudo-rotáció az ilyen típusú rendszerekben lép fel, vagyis amikor a hard-sphere modell alapján nem jutunk egyértelműen preferált szerkezethez, mint például az 5-, és a 7–11-ligandumos komplexek esetében (a 6.9. és 6.10. ábra szemléltette a 7-, és 8-elektronpáros rendszerek néhány geometriai modelljét és azok szimmetriáját), de a lehetséges szerkezetek közötti potenciálisenergia-különbség csekély. A trigonális bipiramisos és a tetragonális piramisos szerkezetek szimmetria szempontjából eltérnek (D_{3h} , illetve C_{4v} szimmetriájúak), de a két rendszer energiakülönbsége csupán 6 kcal/mol [6.15], aminek következménye a pszeudo-rotáció nagy sebessége. Hasonlóak az energiakülönbségek a 7-, illetve 8-elektronpáros rendszerekben, valamint a 9–11-elektronpáros rendszerek különböző szimmetriájú szerkezetei esetén.

A 12-vegyértékelektron-páros rendszerben pedig a hard-sphere modell alapján az oktaédereshez hasonló energiaminimumot képvisel az ikozaéderes szerkezet. Érdekes itt megjegyezni, hogy a komplexkémiában az egyfogú ligandumok esetén a maximális koordináció 9, amiből következik, hogy a 10-esnél nagyobb kordináció két(több)-fogú ligandumokkal valósítható meg, ami egyrészt a preferált szerkezet torzulásához vezet, másrészt gátolja a rotációt.

Hangsúlyozandó, hogy a fentiek során azonos ligandumok feltelezésével éltünk.

Térjünk vissza az 5-vegyértékelektron-páros molekulákra. A kísérleti eredmények szerint a Berry-féle pszeudo-rotáció sebessége az 5-ös koordinációjú P-vegyületek körében az alábbiak szerint változik:



A sebességváltozásból foglaljuk össze a leszűrhető tanulságokat:

a) homoligandumos molekuláknál a kisebb térigények esetén nagyobb a Berry-féle pozíciócsere sebessége,

b) különböző térigényű ligandumok esetén erősen csökken a pszeudorotáció sebessége, mivel a pozíciócsere során a nagyobb térigényű ligandumok axiális pozícióba kerülnek, ami energetikailag kedvezőtlen, s ebből kifolyólag nem elsősorban a kétféle határszerkezet (tbp, tep) közötti potenciális energiakülönbség határozza meg a folyamat aktiválási energiáját,

c) a nagyméretű ligandum pl. Cp, ciklopentadien, esetében a sztereokémiai gát, vagy pl. az olefin esetében pedig ezen felül a kétfogú ligandum merevítő hatása érvényesül.

A komplexek és a clusterek átrendeződési folyamatainak összevetése céljából most vizsgáljuk meg az utóbbiakat – lehetőleg ugyancsak a szimmetria és a potenciális energia alakulása szemszögéből. Erre legalkalmasabbnak tűnik az ugyancsak öttagú, homofragmensű $B_5H_5^{2-}$ *closo*-cluster.

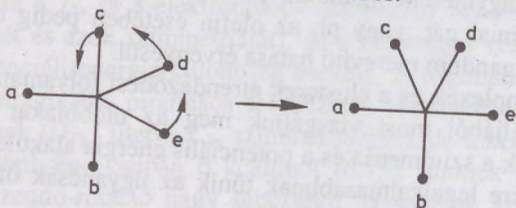
A 6.19. ábra (a) sémája szemlélteti a – Berry-pszeudorotációtól az átmeneti állapotában ugyan eltérő – rotációs jellegű (turnstile) átrendeződést, amelyet a szimmetriaváltozások és az ab initio számítások értelmében WALES és STONE [6.16] nem tartanak lehetséges mechanizmusnak.

Mechanizmus szempontjából másik határesetnek tekinthető a 6.19 (b) ábra szerinti edge-cleavage-(él-hasadási)mechanizmus [6.15a], amely tökéletesen azonos séma, a [6.17] cikkben immár edge-bridging(él-hidas)-folyamatnak nevezett el. Az első elnevezés az átrendeződés mechanizmusát jellemzi, míg az utóbbi az átrendeződés átmeneti állapotának szerkezetére utal.

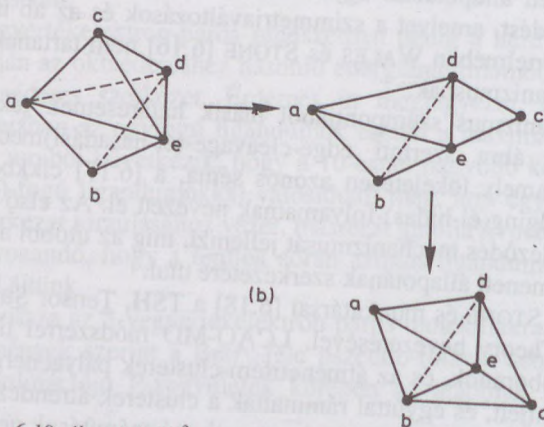
A. J. STONE és munkatársai [6.18] a TSH, Tensor Surface Harmonic Theory bevezetésével, LCAO-MO módszerrel tisztázták a poli(kar)boránok, és az átmenetifém-clusterek pályae energiáinak relatív szintjeit, és egyúttal rámutattak a clusterek átrendeződési folyamatainak átmeneti állapotára vonatkozó számítások nehézségeire és bizonytalanságára. Döntő eredménynek tekinthető viszont az, hogy egyszerű kiválasztási szabályt adnak a megengedett és a tiltott átmenetek mechanizmusára. Szimmetriaszempontból azok az átmenetek tiltottak, amelyekben egy vagy több atom 3 vagy magasabb fogású forgástengelyen fekszik. A számított energiák figyelembevételével viszont azt az általános következtetést vonták le, hogy

energetikai szempontból a clusterok DSD átrendeződésének aktiválási energiája az alábbi sorrendben növekszik, ennek megfelelően az átrendeződés valószínűsége csökken:

1. megengedett egyszeres DSD átrendeződés, 2. megengedett többszörös DSD átrendeződés, 3. új geometria kialakulásával járó folyamatok, 4. szimmetriatiltott egyszeres DSD átrendeződés, 5. szimmetriatiltott többszörös DSD átrendeződés.



(a)



(b)

6.19. ábra A BH_5^{2-} cluster átrendeződésének sémája, (a) turnstile rotációs mechanizmus, illetve (b) az edge-cleavage mechanizmus esetén [6.16] nyomán

E megállapítások tükrében mi az, ami a clusterok izomerizációs átalakulása tekintetében sztereokémiai vonatkozásban leszűrhető és általánosítható? Úgy véljük, hogy érdemes megvizsgálni – ilyen

vonatkozásban is – a Wade-elmélet alkalmazásának lehetőségét és azt összevetni a szakirodalommal, nem utolsósorban a komplex-kémiában tapasztalható izomerátrendezésre vonatkozó vizsgálatokkal. A Wade-elmélet értelmében a legkisebb aktiválási energiával olyan átrendeződéses folyamatok várhatók, melyek során – sem az átmeneti állapotban sem az átrendeződés eredményeképpen – a kiindulási állapothoz képest nem változik meg a váz elektronpopulációja. A kémiai magyarázat az, hogy izomerátalakulás során tulajdonképpen kizárjuk a termikus bomlást vagy más reaktánsokkal való folyamatokat. Következésképpen az alábbi folyamatok képzelhetők el:

- Az átrendeződési folyamat során nem változik meg a clusterben a tagszám és a vázelektron-populáció viszonya, vagyis az n -tag $\rightarrow (n \pm x)$ -epár kapcsolatban az x értéke változatlan a kiindulási állapothoz képest, figyelembe véve a capping szabályt is (lásd az 5.2. fejezetben).

- Amennyiben a fenti előfeltétel nem teljesülne, úgy olyan szerkezetű lenne az átmeneti állapot, mely ellentmondana a Wade-szabálynak s ezért nagy aktiválási energiát igényelne az átrendeződés, és ugyanez vonatkozik az átrendeződési folyamat során képződő clusterre is.

Tehát várható-e az edge-cleavage mechanizmus pl. a $B_5H_5^{2-}$ esetén?

Az alapállapotban: $5BH \rightarrow 10 e$

(2-) $\rightarrow 2 e$, tehát 5-tag $\rightarrow 6$ -epár, azaz -*closo-trig. bipir.*

Átmeneti állapotban figyelembe véve a 6.19(b) szerinti mechanizmust:

$4BH \rightarrow 8$

edge-bridged $BH \rightarrow 2 e$

(2-) $\rightarrow 2 e$, $\Sigma 12$ elektron, tehát 5-tag $\rightarrow 6$ -epár,

és a capping szabály szerint *nido*-(edge-bridged *trig. bipir.*)

Összevetve az eredményt a 6.19. ábra (b) sémájának átmeneti-állapotával ténylegesen a fent számítottnak felel meg: *nido*-(edge-bridged *trig. bipir.*), vagyis a folyamat végbemehet, de a kötésfelszakadásnak megfelelő energia miatt az aktiválási energia lényegesen magasabb a komplexek pszeudorotációs folyamata aktiválási energiájánál, és annak megítélése is bizonytalanabb.

Mindenesetre megállapítható, hogy az aktiválási energiát első közelítésben az átmeneti állapot kialakulása határozza meg, bár az sem hagyható figyelmen kívül, hogy az átmeneti állapot szerkezete megfelel a Wade-szabálynak tehát szerkezeti izomerekről van szó, feltehetően annak visszaalakulása a stabilisabb *closo*-szerkezetté is energiabefektetést igényelhet. Utóbbi persze egy tervezett átrendeződési folyamat szempontjából előnyös lehet.

Láttuk az előző fejezetekben, hogy figyelembe véve a *capping* szabályt sokféle szerkezet rendelkezhet azonos n -tag $\rightarrow (n \pm x)$ -epárnak megfelelő elektronpopulációval, amelyek a *capping rule* figyelembevételével szerkezeti izomereknek tekinthetők.

Példaképpen az n tag $\rightarrow (n)$ -epár esetén:

closo mono-capped, edge-bridged, spiked

nido bi-capped, bi-edge-bridged, bi-spiked

arachno tri-capped, tri-edge-bridged, tri-spiked

hypho tetra-capped, tetra-edge-bridged, tetra-spiked

szerkezeteknél tulajdonképpen többféle izomériáról lehet szó:

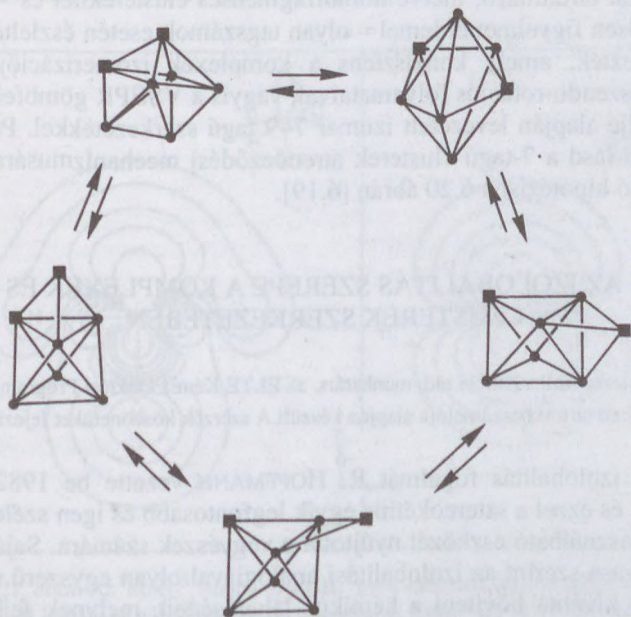
1. Capped jellegű szerkezeteknek tekintik tágabb értelemben a *capped, edge-bridged, spiked* típusúakat, melyek geometria szempontjából, tehát szerkezetileg lényegesen különböznek, de a Wade-szabály értelmében azonos vázelektronpopulációjuk. Stabilitás szempontjából ezek várhatóan nem nagyon térnek el, amit az a körülmény is jelez, hogy számos közleményben találkozunk azok párhuzamos szintézisével.

A 6-8 tagszámú, következő Os-karbonil-clusterek: a $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, mely geometriai szempontból tekinthető *closo-bicapped tetraédernek* – de a Wade-szabály következtében tulajdonképpen *nido*-(*bicapped pentag. bipyramis*)- $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]$ – a *closo*-(*capped oktaéder*)- $[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$, valamint a *closo*-(*bi-capped oktaéder*)- $[\text{Os}_8(\text{CO})_{23}]$ sztereokémiaiilag merev clusterek [6.19] az NMR-technika időskálája szerint. Az átrendeződési folyamat elvileg nem kizárható, azonban a folyamat aktiválási energiája feltehetően relatíve nagy.

2. Elvileg más jellegű problémakör a *closo* $\rightarrow$ *nido* $\rightarrow$ *arachno* $\rightarrow$ *hipho* $\rightarrow$ *klado* átalakulással járó átrendeződés, mely szükség-

szerűen együtt jár a *capped* $\rightarrow$ *edge-bridged* $\rightarrow$ *spiked* átrendeződéssel is. Ilyen vonatkozásban kevesebb irodalmi adat áll rendelkezésre, de az kétségtelen, hogy a variációk többségére találunk példát elsősorban az átmenetifémek clustereinek körében, ami mégis jelzi a lehetőségét az ilyen típusú izomerizációnak, bár annak feltehetően gyakran szab határt e clusterok termikus stabilitása.

A *closo*-szerkezeteknél várható azok relatíve nagyobb stabilitása. Ennek ellenére van példa a *closo-tetraéder* $\rightarrow$ *nido*-(edge-bridged *tetraéder*) átrendeződésre, pl. a $\text{Pt}_4(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)_4$ cluster esetén [6.17], ami e *closo*-szerkezet – NMR-technikával igazolt – fluxionalitására utal, és azzal magyarázható, hogy ez esetben az átrendeződés nem változtatja meg a váz tagszámát és elektronpopulációját.



6.20. ábra. Feltételezett mechanizmusa a 7-tagú poliéderek szerkezetek átrendeződésének JOHNSON [6.19] nyomán, két kiválasztott pozíció (■) helyzetének figyelembevételével

Természetesen nem hagyható figyelmen kívül, hogy a nyitott szerkezetek szintézisének többnyire nyitott szerkezetekből indulnak ki, általában karboránokból vagy elektronban gazdagabb átmeneti-fém-clusterekből. Az utóbbi esetben főleg olyan clusterok a prekursorok, melyek *exo*-pozícióban σ -donor- π -akceptor-ligandumokat tartalmaznak, mint pl. $-\text{CO}$, és egyéb karbonil-analógok: PF_3 , PPh_3 stb., melyek többsége 2-elektrondonáló, viszont a π -akceptor-jellegük miatt kifejezetten elektronhiányos jellegűvé teszik a clustert. Általában a választott szintézismódszer által preferált izomerekről van szó, ami lehetőséget nyújt a szerkezeti izomerek tervezésére és a clusterok sztereoszelektív előállítására.

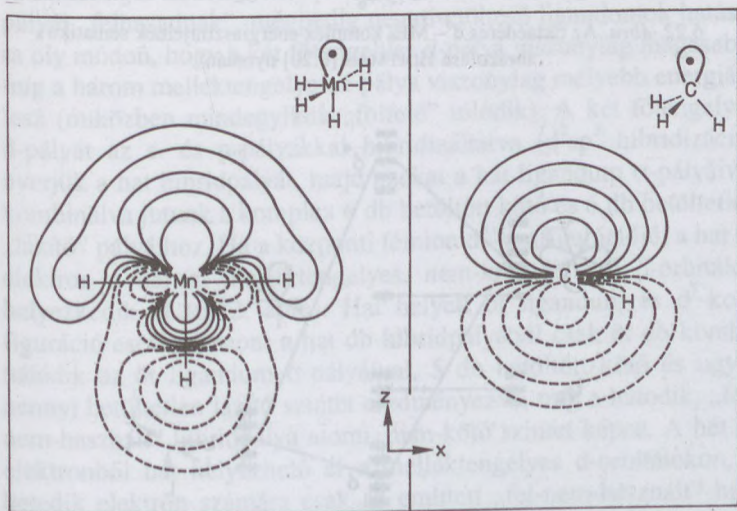
Nyilvánvalóan nem véletlen, hogy izomer szerkezeteket és átrendeződéssel kapcsolatos izomériát elsősorban egyenlő ligandumokat tartalmazó, illetve homofragmenszes clusteroknál és – ami különösen figyelmet érdemel – olyan tagszámok esetén észlelték és értelmezték, amely konzisztens a komplexek izomerizációjával, azok pszeudo-rotációs folyamataival, vagyis a VSEPR gömbfelületi modellje alapján levezetett izomer 7–9 tagú szerkezetekkel. Példaképpen lásd a 7-tagú clusterok átrendeződési mechanizmusára vonatkozó hipotézist a 6.20 ábrán [6.19].

6.4. AZ IZOLOBALITÁS SZEREPE A KOMPLEXEK ÉS A CLUSTEREK SZERKEZETÉBEN

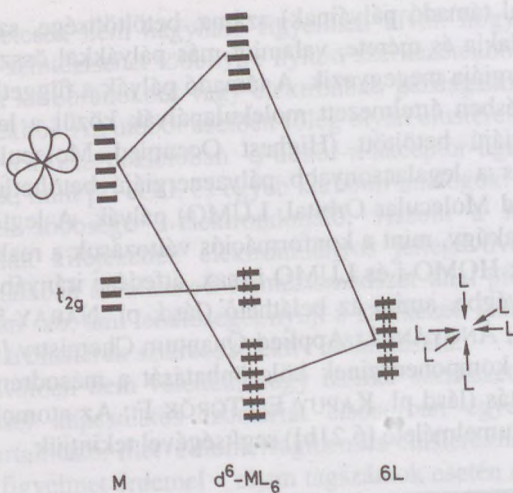
E fejezet Kolos Zsuzsa tud. munkatárs, az ELTE Kémia Doktori Programja keretében tartott beszámolója alapján készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki

Az izolobalitás fogalmát R. HOFFMANN vezette be 1982-ben [6.20], és ezzel a sztereokémia egyik legfontosabb és igen széleskörűen használható eszközét nyújtotta a vegyészek számára. Saját fogalmazása szerint az izolobalitäts analógiával olyan egyszerű módszerrel kívánta bővíteni a kémikus lehetőségeit, melynek felhasználásával a ligandumok és fragmensek helyettesíthetőségét föl lehet mérni. Definíciója szerint izolobális analógoknak tekintendők azon rendszerek, amelyek „frontier orbitáljainak” (határ-pályáinak vagy

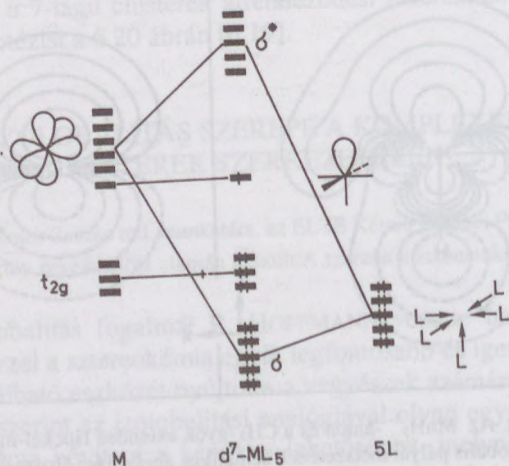
más szóval támadó pályáinak) száma, betöltöttsége, szimmetriája, közelítő alakja és mérete, valamint más pályákkal összehasonlított relatív energiája megegyezik. A támadó pályák a független részecske közelítésben értelmezett molekulapályák közül a legmagasabb pályae energiájú betöltött (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) és a legalacsonyabb pályae energiájú betöltetlen (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) pályák. A legtöbb kémiai reakció, csakúgy, mint a konformációs változások a reaktánsok, ill. fragmensek HOMO-i és LUMO-i max. átfedése irányában mennek többnyire végbe, amint az belátható (lásd, pl. NÁRAY-SZABÓ, G., SURJÁN, P., ÁNGYÁN, J.: Applied Quantum Chemistry [6.21a]), ha a rendszer komponenseinek kölcsönhatását a másodrendű perturbációs számítás (lásd pl. KAPUY E., TÖRÖK F.: Az atomok és molekulák kvantumelmélete [6.21b]) segítségével tekintjük.



6.21. ábra. Az MnH_5^{5-} -anion és a CH_3 -gyök extended Hückel-módszerrel számított izolobális pályái metszetének sematikus ábrázolása HOFFMANN nyomán [6.20]. A metszetekben a Mn és 3 H atomtörzse (a), illetve a C és 1 H atomtörzse (b) egy-egy síkban fekszik



6.22. ábra. Az oktaédres d^6-ML_6 komplex energiaszintjeinek sematikus ábrázolása HOFFMAN [6.20] nyomán



6.23. ábra. A d^7-ML_5 fragsmens energiaszintjeinek sematikus ábrázolása HOFFMANN [6.20] nyomán

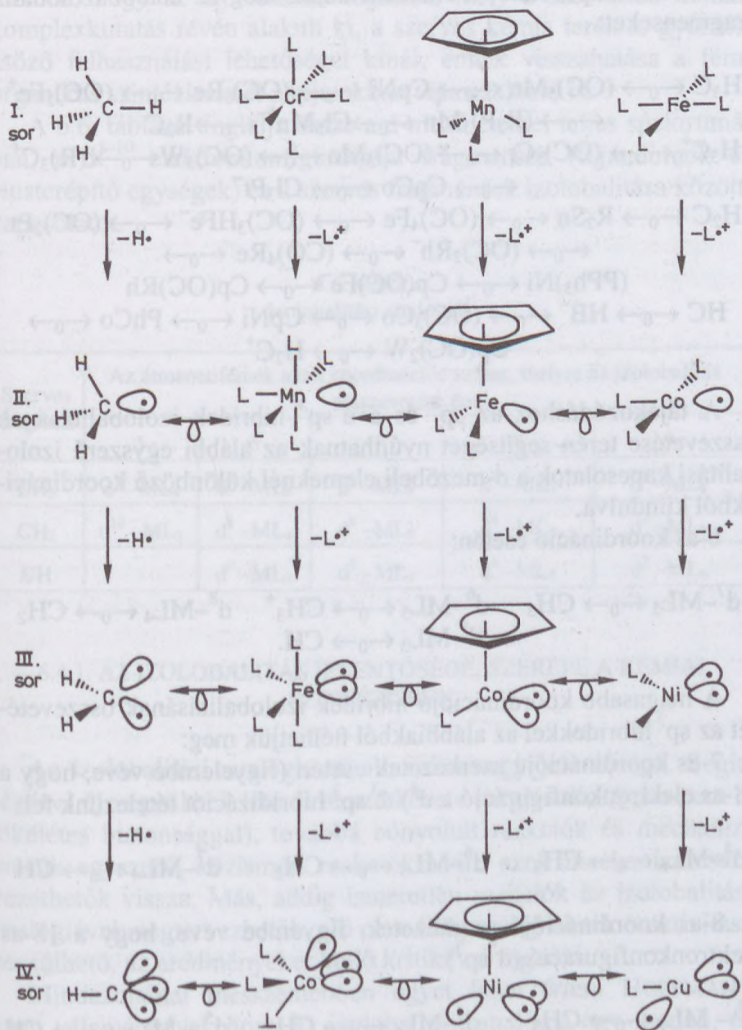
Az $\text{Mn}(\text{CO})_5$ és a CH_3 -gyök izolobalitását HOFFMANN [6.20] az MnH_5^{5-} és a CH_3 -gyök extended Hückel-módszerrel számított támadó (HOMO) pályáinak összehasonlításával mutatja be (6.21. ábra). Megjegyezzük, hogy csak az egyszerűség kedvéért számította a fiktív ötértékű aniont a vele izoelektronos és izolobális $\text{Mn}(\text{CO})_5$ helyett. Az ábrából világosan látható a frontier pályák azonos szimmetriája és közelítően azonos alakja, ill. mérete.

Egy komplex vegyület, ill. fragmens és egy főcsoportbeli fragmens izolobalitása egy igen leegyszerűsített MO modellel is eldönthető, amelyben a molekulapályákat atomi hibridek átfedésével származtatjuk. Tekintettel a d-mezőbeli központi atomok leggyakoribb koordinációjára, az eljárást a hatligandumos, 18-elektronos ML_6 (M = átmeneti fém, L = kételektronodonáló ligandum) oktaéderes komplex példáján mutatjuk be. Ismeretes, hogy oktaéderes szimmetriájú térben a központi fémion eredetileg degenerált d-pályái „felhasadnak”, mégpedig negatív töltésű ligandumok hatására oly módon, hogy a két főtengelyes d-pálya viszonylag magasabb, míg a három melléktengelyes d-pálya viszonylag mélyebb energiájú lesz (miközben mindegyikük „fölfelé” tolódik). A két főtengelyes d-pályát az s- és p-pályákkal hibridizáltatva (d^2sp^3 hibridizáció) nyerjük a hat hibridpályát, majd azokat a hat ligandum σ -pályáival kombinálva jutunk a komplex 6 db betöltött kötő és 6 db betöltetlen „lazító” pályáihoz. Ha a központi fémion d^6 -konfigurációjú, a hat d-elektron a három melléktengelyes, nem-kötő jellegű d-orbitálon helyezkedik el (6.22. ábra). Hat helyett öt ligandum és d^7 -konfiguráció esetén viszont a hat db hibridpályából csak öt db kombinálódik az öt ligandum σ -pályáival, 5 db betöltött kötő és ugyanennyi betöltetlen lazító szintet eredményezve, míg a hatodik, „fel-nem-használt” hibridpálya atomi, nem-kötő szintet képez. A hét d-elektronból hat helyezhető el a melléktengelyes d-orbitálokon, a hetedik elektron számára csak az említett „fel-nem-használt” hibridpályán van hely, s mivel ennek energiája a legmagasabb a betöltött pályák közül, ez lesz a komplex HOMO támadó pályája (6.23. ábra). A 8-elektronos, négyes koordinációs számú EL_4 (E = főcsoportbeli elem) fragmens (pl. CH_4) esetében homolitikus kötéshasadást feltételezve, a három betöltött kötő és három betöltetlen lazító

szint „közötti” sp^3 hibridpályán (a fragmens frontier pályáján) ugyancsak egy elektron helyezkedik el. Ez lesz tehát az a pálya, amelynek alakja, mérete közelítően, szimmetriája és betöltöttsége pedig pontosan megegyezik a $d^7\text{-ML}_5$ fragmens HOMO-orbitáljával, tehát a $d^7\text{-ML}_5$ fragmens és a CH_3 -gyök izolobálisak.

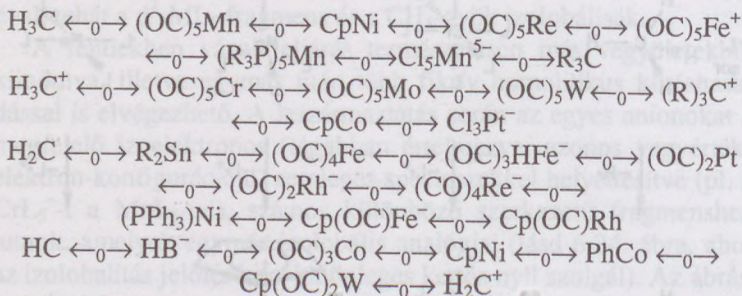
A fentiekben vázolt eljárás természetesen más vegyületekből kiindulva, illetve egymás után több fiktív homolitikus kötéshasadással is elvégezhető. A leszármaztatás során az egyes anionokat a megfelelő izoelektronos (tágabban értelmezve: azonos vegyértékelektron-konfigurációjú) semleges specieszekkel helyettesítve (pl. a CrL_5^- -t a MnL_5 -tel), számos különböző szerkezetű fragmenshez jutunk, amelyek egymás izolobális analógjai (lásd 6.24. ábra, ahol az izolobalitás jelölésére a különleges kettős nyíl szolgál). Az ábrán egy 8-elektronos vegyérték-konfigurációjú főcsoportbeli elem alkotta vegyület, a metán, valamint két 18- és egy 16-elektronos átmenetifém alkotta vegyület szerepel kiindulásul (I. sor). Izoelektronos helyettesítésekkel természetesen további izolobális fragmensek is kaphatók; így például az SiH_2 , az OsL_4 és a CpOsL^- izolobálisak a 6.24. ábra III. sorában feltüntetett fragmensekkel. Kiindulhatunk a 6.23. ábrához képest más szerkezetekből is, mint pl. a 18-elektronos trigonális bipiramisos FeL_5 , benzol- CrL_3 , vagy a tetraéderes NiL_4 . Minthogy egy adott fragmenst különböző kiindulási szerkezetekből is levezethetünk (mint pl. a 6.24. ábra IV. sorában szereplő CoL_3 fragmenst a 18-elektronos oktaéderes CrL_6 -ból, illetve a II. sorban szereplő CoL_3 fragmenst a 16-elektronos planáris FeL_4 -ből), a tanulmányozott molekula térszerkezetének megállapítása fontos szerepet játszik, hiszen a különböző leszármaztatási utak eredményeként különböző számú és betöltöttségű támadó pályákkal rendelkező fragmensekhez juthatunk.

Nyilvánvaló, hogy az izolobalitás az izoelektronosságtól független: két izolobális fragmens nem feltétlenül izoelektronos. Ezért az izolobális rendszerek (amelyek csak izolobális fragmenseikben különböznek) nem szükségszerűen izostrukturálisak. (Röviden megjegyezzük, hogy az izoelektronos rendszerekről a VSEPR-elmélet alkalmazásával [6.4] könnyen belátható a szerkezeti hasonlóság.) Az izolobalitätsi analógiák felismerésével a szerves, szervetlen,



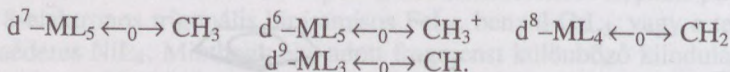
6.24. ábra. Az izolobális analógiák származtatásának szemléltetése [6.22] nyomán

fémorganikus és clusterkémia egymástól távoli területei között teremthetünk kapcsolatot. Példaként adjuk meg az alábbi izolobális fragmenseket:



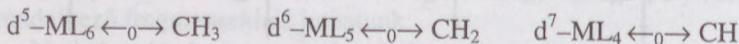
A tájékozódáshoz az sp^3 és a d^2sp^3 hibridek izolobalitásának összevetése terén segítséget nyújthatnak az alábbi egyszerű izolobalitási kapcsolatok a d-mezőbeli elemeknél különböző koordinációkból kiindulva.

6-as koordináció esetén:

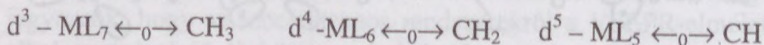


A magasabb koordinációjú hibridek izolobalitásának összevetését az sp^3 hibridekkel az alábbiakból ítéltethetjük meg:

7-es koordinációjú szerkezetek esetén (figyelembe véve, hogy a 18-as elektronkonfiguráció a d^4) d^3sp^3 hibridizációt tételezünk fel:



8-as koordinációjú szerkezetek, figyelembe véve, hogy a 18-as elektronkonfiguráció (d^5sp^3):



HOFFMANN a Nobel-díj átvétele során tartott előadásában [6.20] kiemeli, hogy az izolobalitás fogalma, mely a szerves kémiai komplexkutatás révén alakult ki, a szerves kémia terén is gyümölcsöző felhasználási lehetőséget kínál; ennek visszahatása a fém-organikus szintéziseknél napjainkban tapasztalható is.

A 6.6. táblázat foglalja össze a d-mező elemei teljes spektrumában, a d^{1-10} elektronkonfigurációjú fragmensek (ligandumok és clusterépítő egységek) és a szerves fragmensek izolobalitása közötti kapcsolatot.

6.6. táblázat
Izolobalitási analógiák

Szerves fragmen s	Az átmenetifémek azon koordinációs száma, melyre az izolobalitás összevetése épül				
	5	6	7	8	9
CH ₃	$d^9 - ML_4$	$d^7 - ML_5$	$d^5 - ML_6$	$d^3 - ML_7$	$d^1 - ML_8$
CH ₂	$d^{10} - ML_3$	$d^8 - ML_4$	$d^6 - ML_5$	$d^4 - ML_6$	$d^2 - ML_7$
CH	-	$d^9 - ML_3$	$d^7 - ML_4$	$d^5 - ML_5$	$d^3 - ML_6$

6.4.1. AZ IZOLOBALITÁS JELENTŐSÉGE, SZEREPE A KÉMIAI SZINTÉZISBEN

Az izolobalitási analógia alkalmazása nagy jelentőségű. Segítségével új vegyületek léte és térszerkezete megjósolható (ha nem is tökéletes biztonsággal), továbbá bonyolult reakciók és mechanizmusuk egyszerű, közismert reakciókra, ill. azok mechanizmusára vezethetők vissza. Más, addig ismeretlen reakciók az izolobalitási analógiával megtervezhetők, elő nem állított vegyületek reaktivitása becsülhető, az eredményeket kellő kritikával fogadva.

Mindazonáltal messzemenően egyet lehet érteni HOFFMANN azon véleményével, hogy az izolobalitási analógia egy modell, és mint minden modell a realitások egy részét tárhatja fel, de számolni kell a korlátaival. Tudományos erőfeszítéseinket – véleménye sze-

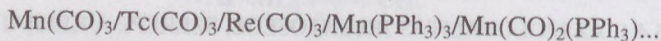
rint – arra kell összpontosítani, hogy félretéve az extremitásokat, elemzéssel és partikuláris módon használjuk az izolobalitási analógia fogalmát.

Úgy véljük, hogy a VSEPR és a PSEPT empirikusan kialakított, és elméleti kémiai alapokon kvalitatíve értelmezett szabályainak nagy része az izolobalitási modellre visszavezethetővé válhat, természetesen a modellben rejlő információk további feltárásával – elsősorban elméleti kémiai alapokon történő komplex kutatással – a kvantumkémikusok, a sztereoekémikusok, a szintézistechikával, anyagtudománnyal foglalkozó szakemberek szoros együttműködése nyomán

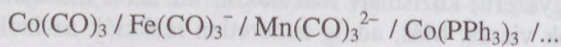
6.4.2. IZOLOBALITÁSI ANALÓGIA ÉS IZOELEKTRONOS JELLEG

Az előzményekből kiderült, hogy az izolobalitás nincs kötve az izoelektronos jelleghez. Az izolobális analógiának ténylegesen nem előfeltétele az izoelektronos jelleg, de természetesen bizonyos esetekben a két analógia együtt érvényesülhet:

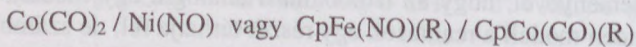
a) A központi atom azonos elektronkonfigurációjú, a koordinációs szám azonos, a ligandumok azonosak, vagy az elektrondonálásuk azonos – a komplexek izolobálisak és izoelektronosak:



b) Ugyancsak izolobálisak és izoelektronosak az entitások az a/ szerinti feltételek mellett, de a központi atom különböző elektronkonfigurációjú, és va d^{n-x} (ahol n = elektronkonfiguráció, x = a komplex töltése) értéke konstans:



c) Kiegyenlíthető a központi atomok eltérő elektronkonfigurációja, a ligandumok donálóképességének figyelembevételével:



Hangsúlyozandónak tartjuk, hogy bár az entitások izoelektronos jellege nem előfeltétele az izolobalitási analógiának, mégis a clusterszintéziseknél döntő szerepe lehet az izolobális-izoelektronos helyettesítésnek, mivel ily módon lehet biztosítani a cluster-szerkezet megtartását. Amennyiben viszont az izoelektronos jelleg a fragmensek helyettesítése során nincs biztosítva, az a Wade-szabály értelmében a váz elektronpopulációjának változásával jár, de lehetőséget nyújt a clusterszerkezet tervezhető változtatására is.

6.5. KÖTÉSHOSSZAK BECSLÉSE KOMPLEXEKBEN ÉS CLUSTEREKKBEN

A VSEPR-elmélet révén alkotott points-on-a-sphere, gömbfelületi modell, valamint – a d-mezőbeli központi atomú nyílt héjú komplexek esetén – a Jahn–Teller-tézis alapján levezethető preferált szerkezetek, azok kötésszögei és a kötэшosszai határozzák meg a molekulák, és egyéb kovalens kötэшű entitások szerkezetét. A különböző tér(szög)igények, illetve a primer Jahn–Teller-hatás következményeképpen a preferált alapszerkezetek torzulnak, ami azok kötэшszögeinek és a kötэшhosszainak változását eredményezi. Egy entitás szerkezete egyértelműen tulajdonképpen az említett három paraméter – az alapszerkezet, a kötэшszögek és a kötэшhosszak – ismeretében írható le.

A 6.1.-ben foglalkoztunk a gömbfelületi modell alapján levezethető preferált geometriával, szerkezeti típusokkal, és azok torzulásával a nemkötő elektronpárok és a heteroligandumok eltérő térigényének hatására. Foglalkoztunk a különböző koordinációs számú komplexek kötэшszög-változásának jellegével. Nem tértünk ki azonban a kötэшhosszak becslésének lehetőségére preferált és torzult szerkezetekben. Az utóbbi problémakör vizsgálata a fentiek értelmében feltétlenül indokolt. A kötэшhosszak becslésének felmérése részét képezi az 1/7 T 016204 ny. számú OTKA-pályázatnak.

6.5.1. KÖTÉSHOSSZAK FÉLKVANTITATÍV BECSLÉSÉRŐL

A fejezet javarészt Csákvári Éva és Gál Miklós munkája, akiknek a szerzők köszönetüket fejezik ki

PAULING és HUGGINS 1934-ben [6.23] a kovalens kötéshosszt – a p-mezőbeli és H-atomok közötti – a kötést alkotó atomok kovalens sugarának összegével jellemezték. SCHOMAKER és STEVENSON 1941-ben [6.24] olyan kísérleti adatok birtokában, ahol a kötést alkotó atomok elektronegativitásbeli különbsége nagy, vagyis a kötés erősen poláris jellegű, egy korrekciós tag bevezetését ajánlották (Schomaker-Stevenson, SS-rule)

$$R(A-B) = r_A + r_B - \beta |X_A - X_B|,$$

ahol r_A és r_B a kovalens sugár, X_A és X_B Pauling-féle elektronegativitás, β pedig korrekciós faktor, melynek értéke = 9 pm.

A β korrekciós faktort a kísérleti úton meghatározott kötéshosszak révén számolták, és általánosan alkalmazhatónak találták a p-mező elemei körében az A-H, A-CH₃ és az A-halogénatomos kötéseknél.

PAULING 1960-ban megjelent könyvében [6.25] a β -korrekciós tag értékét – időközben bővült kísérleti adatbázisra építve – a p-mezőbeli atomok elektronegativitása és a periódusszáma függvényében az alábbiak szerint módosította: 8,0 pm (0,08 Å) 2. periódusbeli atomok – B, C, N, O, F – közötti kötések esetén, illetve ha az egyik atom 2. Periódusbeli; 6 pm, amennyiben az egyik atom Si, P, vagy S (3. periódus), és a másik atom elektronegativitása nagyobb, de nem 2. periódusbeli; 4 pm az esetben, ha az egyik atom Ge, As, Se, azaz 4. periódusbeli, és a másik atom (nem 2. periódusbeli) elektronegativitása nagy; 2 pm, ha az egyik atom Sn, Sb vagy Te, azaz 5. periódusbeli, és a másik atom (nem 2. periódusbeli) elektronegativitása nagy. A fentiek alapján számított adatok egyezése a kísérleti adatokkal megközelelti a mérési hibahatárokat, azonban a módszer alkalmazása nehézkes elsősorban a sok korlátozottság miatt. Fentiek ugyanakkor alátámasztják, hogy a β -

korrekciós tag értéke egyrészt a kötésben részt vevő atomok elektronegativitása különbségétől, ΔEN , másrészt azok összegétől, ΣEN , egyaránt függ.

BLOM és HALLAND 1985-ben a kötéshosszak tekintetében lényegesen több és pontosabb kísérleti adat birtokában iterációs számítások útján – a gyakorlati szempontokat is figyelembe véve – általánosan használható korrekciós taggal módosította a Schomaker–Stevenson-féle egyenletet (modified Schomaker–Stevenson rule, MSS-rule)[6.26]:

$$R(A-B) = r_A + r_B - c |X_A - X_B|^n, \text{ ahol } c = 8,5 \text{ pm, } n = 1,4.$$

BLOM és HALLAND összevetették az SS- és az MSS-rule alapján számolt értékeket 115 p-mezőbeli molekula esetén a kísérleti kötéshossz-adatokkal. Bebizonyosodott, hogy az MSS-értékek jobb egyezést adnak a kísérleti kötéshosszakkal.

E fenti siker mellett az MSS-módszer szerinti korlátok is nyilvánvalóak voltak:

- Kizárólag a p-mező elemeire alkalmazták, és elsősorban homoligandumos egységekre vonatkozó molekulákat tették vizsgálat tárgyává.

- többféle ligandum esetén csak a nagyobb elektronegativitású ligandummal képzett kötés becslésére, tehát parciálisan alkalmazták.

- Nincs utalás arra, hogy összetett ligandumok esetén az MSS alkalmazható-e a molekulán belüli részekre.

- Meglehetősen érthetetlen módon semmilyen szándék nem fedezhető fel olyan molekulák kötéshossz-becslése irányában, melyeknél a központi atom átmenetifém. Márpedig a 80-as évek elején nagyságrenddel több átmenetifém-tartalmú molekula sztereokémiai adatai voltak ismertek a p-mező elemeihez képest.

Fentiek értelmében a nyitott problémakörök megoldási lehetősége felé orientálódtunk.

Mindenekelőtt egy elvi kérdést kívántunk tisztázni. Figyelemmel PAULING [6.24] fentiekben idézett adataira célszerűnek tartottuk megvizsgálni a Schomaker–Stevenson-egyenlet korrekciós

tagja módosítását ΔEN és a ΣEN együttes hatásának figyelembevételével:

$|X_A - X_B| \mid X_A + X_B \mid = |X_A^2 - X_B^2|$, vagyis a σ -kötéshossz az alábbiak szerint kalkulálható:

$$R(A-B)_\sigma = r_A + r_B - C |X_A^2 - X_B^2|. \quad (I)$$

Mintegy 150 p-p-mezőbeli, d-p-mezőbeli heteroatomos kötésre vonatkozó, a kísérleti adatokkal összevetett iteráció révén C-faktor értékére 1,6 pm-nek adódott. Tehát a $C = 1,6$ pm-mel végeztük a számításokat, melyeknek egy részét a 6.6. táblázatban szemléltetjük.

A számításokat megelőzően el kellett dönteni a szakirodalomban sokféleképpen definiált – és az átmenetifémek területére általában nem kiterjesztett – elektronegativitási értékek (EN) [6.24a] kiválasztását. Tekintettel arra, hogy e monográfia az átmenetifémek sztereokémiájával foglalkozik, az egyedüli kézenfekvő megoldás a d-mezőbeli elemek organikus származékaival foglalkozó szakirodalom példájának követése [6.24b], amely kizárólagosan PAULING és ALLRED* EN-i adatait használja, s amelynek különös előnye, hogy az s,p,d-mező elemekre egyaránt nyújt adatokat.

A következő problémakör a kovalens sugarak értékének megválasztása. Célszerűségi okokból ez esetben is a fémorganikus kémiában használt módszert alkalmaztuk, tehát az M-C-kötéshosszak vizsgálata révén javasolt adatokat** (lásd a megfelelő táblázatokat a Függelékben). A p-mező nagyobb EN-sú elemei, illetve a periódusos rendszer 16–17. oszlopa elemei kovalens sugara vonat-

* PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond. 3. Ed., Ithaca, 1960; ALLRED, A. L.: J. Inorg. Nucl. Chem. 17 (1961) 215; Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Editor-in-Chief: KING, R.B., John Wiley & Sons Ltd., Chichester. 1994. Vol. 3., Electronegativity, p. 1111.

** ELSCHENBROICH, Ch., SALZER, A.: Organometallics. A Consise Introduction. Second, Revised Edition. WCH. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991; Comprehensive Organometallic Chemistry. Editor: Sir WILKINSON, G., Pergamon Press, Oxford, Vol. 1-9, 1982; Comprehensive Organometallic Chemistry II. Editors-in-Chief: ABEL, E.W., STONE, F.G., Sir WILKINSON, G., Pergamon Press, Oxford, Vol. 1-14, 1995.

kozásában pedig BLOM és HAALAND hivatkozott cikkére [6.26] utalunk. ***

A szóban forgó 6.6. táblázatban illusztrált adatokból egyértelműen megállapítható, hogy a fentiek szerint módosított Pauling-Schomaker-Stevenson-egyenlet (I) – az előzőekhez képest megkülönböztetésül nevezzük PSS-rule-nak – a kötéshosszak számítására szolgáló általános érvényű függvény, azaz p,d,f-mezőbeli elemeket tartalmazó kötésekre egyaránt érvényes. Természetesen az s-mezőbeli elemek esetén, melyek vegyületeit az ionos kötéstípus jellemzi, aligha várható el a kovalens sugárra épülő kötéshosszbecslés érvényessége.

Megjegyezzük, hogy a kötéshosszak becslésére ajánlott új PSS-egyenletünk érvényességének egyéb korlátait is tapasztaltuk, melyre azonban a VSEPR-elmélet értelmében feltétlenül számítani kell. Ilyen várható paraméterek köre, például:

a) A nemkötő elektronpárok, vagy a nagymértékben eltérő térigényű kötőelektronpárok hatása. A nem-ekvivalens pozíciójú szerkezetekben tapasztalható kötéshossz-eltérés, a trigonális bipiramisos szerkezetű molekuláknál, illetve a 7–9-es koordináció számú izomer szerkezeténél.

b) A π -kötésrend esetében fellépő kötéshossz-rövidülés.

c) Egyéb paraméterek, amelyek a preferált szerkezetek torzulása miatt, változást okoznak a kötésszögek mellett a kötéshosszakban is:

– sztereokémiai gátak hatása, a többfogú ligandumok hatása.

– A többcentrumú kötések hatása elektronhiányos molekuláknál.

A fenti paraméterek hatásától független elméleti kérdés, bár gyakorlati szempontból kisebb jelentőségű az extrém oxidációs számok, és az extrém koordináció esetén a kovalens sugarak ismeretének hiánya.

Végül elméleti szempontból kiemelkedő jelentőségű kérdés az átmenetifémek d^{1-9} elektronkonfigurációjú komplexeinek szerke-

*** BLOM, R., HAALAND, A.: A Modification of the Schomaker-Stevenson Rule for Prediction of the Single Bond Distance. J. Mol. Struct., 128 (1985) 21.

zete, mellyel a 6.4. fejezetben részletesen foglalkoztunk, de a kötéshosszak becslésének kérdésére e fejezetben is röviden kitérünk.

Az említett effektusok felmérése, számításba vétele, a javasolt függvény alapján kapott kötéshosszaktól való eltérés bizonyos mértékig többé-kevésbé kalkulálható, az eltérés iránya pedig többnyire elfogadható biztonsággal prejudikálható.

6.7. táblázat

A kötéshosszak becslésére javasolt $R(A-B)_\sigma = r_A + r_B - C |x_A^2 - x_B^2|$ egyenlet alkalmazhatóságának illusztrálása a p,d,f-mezőbeli atomokat tartalmazó molekulákban

Molekula	AlCl ₃	SiFH ₃	Si(CH ₃) ₄	CH ₃ OH
Kötés	Al-Cl	Si-F	Si-H	C-H
Mért kötéshossz, pm	206	159,3	147	109
Számított kötéshossz, pm	206	158	147	111

Molekula	SeF ₆	CF ₄	NH ₃	CH ₂	In ₂ O
Kötés	Se-F	C-F	N-H	C-H	In-O
Mért kötéshossz, pm	169	132	101,7	107,5	202
Számított kötéshossz, pm	172	133	99	106	202

Molekula	HfBr ₄	HfCl ₄	HfF ₄	ZrF ₄	UF ₅
Kötés	Hf-Br	Hf-Cl	Hf-F	Zr-F	U-F
Mért kötéshossz, pm	245	231,6	191	191	ekv.171 ax.173
Számított kötéshossz, pm	246	231	193	192	173

Molekula	CuOH	TiCl ₄	TiBr ₄	ZrCl ₄	ZrBr ₄
Kötés	Cu-O	O-H	Ti-Cl	Ti-Br	Zr-Cl
Mért kötéshossz, pm	177,4	93,3	217,0	233	132,8
Számított kötéshossz, pm	176	92	220	235	133

Molekula	PrCl ₃	TbCl ₃	NdI ₃	PrI ₃	GdCl ₃
Kötés	Pr-Cl	Tb-Cl	Nd-I	Pr-I	Gd-Cl
Mért kötéshossz, pm	255,3	247,8	288,1	290,4	248,9
Számított kötéshossz, pm	252	246	289	290	248

A táblázatban feltüntetett mért adatokat Landolt-Börnstein kiadványaiból vettük [6.27]

A fentiekben javasolt egyenlet alapján becsülhető kötэшossz-
szaktól való eltérés jellege:

ad (a). A számításaink alapján tapasztalt effektust néhány példán
kívánjuk bemutatni (6.8 táblázat). A BrF_5 oktaéderes alapszerkeze-
tű, de a nemkötő elektronpár miatt, AX_5E szerkezeti típus, és érthe-
tő, hogy az ekvatoriális kötэшossz megnyúlik. A számított érték
közelebb áll az axiális pozícióhoz. A BrF_3 viszont trigonális
bipiramisos, AX_3E_2 szerkezetű, amelyben homoligandumos esetben
is várható az axiális tengely megnyúlása. A NbCl_5 , TaCl_5 és TaBr_5
molekulák AX_5 szerkezeti típusú homoligandumos szerkezetek.
Ismeretes, hogy az axiális tengely megnyúlik (lásd 6.1 fejezet) és
ebből kifolyólag a javasolt egyenlet által számított kötэшossz az
ekvatoriális pozíciónak felel meg.

6.8.táblázat

A kötэшosszak becslésére javasolt $R(\text{A-B}) = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - C |x_{\text{A}}^2 - x_{\text{B}}^2|$ egyenlet al-
kalmazhatóságának bemutatása nemkötőelektronpárokat tartalmazó és trigonális
bipiramisos homoligandumos molekulákba

Molekula	BrF_5		BrF_3		NbCl_5		TaCl_5		TaBr_5	
Kötэш	Br-F		Br-F		Nb-Cl		Ta-Cl		Ta-Br	
Mért kö- tэшossz,	ekvatoriál.	axiál.	ekvatoriál.	axiál.	ekvatoriál.	axiál.	ekvatoriál.	axiál.	ekvatoriál.	axiál.
pm	177	170	173	180	224	233	222,7	236,9	241,2	247,3
Számított kö- tэшossz, pm	173		173		224		222		239	

Gyakori eset hogy a molekulákban rövidebb a kötэшossz, mint
ami a kovalens sugarak összegéből következik. Ez természetesen
nem ellentmondásos a Pauling-féle koncepcióval. Szinte biztosra
vehető, hogy ez a szóban forgó kötэш π -kötэшrendjével kapcsolatos.
Előzetes, tájékoztató iterációs számításaink szerint ez esetben egy
újabb korrekciós tag figyelembevételre javasolható, aminek nyomán
a kötэшosszak becslésére ajánlott egyenlet az alábbi:

$$R(\text{A-B})_{\pi} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - C |x_{\text{A}}^2 - x_{\text{B}}^2| - Z, \quad (\text{II})$$

ahol $Z = k_{\pi} 4 \text{ pm} \sum \text{EN}$ és a $k_{\pi} = \pi$ -kötэшrend.

A Z korrekciós tag ellenőrzésére az alábbi példák alkalmasak: Formil-klorid, $C=OClH$, és/vagy a karbonil-diklorid, $O=CCl_2$ esetében vizsgáljuk meg a $C=O$ kötést:

$R(C=O) = 77+73-1,6 \mid 2,5^2 - 3,4^2 \mid -1 \times 4(2,5+3,4) = 117 \text{ pm}$, a kísérleti adatok átlaga = 118pm, $k_\pi \approx 1$.

Acetilén: $HC \equiv CH$ vizsgáljuk meg a $C \equiv C$ -kötést:

$R(C \equiv C) = 77+77-1,6 \mid 2,5^2 - 2,5^2 \mid -2 \times 4(2,5+2,5) = 118 \text{ pm}$, a kísérleti adat = 114 pm, $k_\pi \approx 2$.

Etilén, $H_2C=CH_2$ esetében: $154 - 1 \times 4 \times 5 = 134 \text{ pm}$, a kísérleti adat = 133,9 pm, $k_\pi = 1$.

A π -kötésrendet a k_π meghatározásával kaphatjuk meg. Becsült értékhez a legegyszerűbben az alábbiak szerint juthatunk:

$$k_\pi = R(A-B)_\sigma - R(A-B)_{\text{mért}} / 4\Sigma EN \quad (III)$$

Vizsgáljuk meg az átmenetifém-komplexeknél a π -kötésrend becslésének lehetőségét:

$OsOF_4 - R(Os=O)_\sigma = 126+73-1,6 \mid 2,2^2 - 3,4^2 \mid = 188,2 \text{ pm}$, a kísérleti adat = 166,3 pm,

$4\Sigma EN = 4(2,2+3,4) = 22,4 \text{ pm}$. Behelyettesítve (III)-egyenletbe:

$$k_\pi = 188,2 - 166,3 / 22,4 = 1,03 \approx 1,0.$$

A 6.9. táblázatban további – a hasonló módon, tehát a (III) egyenlet alapján számolt – átmenetifém-komplexek π -kötésrendjére vonatkozó – adatokat mutatunk be. Az adatok alátámasztják a π -kötésrendek félkvantitatív becslésének lehetőségét a d-mezőbeli komplexekben, éspedig az elvileg várható értékek meglepően jó – $\pm 15\%$ -os – közelítésével, ami a kötéshosszak becslésére vonatkozó elképzeléseinket, várapozásunkat messzemenően felülmúlja. Legyen szabad emlékeztetni arra, hogy a szakirodalomban eddig nem volt kísérlet a d-mezőbeli komplexeknél a kötéshosszak becslésére Pauling elmélete alapján, mégkevésbé az ilyen típusu komplexekben a π -kötésrend ily módon való kimutatására.

6.9. táblázat

Kötéshosszak σ -kötések, valamint $\sigma+\pi$ -kötések esetén d-mezőbeli komplexekben

Molekula	OsOF ₄		OsOCl ₄		CrOF ₄		ReOF ₄		VOF ₃	
Kötés	Os=O	Os-F	Os=O	Os-Cl	Cr=O	Cr-F	Re=O	Re-F	V=O	V-F
Mért kötés-hossz, pm	162,5	182,5	166,3	225,8	154,3	172,5	161,0	182,3	157,0	172,9
Szám. kötés-hossz, a (II) egyenlettel, pm	177	180	167	180	149	169	168	180	161	172,5
k_π (III) alapján	1,1	–	1,0	–	1,0	–	1,1	–	1,1	–

Térjünk vissza a p-mezőbeli molekulákhoz azzal a céllal, hogy a π -kötésrend becslésére kínálókozó lehetőséget további – az egyszerű szénhidrogének alapján megállapított korrekciós tag felhasználásával – összetettebb entitások területén vizsgáljuk. A becslésre vonatkozó adatokat a 6.10. táblázatban ismertetjük. Az **FO₂S-NF₂** összetett molekula esetében a négyféle kötéshossznál a mért és a számított adatok közötti kiváló egyezés bizonyítja – számos hasonló példa mellett – a kötéshosszszámítások hasznosságát.

Ugyancsak figyelemre méltó az **{(CH₃)₃Si}₂O** molekula, melynél a számítások szerint a 0,3 π -kötésrenddel igazolódik az Si-O kötések esetében az O-atom nemkötő elektronpárjainak részleges delokalizációja, amit egyébként alátámaszt a tetraéderesnél jóval nagyobb Si-O-Si kötésszög (151,7°).

6.10. táblázat

Kötéshosszak a σ -, és a $\sigma+\pi$ -kötések esetén p-mezőbeli molekulákban

Molekula	SO ₃	{(CH ₃) ₃ Si} ₂ O			SNF ₃		FO ₂ S-NF ₂			
Kötés	S=O	Si-O	Si-C	Si-H	S≡N	S-F	S-N	S=O	S-F	N-F
Mért kötéshossz, pm	141,7	162,9	186,6	110,4	141,6	155,1	175	141,3	155,3	138
Szám.kötéshossz, pm	141,4	170	183	107	133*	156	174	139	158	136
k_π (III) alapján	1,00 (!)	0,3			1,4	–		1,0		
Δ az R(A-B) _{mért} %-ban*			0,02	0,01		1,0	0,01		0,02	0,02

Végül megjegyezzük, hogy a vizsgálataink szerint az **(I-III)** egyenleteket nem találtuk alkalmasnak a clusterek fragmensei kö-

zötti kötэшosszak számítására. Bár az eddigi tapasztalataink szerint heterofragmensek esetén van korreláció a clustertagok kovalens sugarára és a kötэшosszak között, ami reményt nyújt ahhoz, hogy a Pauling-féle elvekből kiindulva feltehetően el lehet jutni a kötэшosszak becslésére alkalmas kapcsolatok feltárásához. Utóbbi vizsont a cluster-szerkezeti típusok sokassága miatt igen munkaigényes vizsgálatokat, kutatási tevékenységet igényelhet.

Befejezésképpen megjegyezzük, hogy jogosan merülhet fel a kérdés, hogy amikor a kutatók rendelkezésére áll a CSD-adatbázis [6.27a] milyen jelentősége lehet a kötэшossz számítására vonatkozó összefüggések feltárásának.

Vizsgálataink szerint a szilárd halmazállapotú intramolekulás atomtávolságok, kötэшosszak akkor nyújthatnak elsősorban hasznos információt, ha az adott koordinációban a ligandumok pozíciói egyenértékűek s amellet nem kell számolni például a Jahn–Teller-hatással sem.

Példaképpen a CSD-adatbázis szerint:

$\text{Cu}^{\text{I-II}}\text{-NR}_3$, a kötэшossz 34 diffrakciós adat nyomán, 6-ös koordinációban 23,7 pm eltérést mutat, nyilvánvalóan a Jahn–Teller-hatás miatt (d^9 -es elektronkonfiguráció), Mo-CH_3 esetében az eltérés a kötэшosszban 10,7 pm, (15 mérés, eltérő koordináció, II, IV, VI-os oxidációs szám) $\text{Fe}^{\text{II-III}}\text{-h}^2\text{-CR}_2\text{CR}_2$ esetében a kötэшosszban az eltérés 22,1 pm (8 mérés, különböző koordináció).

De tapasztalható kiváló egyezés is:

$\text{Au}^{\text{III}}\text{-Cl}$ kötэш esetén az eltérés 1,4 pm (!) (36 mérési adat közötti max. eltérés, de kis spinszámú d^8 , diamágneses, 4-es koordináció, planáris szerkezet, egyenértékű pozíciók, a szerkezetet egyértelműen csak a Jahn–Teller-tézis határozza meg). Bővebb információt illetően a kiváló egyezés magyarázatára a 6.2 fejezetre utalunk.

$\text{Rh}^{\text{III}}\text{-I}$ kötэшosszban az eltérés 2,6 pm (ns d^5 , 4-es koordináció, Jahn–Teller-hatás nem várható, koordináció: 6).

A DSC-adatbázis igen értékes szerkezeti kémiai ismereteket és kritikai értékelést igénylő felhasználási lehetőséget kínál a kötэшosszak megítélésére vonatkozásában is. Napjainkban minden molekula, még a nagyméretű biomolekulák szerkezete is igen megbíz-

hatóan határozható meg a rendkívül fejlett szerkezetmeghatározási módszerek segítségével. E lehetőségtől függetlenül nem mondhatunk le a sztereokémiai gondolkodásmódról a kutatásban, de még kevésbé az oktatásban. E gondolkodásmód elsajátítása érdekében foglalkoznak az egyetemi oktatásban a VSEPR-elmélettel és annak kvantumkémiai alapjaival. A points-on-a-sphere modell alapján preferált alapszerkezetek, a kötésszögek és a kötéshosszak együttesen nyújtják azt a minimális gyorsinformációt, amelyre a reakció-mechanizmus tárgyalása épülhet. Amíg a preferált alapszerkezet és a kötésszög vonatkozásában még torzult szerkezet esetén is megfelelő támpontot nyújtanak a szerkezeti kémiai előadások, a jelenlegi helyzetben a kötésszögek vonatkozásában a Blom-Haaland-féle MSS-rule csak a p-mezőbeli elemek körében, és ott is korlátozóssal alkalmazható. Ez a helyzet sajnálatos módon azt a látszatot kelti, hogy a d,f-mezőbeli komplexek körében, vagyis az ismert entitások nagyobb részénél a kötéshosszak becslésére nincs mód. Ezt a hiányosságot kívántuk pótolni, és e munka eredményességének megítélését a T. Olvasóra bízuk. A magunk részéről azonban azt is fontosnak tartanánk, ha a szóban forgó problémakör nyitottságára sikerülne felhívni a szakmai körök figyelmét. Ugyanis az esetek nagy részében egy adott molekula geometriai paramétereinek meghatározása önmagában nem feltétlenül jelenti a szerkezet tisztázását. Utóbbihoz nélkülözhetetlen a sztereokémiai szemlélet kialakítása – különösen a clusterszerkezet értékelése, de gyakran komplexek kötési viszonyainak meghatározása – szempontjából is.

IRODALOM

- [6.1.] TSUCHIDA, R.: *Rev. Phys. Chem. Japan* **1939**, 13.
- [6.2.] SIDGWICK, N.V. – POWELL, H. E.: *Proc. Roy. Soc.* **1940**, 197, 153.
- [6.3.] GILLESPIE, R.J.: *Molecular Geometry*. Van Nostrand Reinhold Co., London **1972**, p. 228.
- [6.4.] CSÁKVÁRI B.: *Szervetlen vegyületek molekulageometriája*. A kémia újabb eredményei 30. kötete. Akadémiai Kiadó, Budapest **1976**, p. 192.; HARGITTAI, I. – CSÁKVÁRI B.: *Kém. Közl.* **1987**, 67, 263–290.
- [6.5.] GILLESPIE, R.J. – HARGITTAI I.: *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn and Bacon, Boston **1991**, p. 248.

- [6.6] GILLESPIE, R.J. – NYHOLM, R. S.: *Quart. Rev.(London)* **1957**, *11*, 339; *J.Chem.Educ.* **1963**, *40*, 295.
- [6.7.a] HARGITTAI, I.: The geometries of tetrahedral and related molecules and the VSEPR model. Second European Crystallographic Meeting, Keszthely, **1974**.
- [6.7.b] HARGITTAI I. – HARGITTAI M.: Koordinációs vegyületek gázfázisú molekulageometriája. A kémia újabb eredményei. 23. kötet (szerk. CSÁKVÁRI B.), Akadémiai Kiadó, Budapest **1974**, p. 284.
- [6.7.c] CSÁKVÁRI B.: *Kémiai Közlemények* **1974**, *42*, 51.
- [6.8] PULAY P. – TÖRÖK F.: Atomok és molekulák elektronszerkezetének számítása ab initio kvantumkémiai módszerrel. A kémia újabb eredményei 7. kötet (szerk. CSÁKVÁRI B.), Akadémiai Kiadó, Budapest **1971**, 103–156.
- [6.9] HARGITTAI I.: Illékony kénvegyületek szerkezete. A kémia újabb eredményei. 50. kötet (szerk. CSÁKVÁRI B.), Akadémiai Kiadó, Budapest **1981**, p. 390.
- [6.10] CSÁKVÁRI B.: Bevezetés a szervetlen kémiába. Tankönyvkiadó, Budapest **1987**, p. 227.
- [6.11] MAYER, I.: The Driving Force Behind the Rules of the Valence Shell Electron Pair Repulsion Model. *Struct. Chem. Vol. 8. No.4*, **1997**, 309.
- [6.12] BALHAUSEN, C. J.: Introduction to Ligand Field Theorie. McGraw-Hill Book Company Inc., New York **1962**, p.298.
- [6.13] LIPSCOMB, W.N.: *Science (Washington DC)* **1966**, *153*, 373.
- [6.14] BERRY, R.S.: *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [6.15] MUETTERTIES, E.L.: Stereochemical Non-rigidity, MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series One, Vol. 9., Butterworths London – University Park Press, Baltimore **1972**.
- [6.16] WALES, D. J. – STONE, A. J.: *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3845.
- [6.17] WALES, D. J. – MINGOS, D. M. P. – Zheniang, L.: *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2754.
- [6.18] STONE, A. J.: *Mol. hys., Vol. 41, No. 6*, **1980**, 1339; STONE, A. J.: *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 563; STONE, A. J. – ALDERTON, M. J.: *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2297; STONE, A. J. – WALES, D. J.: *Mol.Phys., Vol.61, No. 3*, **1987**, 747; WALES, D. J. – STONE, A. J.: *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3845.
- [6.19] JOHNSON, B. F. G.: *J. Chem. Soc.Chem.Comm.* **1986**, 27.
- [6.20] HOFFMANN, R.: Building Bridges Between Inorganic and Organic Chemistry (Nobel Lecture), In *Angew. Chem. nt. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 711–724.
- [6.21] NÁRAY-SZABÓ, G. – SURJÁN, P.R. – ÁNGYÁN, J. G.: Applied Quantum Chemistry. Akadémiai Kiadó, Budapest **1987**, p.489;(b) KAPUY E. – TÖRÖK F.: Az atomok és molekulák kvantumelmélete. Akadémiai Kiadó, Budapest **1975**, p.560.
- [6.22] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Editor-in-Chief: R. B. KING. Vol. 3. John Wiley&Sons Ltd, Chichester. Electronic Structure of Organometallic Compounds. **1994**, 1149–1173.

- [6.23] PAULING, L. – HUGGINS, M.: Z. Krist. **1934**, 87, 205.
- [6.24] SCHOMAKER, V. – STEVENSON, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **1941**, 63, 37.
- [6.24a] ALLEN, L.C.: J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 9003.
- [6.25] PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond, 3rd. Edn., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [6.26] BLOM, R. – HAALAND, A.: J. Molec. Struct. **1985**, 128, 21.
- [6.27] LANDOLT-BÖRNSTEIN. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Editor in Chief: O. MADELUNG. Group II: Atomic and Molecular Physics. Volume 15. Supplement to Volume II/7. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **1987**, p. 608; Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Editor in Chief: O. MADELUNG. Group II: Atomic and Molecular Physics. Volume 21. Supplement to Volume II/7 and II/15. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. Editor: K. KUCHITSU. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, **1992**, p. 484.
- [6.28] International Union of Crystallography. International Tables for Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London **1992**; Cambridge Structural Database and associated software.

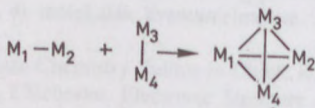
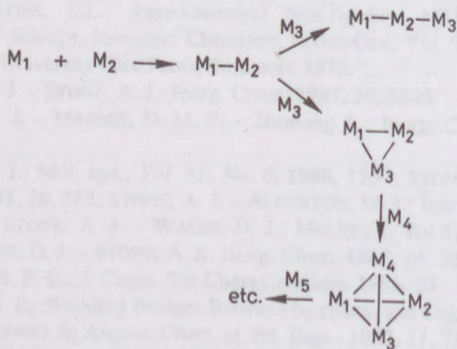
7. ÁTMENETIFÉMEK TÖBBTAGÚ CLUSTEREINEK SZINTÉZISE ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI

A poliatomos(nukleáris) clustereknek a három- és többtagú egymáshoz kapcsolódó átmenetifém-atomokból, fragmensekből álló clustereket tekintik. E fejezetben tájékoztatásul röviden összefoglaljuk azok előállítására alkalmas néhány szintézismódszert [7.1(a)(b)] alapján, valamint a clusterok katalitikus tulajdonságait.

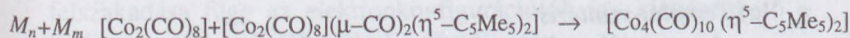
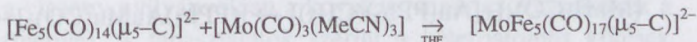
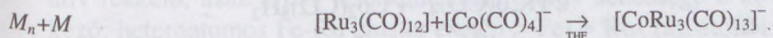
7.1. ÁTMENETIFÉM-CLUSTEREK SZINTÉZISE

Az átmenetifémek poliatomos szintézisének sztratégiáját az alábbi 7.1. séma szemlélteti [7.1(a)]:

7.1. séma



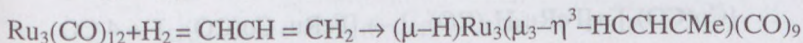
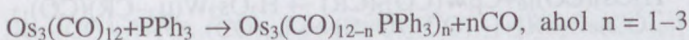
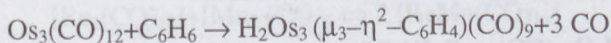
A ragszámnöveléshez célszerűen a megfelelő sémát alkalmazzuk:



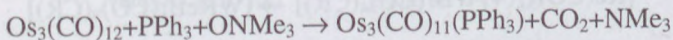
Áttérve a *szintézisek mechanizmusára*, azt röviden az alábbiakban foglalhatjuk össze:

a) *Ligandumcsere átmenetifém-karbonilon.*

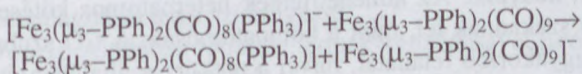
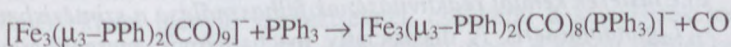
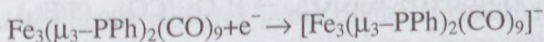
– termikus bontással, mely elsősorban nagyobb termikus stabilitású termékek szintézisére alkalmas, kisebb termikus stabilitás esetén inkább a fotolízis a járható út. Néhány példa:



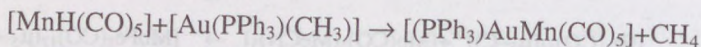
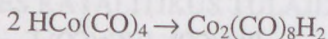
– Trimetil-amin-N-oxiddal, erélyesebb behatással, kémiai úton a CO eltávolítható CO_2 formájában:



– A Wade-szabálytól eltérő elektronszerkezetű, páratlan elektronnal rendelkező entitások reakciókészsége lényegesen nagyobb. Ezen katalitikus szubsztitúció egy-elektronos katódos redukcióval érhető el a támadó szubsztituens (PPh_3) jelenlétében:

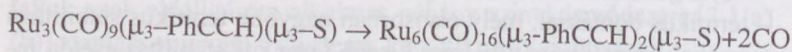


b) *Kondenzáció eliminációval*

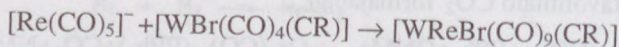
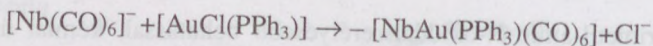
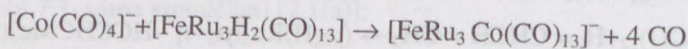
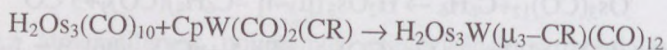


c) *Templát-szintézis*

– Átmenetifém-clustereknek könnyen szintetizálhatók hidas szerkezetek olyan prekursorokból kiindulva, amelyek tartalmaznak a fémekkel erős kötést alkotó p-mezőbeli fragmenst, mint a P, vagy a S:

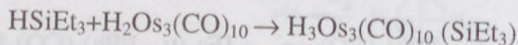


d) *Heterofragmens kötések kialakítása*



e) *Oxidatív addíció beékelődéssel*

– Legkönnyebben σ -kötésekre való addíció – mint pl. C–H, Si–H, Sn–H, C–Cl stb. – hajtható végre:



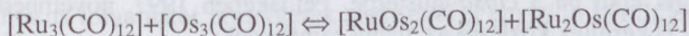
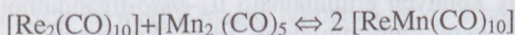
e) *Clusterek kémiai reaktivitásának felhasználása a szintézisben*

– *Ligandumcsere.* A disszociatív mechanizmus energetikailag általában kedvező. Az átmenetifémek heteroatomos kötései könnyebben szakadnak fel, mint a homoatomosak. A CO szubsztitúciója a leggyakoribb feladat, mivel a prekursor általában átmeneti-

fém-karbonil. Példaképpen az $\text{Fe}_{3-n}\text{Ru}_n(\text{CO})_{12}$ esetében a disszociatív reakció, azaz a CO leszakadásának relatív sebessége a következő: heteroatomos Fe-Ru cluster esetén $> \text{Fe}_3 > \text{Ru}_3$ (az utóbbi két esetben a viszony nyilvánvalóan a kovalens sugar csökkenésének a következménye). A tapasztalatok szerint a heteroatomos kötések felszakadása függ az elektronkonfigurációtól, így kiegészíthető a fenti egyenlőtlenség: $\text{Ru}-\text{Rh} > \text{Fe}-\text{Ru} > \text{Ru}-\text{Os}$.

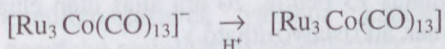
– *Molekuláris H_2 redukzív eliminációja.* A reakció relatív sebessége például a $(\mu-\text{H})_3\text{Ru}_{3-n}\text{Os}_n(\mu-\text{COMe})(\text{CO})_{10}$ cluster esetén az alábbiak szerint csökken: $\text{Ru}_3 > \text{Ru}_2\text{Os} > \text{RuOs}_2 \gg \text{Os}_3$, mintegy jelvezve az Os–H kötés nagyobb stabilitását a Ru–H kötésnél.

– *Hetero-átmenetifém-kötések kialakítása csere-reakcióval.*



– *Protonálás*

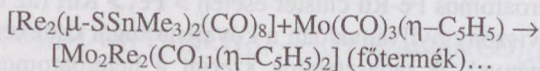
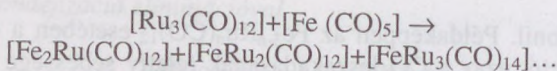
Az anionos clusterok protonálása könnyen végrehajtható:



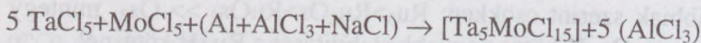
A neutrális clusterok protonálása viszont erős savat igényel (pl. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), a reakció lassú, és gyakran kíséri a ligandumok protonálása is, szupersavak (HF/BF_3 , HF/SbF_5) alkalmazása mellett pedig elsősorban a szerves ligandumok protonálódása következik be.

– *Fluxionalitás.* A clusterok gyors izomer-átrendeződési folyamatainak (lásd 6.3. fejezet) szerepe, különösen a magasabb reakcióhőmérsékletet igénylő szintéziseknél, csökkentti a szintézisek tervezhetőségének esélyét, elsősorban azzal, hogy a kapott termékeverék szétválasztását teszi szükségessé.

– *Pirolízis.* Általában többféle termék képződésével járó magas hőmérsékletű reakciók, például:



Ezen kategóriába sorolják azon clusterszintézist szolgáló reakciókat is, melyek magasabb hőmérsékleten hajthatók végre, gyakran kombinálva olyan adalékanyagokkal, melyek elősegítenek egy kondenzációs folyamatot, általában *Cl-exo*-ligandum elvonásával, például:



– *Tagszámnövelés capped-szerkezetek kialakításával.* Az eljárás alapja, hogy könnyen eliminálható $\mu_2\text{-endo}$ -ligandumot, pl. CO -ot, olyan fragmenssel szubsztituálunk, mely clustertagként, capped-jelleggel épül be a *closo*-clusterbe. Példaképpen 1997. novemberben [7.17] kerültek közlésre az alábbi szintézisek:

closo-(centrált *oktaéder*)- $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}] + \text{SO}_2 \rightarrow \textit{closo}$ -(centrált *edge-bridged oktaéder*)- $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}(\text{SO}_2)]$ (A fenti reakció körülményei: oldószer CH_2Cl_2 , szobahőfokon, atmoszferikus nyomáson SO_2 buborékoltatás 15 percig, 20 óra állás után eluálás hexánnal, THF-ben a termék átkristályosítható.)

A *closo*-(*bi-edge-bridged oktaéder*)- $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{14}(\text{SO}_2)_2]^{2-}$ -aniont hasonló mechanizmusú szintézissel állították elő [7.17].

7.2. ÁTMENETIFÉM-CLUSTEREK A HOMOGEN KATALÍZISBEN

Írta: Soós Tibor, az ELTE TTK Kémia Doktori Program keretében a Szervetlen kémia, új irányzatok c. előadás nyomán tartott beszámolója alapján

Az átmenetifém-clusterok kémiájának területén a 70-es évek közepe óta exponenciális ütemű fejlődés figyelhető meg. Míg a kezdeti időszakban ezen vegyületek szintézise, illetve szerkezeti sajátságainak a meghatározása volt a cél, manapság egyre inkább elő-

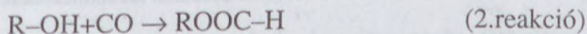
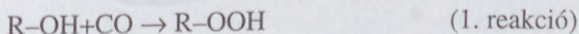
térbe kerül katalizátorokként való hasznosításuk. Különösen nagy figyelem irányul a több (azonos, illetve különböző) fématomot tartalmazó clusterekre, ugyanis a szomszédos fématomok lehetővé teszi a szubsztrát több helyen történő koordinálódását, elősegítve ezáltal a szubsztrát aktiválását és transzformációját. Továbbá az átmenetifém-clusterok ligandumai nagyfokú mobilitással rendelkeznek, s így a clustervázhoz kötött molekulák közötti reakciók könnyebben mennek végbe. Szerkezeti tulajdonságaik alapján, a sokcentrumos ligandum-fém és a delokalizált fém-fém kötések miatt, hasonlóság mutatkozik a polinukleáris fémlusterok és a fémfelületek között [7.2]. Így számos esetben jó modellrendszereknek bizonyultak a fémkatalizátorok felületén végbemenő folyamatok tanulmányozására [7.3, 7.4, 7.5].

A katalizátorfejlesztés során szükséges vizsgálni ezen specicspecie stabilitását is, mert a magas hőmérséklet és a nagy nyomás a cluster fragmentációjához vezethet. Amennyiben lehetséges, a katalitikus folyamatot promoterek segítségével enyhébb körülmények között vezetik, vagy pedig a cluster szerkezetét capping ligandumokkal (CR, NR, S, PR) stabilizálják.

Alkoholok, aminek karbonilezése

Az átmenetifém-clusterok vázához kapcsolódó karbonil-ligandumok nagyfokú mobilitással rendelkeznek [7.6, 7.7], így nem véletlen, hogy ezek a vegyületek számos esetben képesek katalizálni a karbonilezési reakciókat.

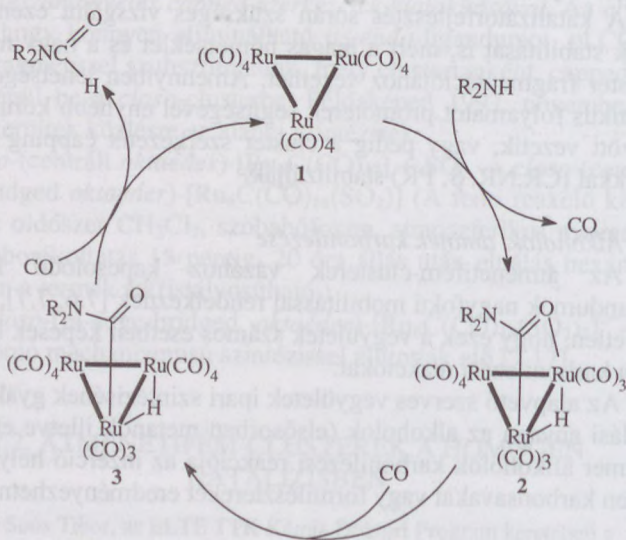
Az alapvető szerves vegyületek ipari szintézisének gyakori kiindulási anyaga az alkoholok (elsősorban metanol, illetve etanol). A primer alkoholok karbonilezési reakciója az inzerció helyétől függően karbonsavakat vagy formilésztereket eredményezhetnek.



A Monsanto ecetsav eljárás során (1. reakció) a $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ komplex a C-O kötés közé történő inzerciót katalizálja. Ezzel

szemben a ruténium-clusterek a szén-monoxidnak az O–H kötésbe való beékelődése révén formilészterek képződését katalizálják (2. reakció). A $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ cluster bázikus oldószerben a metanolt metil-formiáttá alakítja 90%-os szelektivitással. Érdeemes megemlíteni, hogy a mononukleáris $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ komplex nem rendelkezik katalitikus hatással [7.8].

Az aminok karbonilezése során a megfelelő formamidok képződnek. Ezen reakciót is képes a fentebb említett $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ cluster katalizálni. A folyamat vizsgálata során sikerült izolálni és azonosítani néhány intermediert, s ennek alapján javaslatot tettek a katalitikus kör mechanizmusára (7.1. ábra) [7.9].



7.1. ábra. Aminok katalizált karbonileződése

Az amin támadást kezdeményez az **1** cluster karbonil ligandumján, amely a μ_2 – η_2 –karbamoil ligandum képződéséhez vezet CO ki-lépésének kíséretében. Ezután a **2** intermedier átalakul **3** μ_1 – η_1 –kar-

bamoiláto intermedierré egy molekula CO felvétele közben. További CO hatására végül a formamidszármazék eliminációja, s ezáltal a katalizátor regenerálódása megy végbe.

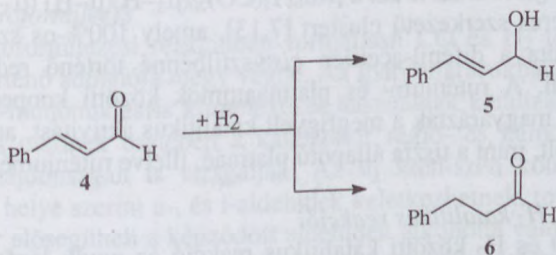
Hidrogénezési reakciók

A hidrogénezési reakciók, ipari jelentőségüknél fogva, az egyik legalaposabban tanulmányozott katalitikus reakciók. Számos katalizátor, homogén, valamint heterogén fázisú ismeretes. Ezek között szerepelnek átmenetifém-clusterek is, amelyek szelektivitásuk miatt kerültek az érdeklődés középpontjába.

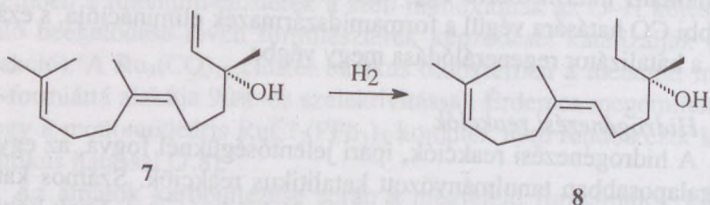
a) Olefinek hidrogénezése

Az olefinek alkánná történő hidrogénezését Os, Ni, Pt, Rh, Ru, Pd fématomokat tartalmazó clusterek segítik elő. A katalitikus turnover szám és az alkalmazhatóság nagymértékben különbözhet.

A kutatások arra irányulnak, hogy kemoszelektív és regioszelektív tulajdonsággal rendelkező katalizátorokat állítsanak elő. Megfigyelték hogy a $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ cluster kemo-szelektivitása foszfortartalmú kokatalizátor jelenlétében a katalizátor/kokatalizátor aránytól függ [7.10]. A tri-*n*-butil-foszfin nagy feleslegének hatására a fahéjaldehid (4) karbonilcsoportja redukálódott (5), míg sztoichiometrikus arányban az α,β olefinkötés telítődött (6).



A *cis*-nerolidol (7) hidrogénezésekor enyhe reakciókörülmények között a $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ cluster anion hatására regioszelektíven a 8 keletkezett [7.11], a terminális olefinkötés redukálódása révén.



b) Acetilének hidrogénezése

A legtöbb, erre a célra alkalmazott katalizátor ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ és vegyes fémclusterek) az acetilének olefinné történő redukcióját katalizálja. Néhány esetben megfigyelték, hogy ezen vegyületek a képződő olefinkötés migrációját is elősegítik. A vegyesfém clusterekben a vázat felépítő fématomok eredeti katalitikus tulajdonsága, illetve aktivitása módosulhat, ami a vas-palládium komplexnél is megfigyelhető [7.12].

A $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Pd}(\mu\text{-Cl})]_2$ az 1-hexin 1-hexént eredményező redukcióját katalizálja, hexán csak nyomokban képződik. Itt tehát jelentős mértékben csökkent a Pd katalitikus aktivitása, hiszen fémes állapotban hatékonyan képes katalizálni az alkének hidrogénezését is.

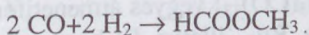
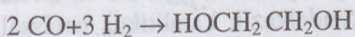
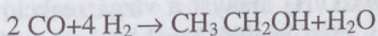
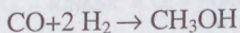
Nemrégiben írták le azt a $[\text{Ru}_6\text{Pt}_3(\text{CO})_{20}(\mu_3\text{-H})(\mu\text{-H})(\mu_3\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$ bioktaédres szerkezetű clustert [7.13], amely 100%-os szelektivitással tudta a difenil-acetilén *cis*-sztilbénné történő redukcióját katalizálni. A ruténium- és platinaatomok közötti kooperatív effektussal magyarázták a megfigyelt katalitikus aktivitást, amely nagyobb volt, mint a tiszta állapotú platináé, illetve ruténiumé.

CO és H_2 katalitikus reakciói

A CO és H_2 közötti katalitikus reakció az egyik legfontosabb ipari szintetikus stratégia egyszerű szerves vegyületek előállítására. Erre a célra olyan átmenetifém-cluster katalizátorok alkalmazhatók, amelyek karbonil és hidrid ligandumokkal rendelkeznek.

a) Szintézisgáz-reakciók

CO és H₂ különböző arányú elegyének katalitikus reakciója során számos, ipari szempontból jelentős vegyület állítható elő:



A metanol-szintézis kivételével, a többi reakcióban a heterogén katalízis termékek elegyéhez vezet, a folyamat nem szelektív. Ezen probléma kiküszöbölését az átmenetifém-clusterek alkalmazása jelentheti. A kutatások célja, hogy kidolgozzanak olyan iparilag is alkalmazható homogén katalitikus folyamatot, amely által elsősorban etanol és etilén-glikol szintézise megvalósítható legyen. A vizsgálatok azt mutatták, hogy ródium-, illetve ruténium-clusterek alkalmasak erre a célra. A PRUETT és WALKER [7.14] által kidolgozott etilén-glikol szintéziséhez Rh(CO)₂(acac) komplexet használnak, amely az alkalmazott reakciókörülmények között anionos ródium-clusterek elegyének képződéséhez vezet.

b) Hidroformilezés

A hidroformilezési reakcióban formálisan CO és H₂ telítetlen kötésre történő addíciója megy végbe. Az ipari eljárásokban kobalt- és ródium-mononukleáris komplexeket használnak katalizátorként. Terminális olefinek esetében a katalizátor regio- és kemoselektivitási tulajdonságait is vizsgálják. Az új szén-szén kötés kialakulásának helye szerint n-, és i-aldehidek keletkezhetnek, továbbá a katalizátor elősegítheti a képződött aldehidek alkohollá való redukcióját is, tehát az alkohol/aldehid arány a katalizátor kemoselektivitásáról nyújt információt.

A legtöbb katalitikus aktivitással rendelkező cluster nagy kemoselektivitással aldehidek képződését katalizálta. A regioszelektivitás azonban elég nagy mértékben változhat. Figyelemreméltó

tulajdonsággal rendelkezik a $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ cluster [7.15], alkalmazásakor a propén hidroformilezési reakciójában szinte szelektíven az n-butanol keletkezett (98,6% butanal, 1,4% 2-metil-propanal).

Vízgázreakció

A szintézisgáz CO/H_2 arányát a vízgázreakció segítségével állítják be, így nagy ipari jelentőséggel bír ez a reakció. Számos átmenetifém-cluster rendelkezik katalitikus hatással, s ezek közt is kiemelendő a $[\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}]$ vegyes átmenetifém-cluster [7.16], amely aktívabb mint a Ru-, illetve Fe-homonukleáris clusterok. Ezen szinergizmust azzal magyarázták, hogy a sebességmeghatározó redukzív H_2 -elimináció a vegyes fémcluster esetében könnyebben megy végbe.

IRODALOM

- [7.1](a) Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 6., Editor: G.WILKINSON, Pergamon Press, Oxford **1982**, 763-876; (b) Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Vol. 6., Ed.-in-Chief: R.B. KING. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, **1994**, 3348–3360.
- [7.2] CHINI, P.: Inorg. Chim. Acta Rev. **1968**, 2, 31.
- [7.3] LEWIS, J. – JOHNSON, B. F. G.: Pure Appl. Chem. **1975**, 44, 43.
- [7.4] UGO, R.: Catal. Rev. Sci. Eng. **1975**, 11, 225.
- [7.5] MUETTERTIES, E.L.: Bull. Soc. Chim. Belg. **1975**, 84, 959.
- [7.6] JOHNSON, B.F.G. – BENFIELD, R.E.: in "Transition Metal Clusters" (B.F.G. JOHNSON, ed.), p. 471, Wiley, Chichester, England **1980**.
- [7.7] BENFIELD, R. E. – JOHNSON, B. F. G.: Transition Met. Chem. (London) **1981**, 6, 131..
- [7.8] BENNER, G. – BITSI, G.: J. Mol. Catal. **1988**, 45, 235.
- [7.9] SÜSS-FINK, G. – LANGENBAHN, M. – JENKE, T.: J. Organomet. Chem. **1989**, 368, 103.
- [7.10] LAU, C.P. – REN, C. Y. – CHU, M. T. – YEUNG, C. H.: J. Mol. Catal. **1991**, 65, 287.
- [7.11] SÜSS-FINK, G. – MEISTER, G. G.: Adv. in Organomet. Chem. **1993**, 35, 54.
- [7.12] THOMPSON, D.T.: Platinum Met. Rev. **1975**, 19, 88.
- [7.13] ADAMS, R.D. – LI, Z. – SWEPTSON, P. – WU, W. – YAMAMOTO, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 10657.
- [7.14] PRUETT, R.L. – WALKER, W. E.: U.S. Patent 3, 957, 857, **1976**.

- [7.15] SÜSS-FINK, G. – SCHMIDT, G.: J. Mol. Catal. **1987**, 42, 361.
- [7.16] (a) FORD, P. C. – RINKER, R. G. – UNGERMANN, C. – LAINE, R.M. – LANDIS, V. – MOYA, S. A.: J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 4595; (b) UNGERMANN, C. – LANDIS, V. – MOYA, S. A. – COHEN, H. – WALKER, H. – PEARSON, R.G. – RINKER, R.G. – FORD, D. C.: J. Am. Chem. Soc. **1979**, 101, 5922.
- [7.17] CHIHARA, T. – KUBOTA, H. – FUKUMOTO, M. – OGAWA, H. – YAMAMOTO, Y. – WAKATSUKI, Y.: Inorg.Chem. **1997**, 36, 5488.

II. Fémorganikus molekulák tipikus A–C kötéshosszai (d), és azok alapján az A-elemek kovalens sugarai (r_A)
 (Forrás: ELSCHENBROICH, Ch., SALZER, A., Organometallics, A Consise Introduction. Second, Revised Edition. WCH.
 Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991)

A periódusos táblázat oszlopa													
2, 12				13				14				15	
A	d	r_A	A	d	r_A	A	d	r_A	A	d	r_A	A	r_A
Be	179	102	B	156	79	C	154	77	N	147	70		
Mg	219	120	Al	197	120	Si	188	111	P	187	110		
Zn	196	119	Ga	198	121	Ge	195	118	As	196	119		
Cd	211	134	In	223	146	Sn	217	140	Sb	212	135		
Hg	210	133	Tl	225	148	Pb	224	147	Bi	226	149		

TÁRGYMUTATÓ

Al-, Ga-, In- és Tl-borán(kar)borán-
clusterek 68

antimon mint elemi cluster 84

arzén mint elemi cluster 84

araborán-clusterek 72

arachno-cluster 52, 55, 62, 86, 119,
127

átmenetifémek clusterei 107–138

átmenetifém-clusterek mint katalizáto-
rok 200

átmenetifém-clusterek szintézise 181,
196

átmenetifém-komplexek elmélete 158

átmenetifémek mint cluster-
fragmensek poli(kar)boránokban
94–106

átrendeződéses folyamatok 166

bizmaborán-clusterek 73

bizmut mint elemi cluster 73

borán-clusterek 48, 52, 58, 67

capped-szerkezetű clusterek 108, 127

capping-szabály 98, 119

centrált-clusterek 108

closo-boránok 48, 52

closo-boránok elektronhiányos jellege
53

closo-cluster általános jellemzése 58,
119

closo-karboránok 48, 58

clusterek definíciója Wade nyomán
102, 134

clustertípusok 58, 108, 127

clusterszerkezet levezetése a *closo*-
clusterből 58, 75, 107

clusterváz tagszáma és a váz-
elektronpopulációjának viszonya
57, 67, 107

conjuncto-boránok 65, 121

deltaédes szerkezetek 54

d-mezőbeli clusterek 107–138

DSD-átrendeződés 106

edge-bridged szerkezetű clusterek 108,
127

elektronban gazdag vegyületek 50

elektronhiányos vegyületek 50

elektronprecíz vegyületek 50

exo-ligandumok kötéstípusai 103, 123

f-mező elemei fragmenseként karborán-
clusterekben 95

foszfaborán-clusterek 71

foszfor mint elemi cluster 84

fragmensek *exo*-ligandumai 123

fragmensek hozzájárulása a vázelekt-
ron-populációjához 65, 123

fullerén mint klaszikus elektronhiányos
cluster 82

Ge-, Sn-, Pb-borán-clusterek 70

gömbfelületi modell a VSEPR-ben
140, 145, 147

halogének clusterekben 77

hypho-cluster 55, 62, 86, 107, 109,
119, 127

- izoelektronos fragmensek 182
 izolobalitás szerepe a clustervázban és a komplexeknél 174
 izomer-átrendeződés clusterekben és komplexekben 166
- Jahn–Teller-effektus a d-mezőbeli komplexeknél 155
 Jahn–Teller-torzulás a poliborán-clustereknél 165
- klado*-cluster 55, 62
 klaszter mint általános fogalom 46
 karbokationok és anionok mint clusterek 63, 82
 karborán-clusterek 48, 52, 58, 67
 kötőhosszak félkvantitatív becsléséről 184
 kötőhosszak komplexekben és clusterekben 146, 183
 kötőszögek torzulása komplexekben 146
 kristálytér-elmélet 158
- ligandumok kötéstípus szerinti csoportosítása 103
 ligandumtér-elmélet 159
- nido*-cluster 52, 55, 83, 86, 107, 109, 127
- Oláh-féle hiperkarbon clusterek 89, 91
 oxaborán-clusterek 73
 OTKA-pályázat (T.016204) – Kötőhosszak félkvantitatív becsléséről 184
- pi (π)-akceptor ligandumok 103
- p-mező elemei heteroatomos clusterekben 84
 p-mező elemei homoatomos clusterekben 80
 polikationos clusterek 83, 89
 Polyhedral Skeletal Elektron Pair Theory, PSEPT 43, 57, 107, 139
 PSEPT és VSEPR közös vonásai 139–195
- s-mező elemei borán- és homoatomos clusterben 79
 spiked-szerkezetű clusterek 108, 127
- szekunder Jahn–Teller-hatás 165
 szelenaborán-clusterek 73, 76
 szilaborán-clusterek 69
 sztibaborán-clusterek 73
- telluraborán-clusterek 73, 76
 Tensor Surface Harmonic Theory, TSH-elmélet 169
 thiaborán-clusterek 74
- Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR-elmélet 44, 66, 139, 151
 VSEPR-elmélet értelmezése 139, 151
- Wade-cluster definíciója 102, 134
 Wade-féle capping rule 98, 119
 Wade-féle PSEPT-elmélet a clusterszerkezet értelmezésére 43, 57, 117, 139
 Wade-szabály általános alkalmazása a d-mező elemeire 117, 139
- Zintl-fázisok mint Wade-clusterek 84, 85

MOLEKULAREZGÉSEK ELMÉLETI VIZSGÁLATA

CSÁSZÁR ATTILA
SZALAY VIKTOR

1	Bevezetés	217
1.1	Molekularezgések és a molekulák mechanikai tulajdonságai	218
1.2	A molekulák tömege és rugóssága	222
1.3	Rugóállandók	224
1.4	Erők	225
2	Rugóerőviszonyok	228
2.1	Ürészmozgások	233
2.2	Normálmozgások	235
2.3	Átlós mozgások	238
2.3.1	Vágható mozgások	239
2.3.2	Átlós mozgások leírása	241
2.3.3	Rugóerők	242
2.3.4	Hyperbolikus mozgások	243
2.3.5	Polygonális mozgások	244
2.3.6	Egyéb mozgások	245
3	Erők	246
3.1	A molekulák energiái	248
3.2	A molekulák energiái	249
3.3	A molekulák energiái	250
4	A molekulák energiái	251
4.1	Erők	252
4.2	Erők	253
4.3	Erők	254
4.4	Erők	255
4.5	Erők	256
4.6	Erők	257
4.7	Erők	258
4.8	Erők	259
4.9	Erők	260
4.10	Erők	261
4.11	Erők	262
4.12	Erők	263
4.13	Erők	264
5	Erők	265

TARTALOM

1.	Bevezetés	217
1.1.	Molekulaspektroszkópia és molekuláris kvantummechanika	218
1.2.	A monográfia célja és felépítése	222
1.3.	Rövidítések	224
	Irodalom	226
2.	Rezgési koordináták	228
2.1.	Descartes-koordináták	233
2.2.	Normálkoordináták	236
2.3.	Belső koordináták	238
2.3.1.	Vegyérték-koordináták	238
2.3.2.	Általánosított Jacobi-koordináták	239
2.3.3.	Radau-koordináták	243
2.3.4.	Hipergömbi koordináták	246
2.3.5.	Poligömbi koordináták	247
2.3.6.	Egyéb belső koordináták	248
	Irodalom	248
3.	A rezgési kinetikus energia operátora	251
3.1.	A kinetikus energia operátora normálkoordinátákban	258
3.2.	A kinetikus energia operátora görbevonalú belső koordinátákban	260
	Irodalom	265
4.	A potenciális energia operátora	267
4.1.	Globális potenciális energia felületek	267
4.1.1.	Kétatomos molekulák	268
4.1.2.	Többatomos molekulák	269
4.2.	Potenciálok az egyensúly körül	271
4.2.1.	Koordinátatranszformációk	272
4.2.1.1.	Általános transzformációs kifejezések	273
4.2.1.2.	A B-tenzor formalizmus	277
4.2.1.3.	Az L-tenzor formalizmus	278
	Irodalom	279

5.	A rezgési Schrödinger-egyenlet közelítő megoldásai	281
5.1.	A kanonikus (van Vleck) transzformáció	282
5.2.	Másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2)	285
5.3.	Perturbáció-rezonancia számítás	289
	Irodalom	290
6.	A rezgési Schrödinger-egyenlet egzakt megoldási módszerei	291
6.1.	A variációs módszer	291
6.1.1.	Bázisfüggvények	295
6.1.2.	A rezgési Hamilton-operátor mátrixelemei	298
6.1.3.	A rezgési Hamilton-mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak kiszámítása	304
6.1.3.1.	Báziskontrakció	305
6.1.3.2.	A mátrix diagonalizáció iterációs módszerei	307
6.1.3.2.1.	A Davidson-algoritmus	307
6.1.3.2.2.	A módosított Davidson-iteráció	309
6.1.3.2.3.	A Lánczos-algoritmus	310
6.1.3.3.	Filter-diagonalizáció	311
6.1.3.3.1.	Lánczos-algoritmus filter-diagonalizáció	311
6.1.3.3.2.	Hullámcsomag filter-diagonalizáció	312
6.2.	Statisztikus módszerek	315
6.2.1.	A korrelációs függvény kvantum Monte Carlo-módszer	316
6.2.2.	A variációs kvantum Monte Carlo-módszer	317
6.2.3.	A diffúziós kvantum Monte Carlo-módszer	317
	Irodalom	320
7.	A spektroszkópai inverz probléma	322
7.1.	Félklasszikus módszerek	324
7.1.1.	A Rydberg–Klein–Rees (RKR) -módszer	324
7.1.2.	Molekulatulajdonság függvények inverziója	329
7.2.	Kvantummechanikai módszerek	330
	Irodalom	333
8.	Eredmények, példák	335
8.1.	Háromatomos molekulák spektroszkópiája	335
8.1.1.	A H_3^+ molekulaion	335
8.1.2.	A vízmolekula	338
8.2.	Háromnál több atomos molekulák spektroszkópiája	342
8.3.	Potenciális energia felületek finomítása	343
8.3.1.	Anharmonikus erők	344
8.4.	Nagy amplitúdójú rezgések	345
8.5.	Potenciál inverziós eljárások	346
	Irodalom	346
	Tárgymutató	351

1. BEVEZETÉS

A tetszőleges halmazállapotú közegben lejátszódó kémiai átalakulások (reakciók) az atomokat és a molekulákat felépítő elektronok és atommagok mozgásával végbemenő folyamatok. Egyszerű, gázfázisú reakciók időbeli lefolyása, például a



disszociációs reakcióé [1], ma már atomi szinten is kísérletileg követhető [1b], sőt a lézerimpulzusok tulajdonságainak, illetve a reaktánsok kezdeti kvantumállapotának megfelelő megválasztásával a reakciók szelektívvé tehetők, hatásfokuk a kívánalmaknak megfelelően javítható [1c,d]. A klaszterek, és a klaszterekben mint reakcióközegben végbemenő reakciók esetében mind a reakcióközeg, mind a reaktánsok kísérletileg és elméletileg egyaránt jól vizsgálhatók, és az eredmények extrapolálhatók a valóban kondenzált fázisokban lejátszódó reakciókra [2]. A kísérleti eredmények megértésének kulcsfogalmai a következők: potenciális energia felület (PES), hullámcsomag, valamint molekulán belüli energiaátadás (IEF).

A PES ismerete, akár a reaktánsok, akár a reakcióközeg tulajdonságainak megértése a célunk, alapvető fontosságú. Például, a víz – mint a földi körülmények között az egyik legfontosabb reakcióközeg – sűrűségének anomális változása a hőmérséklettel, továbbá számos más, a víz szerkezetével és tulajdonságaival kapcsolatos kísérleti eredmény már egy viszonylag egyszerű modell PES segítségével is megérthető [3]. A potenciális energia felületek azért játszanak jelentős szerepet a fizikában és a kémiában, mert a potenciálfelület, mint a Hamilton-függvény, illetve a Hamilton-operátor egyik tagja, meghatározza az adott rendszer klasszikus mechanikai, illetve kvantummechanikai értelemben vett mozgását. Az intramolekuláris

energia átadás (IEF) jellege, sebessége és mechanizmusa alapvető szerepet tölt be a molekuladinamikai folyamatokban [4]. A kémiai kinetika Rice–Ramsberger–Kassel–Marcus (RRKM) elmélete [5a], a többfotonos gerjesztések spektroszkópiája [5b], a rezgési felhang által indukált reakciók [4b], az állapotszelektív folyamatok [5c] megértése megköveteli az IEF részletes modellezését. Mindezen vizsgálatokban tehát központi szerephez jut a magasan gerjesztett rezgési állapotok természetének részletes kvantummechanikai jellemzése; a tudományterület az intenzív kísérleti és elméleti vizsgálatok eredményeként óriási fejlődésen ment át az utóbbi mintegy másfél évtizedben.

1.1. MOLEKULASPEKTROSKÓPIA ÉS MOLEKULÁRIS KVANTUMMECHANIKA

Az atomi és molekuláris méretű rendszerek mozgása, időfejlődése a kvantummechanika törvényeit követi [6–10]. Egy szabadon, külsőerőtér-mentes térben mozgó molekula állapota hullámfüggvényével jellemezhető, mely hullámfüggvény az atommagok és az elektronok térkoordinátáinak (R , illetve r) és spinkoordinátáinak (S , illetve s), valamint az időnek (t) függvénye. A hullámfüggvény, Ψ , időfejlődését az időtől függő Schrödinger-egyenlet,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad (1)$$

megoldásával kapjuk. Amennyiben a relativisztikus kölcsönhatásoktól eltekinthetünk, a molekula Hamilton-operátora (energiaoperátora), $\hat{H}$, nem függ közvetlenül az időtől, és az állapotfüggvény t időpillanatbeli értéke a

$$\Psi(t) = \exp(-i\hbar \hat{H} t) \Psi_0 \quad (2)$$

kifejezés segítségével számítható a molekula $t = 0$ időpillanatbeli állapota (Ψ_0) ismeretében. Ha Ψ_0 olyan függvény, amely a

$$\hat{H}\Psi_0 = \varepsilon_0\Psi_0 \quad (3)$$

sajátértékegyenletnek, azaz az időtől független Schrödinger-egyenletnek [7], az ε_0 sajátértékhez tartozó megoldása, akkor

$$\Psi(t) = \Psi_0 \exp(-i\hbar\varepsilon_0 t) \quad (4)$$

egy állóhullámnak felel meg. A molekula ilyen állapotait *stacionárius állapotoknak* (sajátállapotoknak) nevezzük.

A stacionárius állapotokban a molekula sűrűségfüggvénye, $|\Psi|^2$, nem függ az időtől, következésképpen az impulzustól és a koordinátáktól függő fizikai jellemzőinek mérésekor kapott eredmények függetlenek a mérés időpontjától. Ha a molekula energiaoperátora az időtől expliciten nem függő tagok mellett az időtől közvetlenül függő tagokat ($\hat{O}$) is tartalmaz, akkor kvantumállapota, $\Psi(t)$, nem lesz stacionárius, még akkor sem, ha a molekula a $t = 0$ pillanatban valamelyik sajátállapotában volt. A különböző időpontokban elvégzett mérések különböző eredményt adhatnak. A mérés eredményeként a molekula kezdeti állapotától eltérő sajátállapotai is megvalósulhatnak bizonyos időtől függő valószínűségekkel.

Az $\hat{O}$ operátor kifejezheti például külső időfüggő hatások és a molekula kölcsönhatását. Egyszerű koszinuszos időfüggés esetén

$$\hat{O} = \hat{c} \exp(i\omega t) + \hat{c}^+ \exp(-i\omega t), \quad (5)$$

ahol $\hat{c}$ időtől független operátor, és a jobb felső + index önadjungálást jelöl. Ha a külső erőter időfüggő elektromágneses tér, például lézerefény, valamint a lézerefény és a molekula kölcsönhatása az elektromos dipólus kölcsönhatással közelíthető, akkor $\hat{c} = (1/2)\mu E_0$, ahol μ a molekula elektromos dipólusmomentum vektorának hossza és E_0 az elektromágneses tér amplitúdója. Valamely kezdeti i állapotból egy f állapotba való átmenet valószínűségének időegységre eső változását ($P_{f \leftarrow i}$), az időfüggő perturbáció számítás módszerével elsőrendig kiszámítva a

$$P_{f \leftarrow i} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left| \langle f | \hat{c} | i \rangle \right|^2 \left[\delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \right] \quad (6)$$

kifejezést kapjuk [6, 7], amely minden olyan esetben alkalmazható, amikor a $\lambda = c/\omega$ hullámhossz (ahol c a fénysebesség vákuumbeli értéke) a molekula méreténél lényegesen nagyobb. Ebben a kifejezésben $\delta(x)$ Dirac-delta függvény, és $\langle f | \hat{c} | i \rangle$ jelöli a $\hat{c}$ operátornak az f és az i állapotok között vett mátrixelemét. A Bohr-frekvencia, ω_{fi} , az $\omega_{fi} = (\varepsilon_f - \varepsilon_i)/\hbar$ összefüggéssel kapcsolható a molekula sajátenergiáihoz, ahol $\hbar = h/2\pi$ és h a Planck-állandó.

A $P_{f \leftarrow i}$ valószínűségekből kiindulva kifejezéseket vezethetünk le olyan közvetlenül mérhető mennyiségekre, mint az abszorpciós sávok, a frekvenciák, illetve a szórási hatáskeresztmetszetek [6, 11]. A molekula stacionárius állapotainak, valamint az $\hat{O}$ kölcsönhatási operátorban megjelenő tulajdonságai (például elektromos dipólus felület, polarizációs tenzor) ismeretében bizonyos kísérleti eredmények megjósolhatók és fordítva, a kísérleti eredményekből a molekula ε_0 sajátenergiáira és egyéb tulajdonságaira (például elektromos dipólus felület) következtethetünk.

A spektroszkópiai kísérleti eredmények elemzése, valamint tisztán elméleti megfontolások alapján a molekula sajátenergiája négy különböző tag, a translációs energia, az elektron energia, az atommagok molekulán belüli mozgásának energiája (rezgési energia) és a molekula mint egész forgási energiája összegére bontható.

Számos, a potenciális energia felületekről kvalitatív vagy kvantitatív ismereteket adó kísérleti módszerrel rendelkezünk. Termokémiai mérések kvalitatív információt adnak a molekula merevségéről. A ciklopentán esete az egyik nevezetes példa [12]. Közelítő információt kaphatunk a potenciálfelület alakjáról neutron-, illetve elektrondiffrakciós kísérletekből [13, 14] is. A legközvetlenebb információk a PES alakjáról spektroszkópiai kísérletekből nyerhetők. Az alacsony felbontású infravörös (IR) színeképekből a potenciális energia felületnek a molekula egyensúlyi geometriája (szerkezete) körüli alakjáról [15], míg a SEP (stimulált emissziós) [16] színeképekből

a potenciálfelület egyensúlyi helyzetből távoli alakjára kaphatunk adatokat. A PES-nek a molekula méreteihez viszonyított nagy távolságoknál vett alakja szórás [17] kísérletekből határozható meg.

Ritka eset az, amikor a PES a konfigurációs térnek a fizikai és kémiai alkalmazások szempontjából fontos valamennyi tartományában meghatározható pusztán kísérleti adatokból kiindulva. Az *ab initio*, azaz a tisztán a kvantummechanika elveiből kiinduló, kísérleti adatokra nem támaszkodó, kvantumkémiai számítások [7, 8, 18, 19] a molekulák potenciális energia felületei meghatározásának a kísérleti módszereket kiegészítő, nélkülözhetetlen eszközei, mivel a PES így a kísérletileg nem hozzáférhető tartományokban is vizsgálható.

Ahogy a molekula sajátenergiája, ε_0 , a molekula energia operátorához csatolható, a rezgési energia (ε_v) szintén egy Hamilton-operátor, a molekula rezgési energia operátorának ($\hat{H}_v$) a sajátértéke.

A molekulát felépítő atomok magjainak kis elmozdulása esetén, egyensúlyi elrendeződésük kis környezetében, $\hat{H}_v$ az elmozdulások és a momentumok kvadratikus (harmonikus) kifejezése

$$\hat{H}_v \approx \hat{H}_h = \hat{\mathbf{p}}^+ \mathbf{G} \hat{\mathbf{p}} + \mathbf{q}^+ \mathbf{F} \mathbf{q}. \quad (7)$$

Jelölje $\langle q_i \rangle$ és $\langle \hat{p}_i \rangle$ az i -edik koordinátának, illetve momentumnak a $\hat{H}_h$ operátorral jellemzett rendszer valamely tetszőleges állapotában vett átlagértékeit. Az átlagértékek időfejlődését az alábbi egyenletek írják le:

$$\frac{d\langle q_i \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}_h}{\partial \hat{p}_i} \right\rangle = \sum_j G_{ij} \langle \hat{p}_j \rangle \quad (8)$$

és

$$\frac{d\langle \hat{p}_i \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}_h}{\partial q_i} \right\rangle = \sum_j F_{ij} \langle q_j \rangle. \quad (9)$$

A (8)–(9) egyenletek megfelelnek a $Q_i = \langle q_i \rangle$ koordinátákkal, a $P_i = \langle \hat{p}_i \rangle$ momentumokkal és a

$$H_h = \mathbf{P}^+ \mathbf{G} \mathbf{P} + \mathbf{Q}^+ \mathbf{F} \mathbf{Q} \quad (10)$$

Hamilton-függvénnyel jellemzett klasszikus mechanikai rendszer mozgásegyenleteinek [6, 20]. Ez a klasszikus mechanikai rendszer nem más, mint harmonikusan csatolt harmonikus oszcillátorok rendszere. A $\hat{H}_V$ operátort ezért joggal hívjuk a molekula rezgési energia operátorának.

1.2. A MONOGRÁFIA CÉLJA ÉS FELÉPÍTÉSE

Összefoglaló munkánk megírásánál kettős célt tartottunk szem előtt. Egyrészt a monográfia tartalmazza azon, többnyire az utóbbi évtized során felismert elméleti módszerek és technikák rövid leírását, melyeknek többé-kevésbé részletes ismerete véleményünk szerint nélkülözhetetlen az elkövetkező évek elméleti rezgési spektroszkópiai fejlődésének nyomon követéséhez, illetve megértéséhez. Továbbá el kívántuk érni, hogy a monográfiát sikerrel forgathassák azok a téma iránt érdeklődő hallgatók és doktoranduszok, akik a szakterület alapjait bevezető egyetemi kurzusok keretében már elsajátították. E követelményeknek megfelelően egyes alfejezetek az elméleti ismeretek részletes, tankönyvszerű tárgyalását is magukban foglalják. Mint a legtöbb hasonló jellegű munkánál, az egyes fejezetek anyagának megválasztása tükrözi a szerzők érdeklődési körét, illetve eddigi kutatási tapasztalatait. Ugyanakkor a terjedelmi korlátok miatt is szelektíven kellett válogatni a monográfia anyagát. Mindazonáltal reményünk szerint minden fejezet önálló olvasásra is alkalmas. Ennek megfelelően a hivatkozásokat az egyes fejezetek végén adtuk meg. A megadott nagyszámú referencia közlemény legalább egy részének elolvasása kellő ismeretet nyújthat a részrészletek megértéséhez is.

Jelen monográfia a következőképpen tagolódik. A bevezetőt követő 2. fejezetben bemutatjuk az elméleti molekulaszpektroszkópiában általánosan használt, gyakran a fizikai tudományok más területeiről kölcsönzött koordináta-rendszereket, tárgyaljuk azok tulajdonságait, alkalmazásuk előnyeit, illetve esetleges hátrányait. A 3. fejezetben egzakt kifejezéseket vezetünk le a rezgési Hamilton-operátor ($\hat{H}_V$) kinetikus energia tagjára $\hat{T}_V$ különös tekintettel az operátor alakjára és származtatására görbevonalú (belső) koordinátákban. A 4. fejezetben tárgyaljuk a potenciális energia felület (PES) különböző modellezési lehetőségeit. Előre bocsátjuk, hogy a potenciális energia operátort a kinetikus energia operátorral ellentétben nem tudjuk egzaktul megadni, a potenciális energia felületet csak modellezni lehet. Továbbá, a molekulák potenciális energia felülete csak közelítőleg vagy egyáltalán nem harmonikus, azaz anharmonikus. A kinetikus energia mátrix szintén a magkoordináták függvénye, és számos kísérleti eredmény elemzésekor nem tekinthetünk el ettől a függéstől (kinetikus anharmonicitás) sem. Az 5. és 6. fejezetekben ismertetjük a molekulák rezgési Schrödinger-egyenletének az anharmonikus hatásokat figyelembe vevő, a kötött állapotok meghatározására vonatkozó kvantummechanikai módszereit. Említettük, hogy kis rezgési amplitúdóknál a dinamikai változók (momentumok és koordináták) átlagértékeinek időfejlődése a klasszikus mechanika mozgásegyenletei szerint megy végbe. Nagy rezgési energiájú, magas rezgési kvantumszámú állapotok esetében, vagyis nagy rezgési amplitúdóknál, amikor az atommagok a potenciális energia felület nagy tartományait járják be, kvantummechanikai rendszerünket BOHR korrespondencia elvének megfelelően ismét megfeleltethetjük egy klasszikus mechanikai rendszernek, és alkalmazhatjuk a klasszikus illetve a félklasszikus mechanika módszereit is a rezgési Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására [21, 22]. Tanulmányunkban csak érintőlegesen foglalkozunk az ilyen közelítő módszerekkel. Bemutatjuk azonban azokat a legújabb kutatási eredményeket, melyeknek köszönhetően kis (három-hat atomos) molekulák rezgési Schrödinger-egyenlete valamennyi anharmonikus hatás figyelembevételével is megoldható. Az ismertetett eredmények némelyike a nagy molekulák – például polimerek – rezgési dinami-

kája kutatásában is alkalmazást nyerhet. Hogy éppen melyik módszer alkalmazzuk a molekulák rezgéseit leíró különböző lehetőségek közül, az az adott feladat, a célkitűzések, a rendelkezésre álló kísérleti adatok minősége, jellege, és részben a rendelkezésre álló számítástechnikai eszközök függvénye. A rezgési Schrödinger-egyenlet megoldására tett erőfeszítések egyik végső célja, hogy az elméleti kvantummechanikai megoldásokat a kísérleti eredményekkel összevetve meghatározzuk a molekula potenciális energia felületét. Ez az úgynevezett inverz spektroszkópai probléma, az alkalmazott technikákról ad rövid összeggést a 7. fejezet. A 8. fejezetben a szakirodalomból kölcsönzött, részben saját kutatási eredményeinken alapuló érdekes példákkal próbáljuk meg szemléltetni az elméleti módszerek gyakorlati alkalmazását, az elvárható számítási pontosságot.

Ezen a helyen is örömmel fejezzük ki köszönetünket mindazoknak, akikkel az elmúlt évek során volt szerencsénk együtt dolgozni a monográfia témájába eső kutatási területeken. A velük folytatott beszélgetések, eszmefuttatások, és az ezekből származó közösen publikált eredmények döntő mértékben határozták meg a tárgyalásmódunkat. Tehát köszönetünket szeretnénk nyilvánítani a következő kollégáknak: Wesley D. Allen (Athens, GA, USA), Ronald D. Brown (Melbourne, Ausztrália), Philip R. Bunker (Ottawa, Kanada), Rafael Escribano (Madrid, Spanyolország), Fogarasi Géza (Budapest), Peter D. Godfrey (Melbourne, Ausztrália), Nicholas C. Handy (Cambridge, UK), Ian M. Mills (Reading, UK), Nemes László (Budapest), Raksányi Kund (Budapest) és James K. G. Watson (Ottawa, Kanada). Köszönetünket szeretnénk továbbá kifejezni az OTKA-nak, az MKM-nek, Jean Sinornak és Tóth Ferencnek hazai kutatásaink anyagi támogatásáért.

1.3. RÖVIDÍTÉSEK

Mínt hogy a tudományterület magyar nyelvű szakirodalma feltűnően korlátozott, és ez a helyzet várhatóan a közeljövőben sem fog megváltozni, így a szakma terminus technicusai rövidítésénél nem tettünk kísérletet a magyarításra, egyszerűen az eredeti, angol

nyelvből átvett rövidítéseket alkalmazzuk. A könnyebb érthetőség kedvéért az alábbiakban felsoroljuk az alkalmazott rövidítéseket, valamint angol, illetve magyar nyelvű megfelelőjüket:

BO: Born–Oppenheimer (közelítés)

CAS (computer algebra system): számítógépes algebrai rendszer

CVPT (canonical Van Vleck perturbation theory): másodrendű Van Vleck-perturbációszámítás

DAF (distributed approximating functionals): szétosztott közelítő funkcionálok

DVR (discrete variable representation): diszkrét változójú reprezentáció

EKE (exact kinetic energy): egzakt kinetikus energia

FBR (finite basis representation): véges bázis reprezentáció

FT-IR (Fourier-transform infrared): Fourier-transzformációs infravörös (spektroszkópia)

GDVR (generalized discrete variable representation): általánosított diszkrét változójú reprezentáció

HEG: Harris–Engerholm–Gwinn (módszer)

HO (harmonic oscillator): harmonikus oszcillátor

IEF (intramolecular energy flow): intramolekuláris energia átadás

IR (infrared): infravörös (spektroszkópia)

MBE (many-body expansion): többtest sorfejtés

MC (Monte Carlo): Monte Carlo

MEP (minimum energy pathway): minimális energiájú reakcióút

PAH (principal-axis hyperspherical): főtengely hipergömbi

PES (potential energy surface): potenciális energia felület

RR (rigid rotor): merev rotátor

RRKM: Rice–Ramsberger–Kassel–Marcus (elmélet)

SCF (self consistent field): önkonzisztens tér

SQM (scaled quantum mechanical): skálázott kvantummechanikai

SEP (stimulated emission pumping): stimulált emissziós pumpálás (spektroszkópia)

SVD (singular value decomposition): szinguláris érték felbontás

VBR (variational basis representation): variációs bázis reprezentáció

VPT2 (vibrational perturbation theory of second order): másodrendű rezgési perturbáció számítás

IRODALOM

- [1] (a) T. S. ROSE – M. J. ROSKER – A. H. ZEWAIL: *J. Chem. Phys.* **88**, 6672 (1988); (b) A. H. ZEWAIL: *J. Phys. Chem.* **100**, 12701 (1996); (c) A. H. ZEWAIL: *Femtochemistry – Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, Vols. I–II, World Scientific, Singapore 1994; (d) B. KOHLER – J. L. KRAUSE – F. RAKSI – K. R. WILSON – V. YAKOVLEV – R.M. WHITNELL – Y. ZAN: *Acc. Chem. Res.* **28**, 133 (1995).
- [2] F. HUISKEN: *Adv. Chem. Phys.* **81**, 63 (1992).
- [3] C. H. CHO – S. SINGH – G.W. ROBINSON: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1651 (1996).
- [4] (a) I. OREF – B. S. RABINOVITCH: *Acc. Chem. Res.* **12**, 166 (1979); (b) F. F. Crim: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 657 (1984); (c) E. B. STECHEL – E. J. HELLER: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **35**, 563 (1984); (d) J. JORTNER – R. D. LEVINE, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 1 (1981); (e) A témáról kiváló cikkek olvashatók a *J. Phys. Chem. folyóirat* R. A. MARCUS Commemorative Issue különszámában: *J. Phys. Chem.* **90** (1986).
- [5] (a) P. J. ROBINSON – K. A. HOLBROOK: *Unimolecular Reactions*. Wiley, New York 1972; (b) M. N. R. ASHFOLD – G. HANCOCK: *Gas Kinetic and Energy Transfer*. P. G. ASHMORE és R. J. DONOVAN (szerk.), *Specialist Period. Report*, Chem. Soc. 1981; (c) S. A. RICE: *J. Phys. Chem.* **90**, 3063 (1986).
- [6] A. MESSIAH: *Quantum Mechanics*. Wiley, New York 1976.
- [7] E. KAPUY – F. TÖRÖK: *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1975.
- [8] I. MAYER: *Fejezetek a kvantumkémiából*. BME Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest 1987.
- [9] GY. MARX: *Kvantummechanika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1971.
- [10] L. I. SCHIFF: *Quantum Mechanics*. 3rd ed., McGraw–Hill, New York 1968.
- [11] R. G. GORDON: *Adv. Magn. Reson.* **3**, 1 (1968).
- [12] (a) D. G. LISTER – J. N. MACDONALD – N. L. OWEN: *Internal Rotation and Inversion*. Academic Press, London 1978; (b) J. E. KILPATRICK – K. S. PITZER – R. SPITZER: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2483 (1947).
- [13] neutron szórás – potenciál
- [14] (a) S. VALERI – A. DIBONA: *Surface Review & Letters* **4**, 141 (1997); (b) D. T. MAINZ – R. S. BERRY: *Mol. Phys.* **88**, 709 (1996).
- [15] E.B. WILSON, Jr. – J. C. DECIUS – P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*. McGraw–Hill, New York 1955.
- [16] C. E. HAMILTON – J. L. KINSEY – R.W. FIELD: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **37**, 493 (1986).

- [17] (a) O.B. FIRSOV: Zh. Exp. Theor. Phys. **24**, 279 (1953); (b) G. Z. VOLLMER: Z. Phys. **226**, 423 (1969); (c) U. BUCK: Adv. Chem. Phys. **30**, 313 (1975); (d) M. SHAPIRO – R. B. GERBER: Chem. Phys. **13**, 235 (1976).
- [18] A. SZABÓ – N. S. OSTLUND: Modern Quantum Chemistry. McGraw Hill, New York 1989, 1st edition.
- [19] W. J. HEHRE – L. RADOM – P.v.R. SCHLEYER – J. A. POPLE: Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley-Interscience, New York 1986.
- [20] MERZBACHER, Quantum Mechanics,
- [21] (a) G. HERZBERG: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1945; (b) G. HERZBERG: Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950; (c) G. HERZBERG: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, Princeton 1966.
- [22] M. S. CHILD: Semiclassical Mechanics with Molecular Applications. Clarendon, Oxford 1991.

2. REZGÉSI KOORDINÁTÁK

Szabad molekulák mozgásának kvantummechanikai alapokon történő vizsgálatánál jelentős könnyebbséget jelent, ha a Hamilton-operátorban a mag-, illetve elektronmozgásokat lehetőség szerint minél tökéletesebben szétválasztjuk. Úgy tűnik, ezen probléma megoldásával legelőször BORN és OPPENHEIMER (BO) próbálkozott 1927-ben [1]. BORN és OPPENHEIMER eredeti tárgyalása csupán kétatomos molekulákra vonatkozott. További hiányossága az eredeti munkának, hogy érvelésük nyilvánvalóan divergens perturbációs elméletet alkalmazott [2, 3].

Ahhoz, hogy molekularendszerek rezgési problémáját vizsgálni tudjuk, első lépésként a molekula haladó mozgását kell leválasztanunk a teljes Hamilton-operátorból. Megmutatható [4], hogy ez különösebb nehézség nélkül általánosan megvalósítható, és így előállítható egy translációmentes, ám mind az elektronok, mind a magok koordinátáit tartalmazó Hamilton-operátor. Annak megválaszolása, hogy ezen translációmentes Hamilton-operátornak van-e sajátfüggvénye, és ha van, mennyi, meglepően nehéz. Többszöri nekirugaszkodásra [5, 6] sikerült csak megmutatni, hogy ha a vizsgált rendszer csak egy magot tartalmaz (molekula helyett atom), úgy pozitív töltésű vagy semleges esetekre végtelen sok négyzetesen integrálható, kötött (azaz negatív energiájú) állapot van, míg negatív töltésű atomokra legfeljebb véges számú kötött állapot lehetséges. Ha a rendszer több mint egy atommaggal rendelkezik, de az atomok helyzete rögzített, úgy a rendszer spektrális tulajdonságai az atomokéval fognak megegyezni. Sajnálatos módon, ha megengedjük az atommagok mozgását, a probléma kezelése igen bonyolulttá válik. Jelen tudásunk szerint csupán annyi mondható, hogy ha a molekula semleges, vagy valamilyen, amúgy jól meghatározott,

értelemben kevésbé pozitív, úgy az atomokra való disszociációhoz képest rendelkezni fog kötött állapotokkal, de nem biztosan végtelen számúval. Ha a molekula túl pozitív vagy túl negatív, akkor nem szükségszerűen fog kötött állapotokkal rendelkezni. A felsorolt eredmények Hunzicker tételének [7] következményei, és a részletek, talán kissé meglepő módon, csak nemrégiben kerültek kidolgozásra.

A BO-közelítés általában nem tartható fenn degenerált vagy közel degenerált elektronállapotok esetén. Mi a továbbiakban mindig alkalmazni fogjuk a BO-közelítést, azaz csak azon eseteket fogjuk vizsgálni, ahol az elektronállapotok jól elkülöníthetők (izoláltak), így a BO-közelítés kísérletileg csak az izotópeffektus finomabb részleteiben jelenik meg. Mindenesetre megjegyzendő, hogy a BO-közelítés jelentőségét nem lehet eléggé hangsúlyozni, hiszen a molekuláris jelenségek kvalitatív és kvantitatív megértésének az alapját szolgáltatja.

Az N atomos molekulák dinamikáját leírni hivatott $3N$ számú magkoordinátát, $\{R_i\}$, lehetőség szerint úgy kell megválasztani, hogy a BO-szeparáció után a magmozgásra vonatkozó Hamilton-operátor, $\hat{H}_N$, olyan alakú legyen, hogy a vele történő manipulációk során a matematikai értelemben vett *egyszerűség*, a *szeparálhatóság*, és a *faktorizálhatóság* követelményeit egyszerre és minél pontosabban lehessen kielégíteni. Sajnálatos módon nem áll rendelkezésünkre olyan szisztematikus eljárás, mely mindezen kívánalmaknak megfelelő rezgési koordinátákat eredményezne. Mindazonáltal több javaslat is született az optimális rezgési koordináták megválasztására [8–14].

A *szeparálhatóság* követelménye azt jelenti, hogy a $\hat{H}_N$ operátor rezgési-forgási sajátfüggvényeit az $\{R_i\}$ koordináták át nem fedő részeitől függő függvények szorzata adja. Ez az eset akkor valósítható meg a legegyszerűbben, ha $\hat{H}_N$ független (kommutáló) operátorok véges összegeként írható fel:

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{1,i}(R_1, \dots, R_i) + \hat{H}_{i+1,j}(R_{i+1}, \dots, R_j) + \dots + \hat{H}_{k,3N}(R_k, \dots, R_{3N}) + \hat{H}'(R_1, \dots, R_{3N}), \quad (1)$$

ahol $\hat{H}'$ kicsi. A kis dimenziójú (ideális esetben egydimenziós) $\hat{H}_{l,m}$ operátorok sajátfüggvényeinek szorzata jó közelítéssel megadja $\hat{H}_N$ valódi sajátfüggvényeit, és fontos tulajdonsága, hogy variációs jellegű számítások számára kiváló kontrahált bázist is eredményez. Egzakta szeparáció, azaz amikor $\hat{H}' = 0$, ritka, bár például a tömegközéppont egyenes vonalú haladó mozgása egzaktul leválasztható a többi magmozgásról. A translációs mozgás leválasztásával nyerjük a $\hat{H}_N$ operátorból a $\hat{H}_{VR}$ rezgési-forgási operátort. Ez a leválasztás azért is különösen előnyös, mert míg a rezgési és forgási mozgásnak megfelelő szinképek diszkréttek, addig a haladó mozgásnak folytonos spektrum felel meg, s ezen többnyire érdektelen probléma kezelése jelentősen bonyolítaná tárgyalásunkat.

A $\hat{H}_{VR}$ rezgési-forgási operátor *faktorizálhatósága* azt jelenti, hogy a teljes operátor egydimenziós operátorok egyszerű szorzatösszegeként írható fel:

$$\hat{H}_{VR} = \sum_i \prod_{j=1}^{3N-3} \hat{O}_{ij}(t_j), \quad (2)$$

ahol $\{t_i\}$ $3N-3$ egymástól független rezgési-forgási koordináta, melyeket a mag-mag távolságoknak a tércentrált tengelyekre vonatkozó vetülete ad meg. A Hamilton-operátor ezen alakja számítási szempontból is előnyös, hiszen a faktorizálhatóság azt jelenti, hogy a $\hat{H}_{VR}$ operátor mátrixelemeit egydimenziós integrálok segítségével tudjuk számítani.

A $\{q_i\}$ rezgési koordináták úgy definiálhatók, mint a $3N-3$ rezgési-forgási koordináta, $\{t_i\}$, közül kiválasztott $3N-6(5)$ egymástól és a molekula mint egész forgásától független koordináta. Szokás mind a $\{t_i\}$, mind a $\{q_i\}$ koordinátákat egy molekulacentrált (alkal-

mazzák még a magcentrált, illetve a testcentrált elnevezést is) koordináta-rendszerben megadni. A $\{q_i\}$ rezgési koordináták természetesen megadhatók, mint a molekulacentrált Descartes-koordináták függvényei. Minthogy a potenciális energia operátora, $\hat{V}_N$, invariáns a molekula mint egész forgására, valamint a koordináta reprezentációban lokális operátor, így tisztán kifejezhető a $\{q_i\}$ rezgési koordináták függvényeként.

Az optimális rezgési-forgási koordináták megválasztására több további fontos követelményt is meg lehet fogalmazni, melyek többnyire a *potenciális* energia operátor tetszőleges függvényalakokkal való közelítéséből adódnak:

1. A potenciális energiának izotópfüggetlennek kell lennie.

A szokásos Descartes és belső koordináták választása esetén teljesül ez a feltétel, hiszen ezen koordináták geometriailag definiáltak, azaz az atomtömegek nem szerepelnek a koordináták definíciójában. Normálkoordináták [15] alkalmazása esetén minden egyes izotopomerre új potenciális energia függvényt kell számolnunk.

2. Előnyös, ha a választott koordináta-rendszerben a potenciális energia szeparálható, azaz a koordináta-rendszert úgy kell megválasztani, hogy a koordináták közötti kölcsönhatás (csatolás) minimális, optimális esetben zérus legyen.

Bár a Descartes koordináták jól definiáltak és használatuk is egyszerű, azok egyenesvonalú (rektilineáris) koordináták, míg a molekuláris rendszerek belső mozgásakor az atomok görbevonalú koordináták mentén mozognak. Ezért, különösen ha az atomi kitérések véges amplitúdójúak, a Descartes (illetve normál) koordináták használata nem előnyös. Minthogy a potenciális energia rezgési koordináták szerinti sorbafejtésekor a molekuláris erőtereket általában negyedrendig adjuk meg, így ezen esetben különösen fontos, hogy csak görbevonalú belső koordináták választása esetén lesznek a harmad- és negyedrendű kölcsönhatási tagok a lehető legkisebbek.

3. Kíváncos, hogy a potenciálnak az adott koordináta-rendszerben való kifejtése gyorsan konvergáljon.

Ezen követelménynek legegyszerűbben a belső koordináták gondos választásával tudunk megfelelni. Ez természetesen nem jelenti

azt, hogy egy véges kifejtés az egyensúlyi helyzettől távol is a rendszer szimmetriájának, illetve határfeltételeinek megfelelően fog viselkedni. A szokásos belső koordináták alkalmazása esetén ezért az egyensúlytól távol konvergencia problémákkal kell számolni.

1. táblázat

Rezgési koordináták és erőállandók nevei, szimbólumai, valamint szokásos és javasolt (SI) mértékegységei

Név	Szimbólum	SI egység	Szokásos egység
rezgési koordináták			
Descartes	X	M	Å
Belső			
kötésnyújtás	R_i, r_i, l_i	M	Å
szöghajlítás	ϕ_i, Θ_i	radián	radián
lineáris szöghajlítás	λ_i	radián	radián
síkból kitérés	γ_i	radián	radián
torzió	τ_i	radián	radián
szimmetria	S_i	(változó)	(változó)
normál			
tömegsúlyozott	Q_r	$\text{kg}^{1/2} \text{m}$	$\text{u}^{1/2} \text{Å}$
dimenziómentes	q_r	1	1
rezgési erőállandók			
belső koordinátában	$f^{ijk\dots}$	(változó)	(változó)
szimmetria koordinátában	$F^{ijk\dots}$	(változó)	(változó)
dimenziómentes normál koordinátában	$F^{rst\dots}$	m^{-1}	cm^{-1}

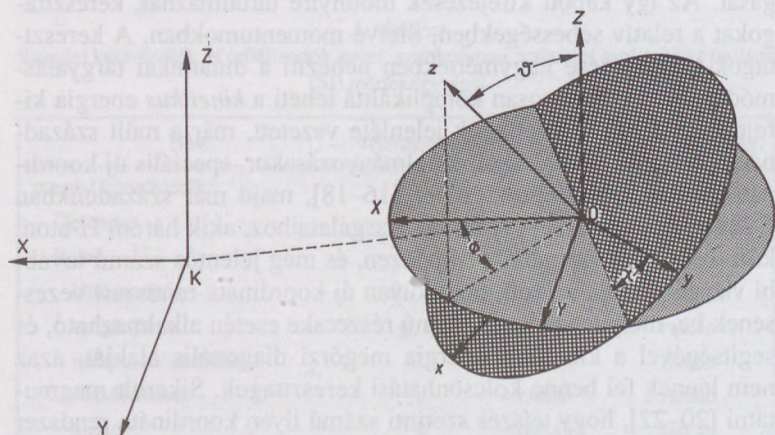
A fenti megfontolásokból következik, hogy általában a görbevonalú belső koordináták választása biztosítja a potenciális energia felületek legmegfelelőbb reprezentációját. További kérdés persze, hogy a belső koordináták között lehet-e valamely szempontból optimális a választásunk. Bizonyos legegyszerűbb rezgési koordináta-rendszerek, valamint a segítségükkel kifejezett erőkerek szokásos és javasolt mértékegységeit az 1. táblázat tartalmazza.

Ahogy már korábban említettük, a dinamikai soktest-probléma megoldása során mind a klasszikus, mind a kvantummechanikában különösen nagy előnnyel jár, ha a tércentrált koordinátákról áttérünk relatív koordinátákra, és leválasztjuk a tömegközéppont mozgását. Az így kapott kifejezések többnyire tartalmaznak kereszttagokat a relatív sebességekben, illetve momentumokban. A kereszttagok megjelenése nagymértékben nehezíti a dinamikai tárgyalásmódot, hiszen túlságosan komplikálttá teheti a *kinetikus* energia kifejezését. Ezen kereszttagok jelenléte vezetett, már a múlt században a bolygók mozgásának tanulmányozásakor, speciális új koordináta-rendszerek kifejlesztéséhez [16–18], majd már századunkban EYRING és POLÁNYI [19] úttörő vizsgálataihoz, akik három H-atom kölcsönhatását vizsgálták. Mindezen, és még jelentős számú további vizsgálat célja az volt, hogy olyan új koordináta-rendszert vezessenek be, mely tetszőleges számú részecske esetén alkalmazható, és segítségével a kinetikus energia megőrzi diagonális alakját, azaz nem lépnek fel benne kölcsönhatási kereszttagok. Sikertült megmutatni [20–22], hogy tetszés szerinti számú ilyen koordináta rendszer készíthető, a koordináta-rendszer konkrét alakját a dinamikai probléma természetéhez lehet igazítani. Bár a kinetikus energia (operátor) alakja ezen koordinátákban imponálón egyszerű, az korántsem biztos, hogy a potenciális energia is ugyanezen koordinátákban fejezhető ki a leghatékonyabban.

Összefoglalva, az adott molekuláris rendszer dinamikájának (rezgéseinek) vizsgálatakor fontos jól meggondolni, hogy mely koordináták alkalmazása vezet a legkisebb erőfeszítéssel a kívánt eredmények (például gerjesztett rezgési állapotok) számításához.

2.1. DESCARTES-KOORDINÁTÁK

Molekulák rezgési és forgási mozgásának kvantummechanikai leírásakor az egyik alapfeltételezésünk az, hogy felhasználhatjuk a kinetikus energia klasszikus mechanikai kifejezéseit. Ezen megközelítés során kiindulási pontunkat a klasszikus mechanikából [23, 24] jól ismert Descartes-koordináta-rendszerek képezhetik (lásd 2.1. ábra):



2.1. ábra. Descartes-koordináta-rendszerek molekulamozgások jellemzésére

a) az XYZ ún. tércentrált koordináta-rendszer, mellyel egy külső megfigyelő helyét rögzítjük a térben;

b) az XYZ nem-forgó koordináta-rendszer, melynek tengelyei párhuzamosak XYZ-vel, de középpontja a molekuláris rendszer tömegközéppontjával esik egybe;

c) az xyz forgó koordináta-rendszer, melynek origója egybeesik az XYZ rendszer origójával, tengelyeinek iránya azonban nem azonos az XYZ tengelyek irányával.

Az xyz és XYZ tengelyrendszert meghatározó forgatást parametrizáló koordináták a forgási koordináták, melyeket különböző módon választhatunk meg (ilyenek például az Euler-szögek, illetve a Cayley–Klein-paraméterek [23, 25–27]).

Merevnek tekintett molekulák esetén az xyz tengelyeket a molekula fő tehetetlenségi tengelyeivel azonosnak lehet választani. Forgási-rezgési mozgások tárgyalása során általános, hogy a megfi-

gyelöt az XYZ koordináta-rendszer origójában helyezzük el, azaz a molekula tömegközéppontját rögzítettnek vesszük.

A szakirodalomban több választás is elterjedt azon ún. Euler-szögek definiálására, melyek az xyz és XYZ koordináta-rendszerek egymáshoz viszonyított orientációját írják le. Ezen forgások sorrendjét nem lehet egyedi módon megadni [25, 26]: jobbsodrású koordináta-rendszerben az Euler-szögek megadásának tizenkét módja, konvenciója lehetséges. Mindenesetre minden esetben a végső ortogonális forgási mátrix felírható, mint három egyszerű, kétdimenziós forgás mátrixának szorzata. A klasszikus mechanikában az ún. y - x -konvenció terjedt el [23], míg a kvantummechanikában az ún. y - x -konvenció. A két konvenció csupán a második forgás tengelyválasztásában tér el egymástól. A mérnöki tudományokban gyakran egy harmadik konvenciót, az ún. xyz -konvenciót alkalmaznak, ezen esetben a forgási szögeket szokás Tait–Bryan-szögeknek is nevezni. A rezgési-forgási spektroszkópiában az y -konvenció és az Euler-szögek $\{\nu, \phi, \chi\}$ választása terjedt el. A segítségükkel megadható forgási mátrixot (az iránykoszinuszokat) az 2. táblázat tünteti fel.

A molekularezgések leírására elterjedt a tömegsúlyozott Descartes-koordináták használata az xyz koordináta-rendszerben. Ezen választás lényege, hogy a $\Delta x_1, \dots, \Delta z_N$ Descartes-elmozdulásvektorok (ahol N a rendszert alkotó atomok száma) helyett bevezetjük az alábbi módon definiált $\xi_1, \dots, \xi_{3N}$ koordinátákat:

$$\xi_1 = m_1^{1/2} \Delta x_1, \xi_2 = m_1^{1/2} \Delta y_1, \xi_3 = m_1^{1/2} \Delta z_1, \xi_4 = m_2^{1/2} \Delta x_2 \text{ stb.}, (1)$$

2. táblázat

A forgó (xyz) és nem-forgó (XYZ) molekulacentrált tengelyek térbeli viszonyát meghatározó iránykoszinuszok, mint a $\{\nu, \phi, \chi\}$ Euler-szögek függvényei

	X	Y	Z
x	$\cos \nu \cos \phi \cos \chi - \sin \phi \sin \chi$	$\cos \nu \sin \phi \cos \chi + \sin \phi \sin \chi$	$-\sin \nu \cos \chi$
y	$-\cos \nu \cos \phi \sin \chi - \sin \phi \cos \chi$	$-\cos \nu \sin \phi \sin \chi + \cos \phi \cos \chi$	$\sin \nu \sin \chi$
z	$\sin \nu \cos \phi$	$\sin \nu \sin \phi$	$\cos \nu$

ahol m_i az i -edik atom tömege. Ezen tömegsúlyozott Descartes-koordináták időderiváltjainak segítségével a rendszer klasszikus kinetikus energiája az alábbi lehető legegyszerűbb alakban írható fel:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{\xi}_i^2. \quad (2)$$

2.2. NORMÁLKOORDINÁTÁK

A Q_r ún. normálkoordinátákat a klasszikus mechanikában [23] megszokott módon definiáljuk. Ezek azok a koordináták, melyek egyidejűleg diagonalizálják a kinetikus energiát és a potenciális energia kvadratikus alakját, azaz segítségével a harmonikus Hamilton-operátor a következő egyszerű alakban írható fel:

$$\hat{H}_h = \sum_r \frac{1}{2} (\hat{p}_r^2 + \lambda_r Q_r^2), \quad (1)$$

ahol $\hat{P}_r = -i\hbar(\partial / \partial Q_r)$, a λ_r -k az erőállandók normálkoordinátákban, és egyszerű módon átszámíthatók az ω_r harmonikus rezgési frekvenciákká:

$$\lambda_r = 4\pi^2 c^2 \omega_r^2. \quad (2)$$

Q és $\hat{P}$ ugyanakkor kielégíti az alábbi összefüggést:

$$[Q, \hat{P}] = Q\hat{P} - \hat{P}Q = i\hbar. \quad (3)$$

Sok alkalmazásnál kényelmes a q_r ún. dimenziómentes normálkoordináták és a p_r konjugált momentumok bevezetése:

$$q_r = \gamma_r^{1/2} Q_r \text{ és } \hat{p}_r = -i(\partial / \partial q_r) = \hat{P}_r / \gamma_r^{1/2} \hbar, \quad (4)$$

ahol

$$\gamma_r = \lambda_r^{1/2} / \hbar. \quad (5)$$

A normálkoordináták tárgyalásánál fontos megemlíteni, hogy az idők során [27] bevezették nemcsak az egyenesvonalú, hanem a

görbevonaltú normálkoordináták fogalmát is. Ezen megkülönböztetés lényegét az alábbiakban lehet összefoglalni.

Tekintsük azon $\mathbf{S}$ belső koordinátákat, melyeket egy lineáris transzformáció kapcsol össze a $\mathbf{x}$ Descartes-koordinátákkal:

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} \xi_i, \quad t = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (6)$$

A végtelen kis amplitúdójú rezgések határesetében az így definiált $\mathbf{S}$ belső koordináták ekvivalensek az $\mathbf{R}$ görbevonaltú belső koordinátákkal. Az $\mathbf{S}$ belső koordinátákat egy másik lineáris transzformáció köti össze az egyenesvonaltú normálkoordinátákkal:

$$S_t = \sum_{j=1}^{3N} L_{tj} q_j. \quad (7)$$

A legfőbb előnye a $\mathbf{q}$ reprezentációnak az, hogy ezen koordináták egy ortogonális transzformáció szerint állnak kapcsolatban a tömegsúlyozott Descartes-koordinátákkal.

Minthogy az $\mathbf{S}$ és $\mathbf{R}$ koordináták csak határesetben azonosak, a $\mathbf{q}$ és $\mathbf{R}$ koordináták egy általános nemlineáris transzformáció szerint állnak kapcsolatban (lásd 4.2.1 fejezet). Mindazonáltal lehetőségünk van egy olyan $\tilde{\mathbf{Q}}$ koordináta készletet definiálni, mely az $\mathbf{R}$ koordinátákkal lineáris kapcsolatban áll az alábbi egyenletnek megfelelően:

$$R_t = \sum_{j=1}^{3N} L_{tj} \tilde{Q}_j. \quad (8)$$

Fontos megjegyezni, hogy a) a (7) és (8) egyenletekben a transzformációs mátrixok azonosak; b) a (8) egyenletet magasabb rendben is lehet általánosítani, azaz meg lehet engedni egy tenzoriális transzformációt a belső és a normálkoordináták között; és c) a harmonikus oszcillátor közelítésben a $\mathbf{q}$ és $\tilde{\mathbf{Q}}$ reprezentációk azonos Hamilton-operátorokhoz vezetnek. Az irodalomban kialakult szo-

kás szerint a $\tilde{\mathbf{Q}}$ koordinátákat görbevonalú, míg a $\mathbf{q}$ koordinátákat egyenesvonalú (rektilineáris) normálkoordinátáknak nevezzük.

2.3. BELSŐ KOORDINÁTÁK

A Descartes-, illetve a normálkoordináták használatánál többnyire előnyösebb a belső koordináták alkalmazása egy adott rendszer rezgési-forgási mozgásainak tárgyalására, illetve az ezen koordinátákon alapuló Hamilton-operátor sajátérték egyenletének (numerikus) megoldására.

2.3.1. VEGYÉRTÉK-KOORDINÁTÁK

Bár a belső koordináták definíciója tulajdonképpen ízlés kérdése (bármely teljes, nem-redundáns belső koordináta-rendszer a másikkal elvileg ekvivalens), a kvadratikus erőkterek reprezentációjára a spektroszkópusok már hosszú ideje alkalmaztak jól meghatározott szimmetria és lokális belső koordinátákat [28], melyeket szokás vegyérték-koordinátáknak nevezni. Ezen koordinátáknak öt alapvető típusa van: kötésnyújtási (STRE, stretching), kötéshajlítási (BEND, bending), lineáris kötéshajlítási (LIN, akkor lép fel, ha a koordinátát definiáló három atom egyensúlyi magkonfigurációban egy egyenes mentén helyezkedik el), síkból történő kitérítési (OUT, out-of-plane) és torziós (TORS, torsional) koordináták.

Legyen $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$ az a atomból a b atomba mutató vektor, valamint $\mathbf{e}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} / |\mathbf{r}_{ab}|$ a megfelelő egységvektor. Ekkor az öt alapvető vegyérték-koordináta definícióját a következőképpen adhatjuk meg:

$$\text{STRE} \quad r_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}| \quad 0 < r_{ab} < \infty, \quad (1)$$

$$\text{BEND} \quad \phi_{abc} = \cos^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot \mathbf{e}_{ba}) \quad 0 < \phi_{abc} < \pi, \quad (2)$$

$$\text{LIN} \quad \Theta_{abc}^d = \sin^{-1}[\mathbf{e}_{ba} \cdot (\mathbf{e}_{bc} \times \mathbf{e}_{bd}) / \sin \phi_{cbd}], \quad (3)$$

ahol $\mathbf{e}_d$ rögzített, a hajlítási síkra merőleges irányvektor; azaz Θ invariáns a haladó mozgásokra, de nem invariáns minden forgatásra,

$$\text{OUT } \gamma_{abcd} = \sin^{-1}(\mathbf{e}_{bc} \cdot (\mathbf{e}_{bc} \times \mathbf{e}_{bd}) / \sin \phi_{cbd}) - \pi < \gamma_{abcd} < \pi \quad (4)$$

TORS

$$\sin \tau_{abcd} = \mathbf{e}_{ba} \cdot (\mathbf{e}_{cb} \times \mathbf{e}_{cd}) / (\sin \phi_{cba} \sin \phi_{bcd}) - \pi/2 < \tau_{abcd} < 3\pi/2 \quad (5a)$$

$$\cos \tau_{abcd} = (\mathbf{e}_{ba} \times \mathbf{e}_{bc}) \cdot (\mathbf{e}_{cb} \times \mathbf{e}_{cd}) / (\sin \phi_{abc} \sin \phi_{bcd}) \quad (5b)$$

Természetesen további vegyérték-koordinátákat is lehet definiálni, ezek egyik legismertebbje a Simons–Parr–Finlan-koordináta (SPF) [29], mely a nyújtási koordináta reciprokával arányos, és definíciója a következő:

$$\rho_{ab} = (r_{ab} - r_{ab}^0) / r_{ab} = 1 - r_{ab}^0 / r_{ab}, \quad (6)$$

ahol r_{ab}^0 egy (rögzített) referencia kötэшhossz (r_{ab}^0 -t tipikusan az r_{ab} kötэшhossz egyensúlyi értékével vesszük azonosnak). Az egyszerű STRE kötэшnyújtási koordináta helyett alkalmazhatjuk az

$$y_i = [1 - \exp(-\alpha r_i)] / \alpha \quad (7)$$

koordinátát [30,31], melyet Morse-koordinátának nevezünk, és ahol α a Morse-paraméter (a kötэшnyújtási mozgás anharmonicitásával áll kapcsolatban). A Morse-koordináták alkalmazásának előnye különösen alacsonyrendű perturbációs alapú rezgési színkép számítások esetén nyilvánvaló, hiszen közismert, hogy a másodrendben számított sajátértékek az egzakt sajátértékekkel [31a], míg a sajátfüggvények kiválóan közelítik a Morse-oszcillátor sajátfüggvényeit [31b].

A vegyérték-koordináták definíciójának, számításának, illetve alkalmazásának részletkérdéseiről kiváló tankönyvek összefoglaló jellegű fejezetei állnak rendelkezésünkre [28]. Ezen koordináták kvantumkémiai alkalmazása jelentős múltra tekint vissza [32].

2.3.2. ÁLTALÁNOSÍTOTT JACOBI-KOORDINÁTÁK

A bolygók mozgásának analitikus leírására szolgáló elméletekben [16] a heliocentrikus koordináták alkalmazása hosszú múltra tekinthet vissza, már a XVIII. században is felhasználták őket. Alkalmazásuk különösen akkor bizonyult előnyösnek az $N+1$ részecs-

két (N „bolygót”) tartalmazó rendszerek leírására, amikor a részecskék egyike a többiekénél lényegesen nagyobb tömeggel rendelkezik, illetve centrális erőteret biztosított a többi N részecske mozgásához. Ezen heliocentrikus koordináta-rendszerek főbb jellemzői: *a*) lehetőséget adnak a maradék N részecske szimmetrikus kezelésére; *b*) a szabadsági fokok száma $3(N+1)$ helyett csupán $3N$, minthogy a tömegközéppont haladó mozgását leválasztjuk; és *c*) a kinetikus energia, a pályamozgás forgási impulzus momentuma, illetve a tehetetlenségi nyomaték mátrix kereszttagokat tartalmaznak. JACOBI [17] a háromtest-probléma tárgyalására olyan új koordinátákat vezetett be, melyek a szokásos módon leválasztják a tömegközéppont mozgását, és egyben megőrzik a legfőbb dinamikai függvények csatolásmentes alakját. Az eljárás egyszerű transzformációkon alapult, melyeket először egy részecskepárra, majd a három részecskére kell alkalmazni. A koordináta-rendszer általánosítása N test esetére egyszerűnek bizonyult [18, 20, 21, 33, 34].

Az így képzett általánosított Jacobi-koordináták [17, 20, 21, 33–38] rendkívül hasznosak nem-merev molekulák magasan gerjesztett rezgési mozgásainak, valamint ütközési és izomerizációs kémiai folyamatok magmozgásának leírására. Ez indokolja további részletes tárgyalásukat.

Tekintsünk egy $(N+1)$ megkülönböztethető részecskéből álló rendszert, mely a laboratóriumi koordináta-rendszerben az $\{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+1}\}$ Descartes-koordinátákkal és az $\{m_1, \dots, m_{N+1}\}$ tömegekkel jellemezhető. Ekkor a rendszer kinetikus energiája

$$T_{\text{teljes}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N+1} m_{\alpha} |\dot{\mathbf{x}}_{\alpha}|^2 \quad (1)$$

alakban írható fel. Ahhoz, hogy a rendszer haladó mozgásának megfelelő három szabadsági fokot leválasszuk, hajtsuk végre az $\{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N+1}\} \rightarrow \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}\}$ lineáris koordináta-transzformációt, ahol

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^{N+1} m_{\alpha} \mathbf{x}_{\alpha}, \quad \left(M = \sum_{\alpha=1}^{N+1} m_{\alpha} \right), \quad (2)$$

a tömegközéppont koordináta vektora. Az N db $\{\rho_1, \dots, \rho_N\}$ tömegsúlyozott általánosított Jacobi-vektort úgy választjuk meg, hogy a kinetikus energia kifejezése

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N |\rho_{\alpha}|^2 \quad (3)$$

alakú legyen, ami T_{teljes} -től a tömegközéppont haladó mozgásának megfelelő $(M/2)|\dot{\mathbf{R}}|^2$ tagban különbözik. Ezen alfejezetben a továbbiakban elhanyagoljuk a tömegközéppont kinetikus energiáját, és egyszerűen T -t nevezzük kinetikus energiának. Az N Jacobi-vektor, ρ_{α} , tehát az R^{3N} translációmentes konfigurációs tér egy lehetséges koordináta készletét képezi.

Az általánosított Jacobi-vektorok definíciójának lényege, hogy a molekulát egy vagy több atomot tartalmazó atomcsoportra bontjuk. Mindegyik Jacobi-vektor valamely klaszter (atomcsoport) tömegközéppontjából egy másik klaszter (atomcsoport) tömegközéppontjába mutató vektor. Továbbá, minden Jacobi-vektort súlyozunk az őt definiáló két klaszter redukált tömegeinek négyzetgyökével.

HIRSCHFELDER [20, 21, 33, 34] a következő szekvenciális definícióját adta az általánosított Jacobi-vektoroknak:

$$\mathbf{j}_1 = \left(\frac{m_1 m_2}{M_2} \right)^{1/2} (\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1), \quad (4a)$$

$$\mathbf{j}_2 = \left(\frac{m_3}{M_2 M_3} \right)^{1/2} [m_1 (\mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_1) + m_2 (\mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_2)], \quad (4b)$$

$$\mathbf{j}_k = \left(\frac{m_{k+1}}{M_k M_{k+1}} \right)^{1/2} \sum_{j=1}^k m_j (\mathbf{h}_{k+1} - \mathbf{h}_j) \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (4c)$$

és

$$\mathbf{R} = \mathbf{j}_{N+1} = M_{N+1}^{-1/2} \sum_{j=1}^{N+1} m_j \mathbf{h}_j, \quad (4d)$$

ahol $\mathbf{h}_j$ jelöli azon heliocentrikus koordinátákat, melyeket egy adott, tetszőlegesen választott centrum (részecske) definiálásával a tércentrált $\mathbf{x}_k$ koordinátákból egyszerűen számíthatunk, továbbá azal a választással élünk, hogy

$$M_k = m_1 + m_2 + \dots + m_k = \sum_{j=1}^k m_j. \quad (4e)$$

A megadott definíciók alapján nyilvánvaló, hogy minden $\{\mathbf{j}_k, k=1, \dots, N\}$ koordináta arányos azon vektorral, mely a korábban tekintett részecskék tömegközéppontját és az új részecske helyét köti össze. Azaz, ha $\mathbf{j}_{M_k}$ jelöli az első k részecske tömegközéppontját, úgy

$$\mathbf{j}_{M_k} = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^k m_j \mathbf{j}_j, \quad (5)$$

és $\mathbf{j}_k$ a következő alakban is felírható:

$$\mathbf{j}_k = \left(\frac{m_{k+1} M_k}{M_{k+1}} \right)^{1/2} (\mathbf{j}_{k+1} - \mathbf{j}_{M_k}). \quad (6)$$

Ezen általánosított Jacobi-vektorok tehát a választott dinamikai rendszer ideális leírásához tetszőlegesen módosíthatók, hiszen a részecskecsoportok megválasztása tetszőleges. Az általánosított Jacobi-vektorok segítségével a rendszer kinetikus energiája felírható, mint az alrendszerek kinetikus energiájának összege. A kinetikus energia diagonalitását az általánosított Jacobi-koordinátákban többek között JEPSSEN és HIRSCHFELDER mutatta meg [21].

A négytest probléma esetén a három Jacobi-vektor egyik lehetséges választása, mely például kétatomos molekulák kölcsönhatásának leírására lehet alkalmas, a következő:

$$\mathbf{j}_1 = \mu_1^{1/2} (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1), \quad \mathbf{j}_2 = \mu_2^{1/2} (\mathbf{x}_4 - \mathbf{x}_3), \quad (7)$$

$$\mathbf{j}_3 = \mu_3^{1/2} \left(\frac{m_3 \mathbf{x}_3 + m_4 \mathbf{x}_4}{m_3 + m_4} - \frac{m_1 \mathbf{x}_1 + m_2 \mathbf{x}_2}{m_1 + m_2} \right), \quad (8)$$

ahol a μ_α redukált tömegeket az alábbi egyenletek adják meg:

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_4}, \quad \text{és} \quad \frac{1}{\mu_3} = \frac{1}{m_1 + m_2} + \frac{1}{m_3 + m_4}. \quad (9)$$

Ahogy már hangsúlyoztuk, a Jacobi-vektor készletet nem lehet egyértelműen megválasztani. Az összes lehetséges választást az alábbi lineáris transzformációval lehet egymásba átalakítani:

$$\mathbf{j}'_\alpha = \sum_{\beta=1}^N D_{\alpha\beta} \mathbf{j}_\beta, \quad (10)$$

ahol $\mathbf{D}$ ($D_{\alpha\beta}$ komponensekkel) egy $N \times N$ -es ortogonális mátrix, mely a tömegektől függ.

A Jacobi-koordinátákat ezen Jacobi-vektorok segítségével definiáljuk. A Jacobi-koordináták magukban foglalják a Jacobi-vektorokat, valamint az általuk bezárt síkbeli és diéderes szögeket.

2.3.3. RADAU-KOORDINÁTÁK

A $\{\mathbf{j}\}$ általánosított Jacobi-koordináták nem az egyedüli koordináták, melyek a dinamikai függvények leírásához egyszerű alakot biztosítanak. A bolygók mozgásának vizsgálatánál RADAU [18] vezetett be egy olyan új típusú koordináta-rendszert, mely nemcsak megőrzi a Jacobi-koordináták előnyös tulajdonságait, hanem egy kivételével az összes részecske szimmetrikus (demokratikus) kezelését is lehetővé teszi. Bár RADAU tisztában volt klasszikus mechanikai elméletének szépségével, a naprendszerek mechanikájának leírásában nem igazán van szükség az összes bolygó szimmetrikus leírására. Egyes molekulaformák (például AB_n , $n = 5$ esetén CH_5^+ , illetve PF_5) nagy amplitúdójú mozgásának leírására azonban előnyösnek tűnik egy demokratikus koordináta-rendszer alkalmazása,

mely például az AB_n esetben szerkesztésénél fogva nem tesz különbséget a B atomok között.

A Radau-féle koordináta-rendszer választásának lényege, hogy a heliocentrum és a teljes rendszer tömegközéppontja között kijelölhető egy kanonikus pont, amely biztosítja a koordináta-rendszer választásához az összes megkívánt feltétel egyidejű teljesülését.

A Radau-koordináták matematikai alakjának levezetéséhez ismét induljunk ki az $N + 1$ tércentrált $\mathbf{x}_i$ koordinátából, az atomi tömegeket jelölje továbbra is m_i .

A továbbiakban olyan transzformációkat keresünk, amelyek a)

létrehoznak egy $\mathbf{R} = (1/M) \sum_{i=1}^{N+1} m_i \mathbf{x}_i \left(M = \sum_{i=1}^{N+1} m_i \right)$ és N további

vektort; b) megőrzi a dinamikai függvények diagonális alakját, azaz

$$2T = \sum m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2, \quad I = \sum m_i \mathbf{x}_i^2, \quad \text{és} \quad \mathbf{J} = \sum m_i \mathbf{x}_i \times \dot{\mathbf{x}}_i; \quad \text{és} \quad c) \quad N \text{ db r -}$$

szecskát szimmetrikusan kezelnek. A b) feltételt kielégítő transzformációk a következő két diagonális és egy ortogonális transzformáció segítségével írhatók fel általános alakban: b1) olyan diagonális transzformáció, mely tömegsúlyozott koordinátákat hoz létre:

$\xi_i = m_i^{1/2} \mathbf{x}_i$, b2) egy $(N+1) \times (N+1)$ -es ortogonális $\mathbf{C}$ mátrix, mely a

ξ_i koordinátákra hat, és azokat ξ'_i koordinátákba transzformálja, és

b3) bármely diagonális transzformáció, mely a ξ'_i koordinátákra

hat és belőlük létrehozza az új $\mathbf{r}_j$ koordinátákat m'_j redukált töme-

gekkel. Ahhoz, hogy a b2) transzformáció az a) feltételt kielégít-

hesse, a $\mathbf{C}$ mátrix egyik sorának nyilvánvalóan ki kell elégítenie a

$$C_{N+1,i} = \alpha_i = (m_i / M)^{1/2} \quad (1)$$

egyenletet, mely az  l bbi vektort eredményezi:

$$\Xi = M^{1/2} \mathbf{R} = \sum \alpha_i \xi_i. \quad (2)$$

A további N tömegsúlyozott vektort nevezzük el η_j -nek ($j = 1, \dots, N$). Tetszőleges μ_j redukált tömegek segítségével ezek átalakít-

hatók egy új koordináta-rendszerré: $\mathbf{y}_j = \mu_j^{-1/2} \boldsymbol{\eta}_j$. Bebizonyítható [17], hogy az $\boldsymbol{\eta}_j$ vektorok bármely N -dimenziós ortogonális transzformációja az *a*) és *b*) feltételeket kielégíti. Megjegyzendő, hogy a tömegsúlyozott koordináták és a $3N$ -dimenziós ortogonális transzformációk használata jól ismert a kis amplitúdójú molekularezgések normálkoordináta-analíziséből [28].

Ezzel elérkeztünk a lényeghez, azaz a (c) feltételt kielégítő $\mathbf{O}$ transzformációs mátrix megadásához. Belátható [22], hogy két lehetséges választásunk is van:

$$O_{ij}^{\pm} = \alpha_i \alpha_j / (\alpha_{N+1} \pm 1). \quad (3)$$

Ezen két lehetőség közül előnyösebb az $\mathbf{O}^+$ választás, minthogy ez az $\alpha_{N+1} \rightarrow 1$ határesetben visszaadja a heliocentrikus koordináta-rendszert.

Az új tömegsúlyozott koordinátakészlet tehát a következő:

$$\boldsymbol{\eta}_j = \sum_{i=1}^{N+1} C_{ji}^+ \dot{\xi}_i. \quad (4)$$

A legkényelmesebb választás, ha a tömegeket a részecske tömegekkel azonosítjuk. Ekkor a következő koordinátákat nyerjük:

$$-\mathbf{s}_j = m_j^{-1/2} \sum_{i=1}^{N+1} C_{ji}^+ m_i^{1/2} \mathbf{x}_i \quad (5)$$

Ezen koordinátákat könnyen meg tudjuk feleltetni a $\{\mathbf{h}_j := \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_{N+1}, j = 1, \dots, N\}$ heliocentrikus koordinátáknak:

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{x}_j - (1 - \alpha_{N+1}) \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M - m_{N+1}} \mathbf{x}_i \quad (6a)$$

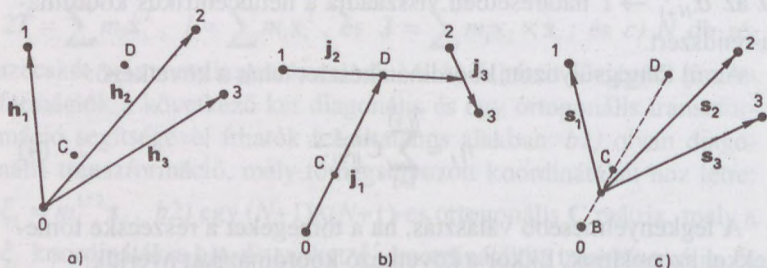
és

$$\mathbf{x}_j = \mathbf{r}_j + (\alpha_{N+1}^{-1} - 1) \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{M - m_{N+1}} \mathbf{r}_i. \quad (6b)$$

Ezen új koordináták, csakúgy mint a heliocentrikus $\{\mathbf{h}\}$, illetve Jacobi- $\{\mathbf{j}\}$ koordináták, geometriai jelentéssel rendelkeznek, és így egyszerűen szemléltethetők (lásd a 2.2 ábrát). Az 2.1. ábrán feltüntetett kanonikus pont megválasztása egyszerű, hiszen

$$\mathbf{r}_K = (1 + \alpha_{N+1})^{-1} \mathbf{r}_M \quad (7)$$

Nyilván nem egy, hanem $(N+1)$ kanonikus pontja van egy $(N+1)$ -részecske rendszernek, attól függően, hogy melyik részecskét választjuk heliocentrumnak. Természetesen a fenti klasszikus mechanikai tárgyalás minden további változtatás nélkül alkalmazható kvantummechanikai esetben is.



2.2. ábra. Belső koordináta-rendszerek lehetséges választásai

Nem szabad megfeledkeznünk ugyanakkor arról, hogy bár a Radau-koordinátákra való áttérés előnyös a kinetikus energia kifejezésénél, egyben változtatást jelent a potenciális energia alakjában. Ha a $\{\mathbf{h}\}$ és $\{\mathbf{r}\}$ koordináták egymáshoz közeliak, úgy a változtatás a potenciálban kicsi lesz, és akár perturbációként is kezelhető.

2.3.4. HIPERGÖMBI KOORDINÁTÁK

A molekulaméret fogalmának használata nagyjából egy egyedi hossz bevezetésének felel meg. Ennek megfelelően egy adott méretű rendszer deformációjának leírására előnyösnek tűnik egy olyan koordináta-rendszer alkalmazása, melyben csak egyetlen hossz di-

menziójú koordináta szerepel (az ún. hipersugár), míg a többi koordináta dimenziómentes (azaz szögdeformáció, az ún. hiperszögek). Az ilyen típusú, ún. hipergömbi (vagy hasonló) koordináták használata molekularezgések leírására már hosszabb múltra tekinthet vissza [39], de igazából komoly figyelmet rezgési problémák vizsgálatánál csak az utóbbi időkben kaptak [40–43].

A hipergömbi rezgési koordinátákat mintegy 30 éve DELVES [40], valamint WHITTEN [41], SMITH [22, 36, 37], JOHNSON [35] és PACK [38] vezette be három részecske esetére. A háromrészecske-rendszerek hipergömbi leírásáról több összefoglaló közleményt jelentettek meg [42, 43].

Megjegyzendő, hogy a háromatomos molekulákra definiált Delves-féle hipergömbi koordinátákat [40] egyszerűen megkaphatjuk az általánosított Jacobi-koordinátákból. A hipergömbi koordináták szimmetriatulajdonságai különösen előnyösnek bizonyultak a homonukleáris háromatomos molekulák tárgyalásánál [42–44].

2.3.5. POLIGÖMBI KOORDINÁTÁK

CHAPUISAT és IUNG [45] vezette be az ún. poligömbi koordináták fogalmát. Ezen N -atomos molekulákra kiterjesztett általánosított koordináta-rendszer lényege, hogy egy N -részecske rendszer leírásához $N-1$ különböző vektort lehet felhasználni, és a rendszer rezgési-forgási mozgása hozzáköthető ezen vektorok rezgési-forgási mozgásához. Ezen vektorok segítségével definiáljuk az ún. poligömbi koordinátákat, amelyek tehát (i) az $N-1$ vektor hossz; (ii) az $N-2$ síkszög, melyet vektor párosok határoznak meg; (iii) az $N-3$ diéderes szög, melyet két vektornak egy harmadikhoz való viszonya határoz meg (az így definiált $3N-6$ koordináta adja a rendszer belső koordinátáit); és (iv) a három Euler-szög. Sok gyakorlati esetben az így definiált $3N-3$ koordináta az $N-1$ vektor lokális gömbi koordinátáival azonos. (Jelen esetben a lokális azt jelenti, hogy a gömbi szögek definíciója megköveteli, hogy az őket definiáló vektorokat más-más koordináta-rendszerből szemléljük.)

Vannak olyan koordináták, melyek nem poligömbi típusúak, ilyenek például a hipergömbi koordináták. Mindazonáltal sok, a gyakorlatban alkalmazott koordináta-rendszer poligömbi, az összes vegyérték, illetve Jacobi-típusú koordináta-rendszer ide sorolható.

2.3.6. EGYÉB BELSŐ KOORDINÁTÁK

Ha a háromatomos molekulák esetén a rezgési problémát R_{ij} atom-atom távolság koordináták segítségével kívánjuk leírni, úgy a mátrixelemek számítása során figyelembe kell vennünk, hogy a koordinátákra az alábbi háromszög összefüggések vonatkoznak:

$$|R_{12} - R_{23}| \leq R_{31} \leq |R_{12} + R_{23}|,$$

ahol R_{ij} jelöli az i -edik és a j -edik atomok távolságát. Az azonos atomokat tartalmazó háromatomos molekulák (például H_3^+) rezgési problémájának leírására egyes szerzők [46–48] az alábbi, ún. Pekeris-koordináták [46] alkalmazását javasolták:

$$r_1 = \frac{1}{2}(R_{31} + R_{12} - R_{23}), \quad (1a)$$

$$r_2 = \frac{1}{2}(R_{12} + R_{23} - R_{31}), \quad (1b)$$

$$r_3 = \frac{1}{2}(R_{23} + R_{31} - R_{12}). \quad (1c)$$

A Pekeris-koordináták használata esetén a fentebbi háromszög összefüggésekhez hasonló problémák nem lépnek fel, és ezen koordináták tükrözik a rendszer természetes szimmetriáját is.

IRODALOM

- [1] M. BORN – J. P. OPPENHEIMER: Ann. Phys. **84**, 457 (1927).
- [2] M. BORN – K. HUANG: in Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press, Oxford 1955, Appendix 8.

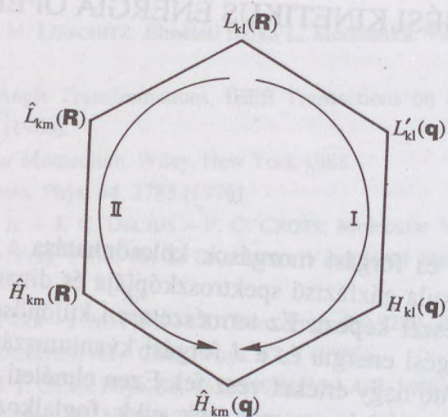
- [3] J. C. SLATER: *Proc. Nat. Acad. Sci.* **13**, 423 (1927).
- [4] (a) B. T. SUTCLIFFE: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 2321 (1993); (b) B. T. SUTCLIFFE: *Fundamentals of Computational Chemistry*, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry*, G. H. F. DIERCKSEN, B. T. SUTCLIFFE, and A. VEILLARD (szerk.), Reidel, Boston 1975, p. 1.
- [5] (a) B. SIMON: *Quantum Mechanics for Hamiltonians Defined as Quadratic Forms*. Princeton University Press, 1971; (b) M. B. RUSKAI – J. P. SOLOVEJ: in *Schrödinger Operators*, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 403, E. BALSLEV (szerk.), Springer-Verlag, Berlin 1992.
- [6] W. D. EVANS – R. T. LEWIS – Y. SAITO: *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser A* **338**, 113 (1992).
- [7] W. HUNZICKER: *Helv. Phys. Acta* **39**, 451 (1966).
- [8] (a) D. T. COLBERT – E. L. SIBERT, III: *J. Chem. Phys.* **91**, 350 (1989); (b) R. C. MAYRHOFFER – E. L. SIBERT, III, *Theor. Chim. Acta* **92**, 107 (1995).
- [9] Z. BACIC – J. C. LIGHT: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [10] M. A. RATNER – R. B. GERBER – T. R. HORN – C. J. WILLIAMS: in *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*. Eds. M. BOWMAN, M. A. RATNER, JAI Press, London 1991, Vol. 1 A, p. 215.
- [11] M. J. BRAMLEY – W. J. GREEN, Jr. – N. C. HANDY: *Mol. Phys.* **73**, 1183 (1991).
- [12] J. P. LEROY – R. WALLACE: *Chem. Phys.* **111**, 11 (1987).
- [13] N. De LEON – E. HELLER: *Phys. Rev. A* **30**, 5 (1984).
- [14] K. STEFANSKI – H. S. TAYLOR: *Phys. Rev. A* **31**, 2801 (1985).
- [15] (a) J. K. G. WATSON: *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968); (b) J. K. G. WATSON: *Mol. Phys.* **19**, 465 (1970).
- [16] A. WINTNER: *The Analytical Foundations of Celestial Mechanics*. Princeton University Press, Princeton 1947.
- [17] C. J. G. JACOBI: *C. R. Acad. Sci.* **15**, 236 (1842).
- [18] R. RADAU: *Ann. Sci. Ecole Normale Supérieur* **5**, 311 (1868).
- [19] H. EYRING – M. POLÁNYI: *Z. physik. Chem.* **B12**, 279 (1931).
- [20] J. O. HIRSCHFELDER – J. S. DAHLER: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **42**, 363 (1956).
- [21] D. W. JEPSEN – J. O. HIRSCHFELDER: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **45**, 249 (1959).
- [22] F. T. SMITH: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1157 (1980).
- [23] H. GOLDSTEIN: *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading 1980, 2nd edition.

- [24] L. D. LANDAU – E.M. LIFSCHITZ: *Elméleti fizika I., Mechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest 1974.
- [25] R. L. PIO: Euler Angle Transformations, *IEEE Transactions on Automatic Control*, AC11, 707 (1966).
- [26] R. N. ZARE: *Angular Momentum*. Wiley, New York 1988.
- [27] C. R. QUADE: *J. Chem. Phys.* **64**, 2783 (1976).
- [28] (a) E. B. WILSON, Jr. – J. C. DECUS – P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York 1980; (b) S. CALIFANO: *Vibrational Stats*. Wiley, New York 1970.
- [29] G. SIMONS – R.G. PARR – J. M. FINLAN: *J. Chem. Phys.* **59**, 3229 (1973).
- [30] M. S. CHILD – L. HALONEN: *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1985).
- [31] (a) E. L. SIBERT, III: *J. Chem. Phys.* **88**, 4378 (1988); (b) A.B. MCCOY – E. L. SIBERT, III: *J. Chem. Phys.* **92**, 1893 (1990).
- [32] (a) P. PULAY – G. FOGARASI – F. PANG – J. E. BOGGS: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979); (b) G. FOGARASI – P. PULAY: *J. Am. Chem. Soc.* (1993).
- [33] J. O. HIRSCHFELDER: *Int. J. Quantum Chem.* **35**, 17 (1969).
- [34] K. H. YANG – J. O. HIRSCHFELDER – B. R. JOHNSON: *J. Chem. Phys.* **75**, 2321 (1981).
- [35] B. R. JOHNSON: *J. Chem. Phys.* **73**, 5051 (1980); **79**, 1906, 1916 (1983).
- [36] F. T. SMITH: *J. Chem. Phys.* **31**, 1352 (1959).
- [37] (a) F. T. SMITH: *Phys. Rev.* **120**, 1058 (1960); (b) F. T. SMITH: *J. Math. Phys.* **3**, 735 (1962).
- [38] (a) R. T. PACK: *Chem. Phys. Lett.* **108**, 333 (1984); (b) R. T. PACK – G. A. PARKER: *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987).
- [39] C. ECKART: *Phys. Rev.* **46**, 383 (1934).
- [40] L. M. DELVES: *Nucl. Phys.* **9**, 391 (1959); **20**, 275 (1960).
- [41] R. C. WHITTEN – F. T. SMITH: *J. Math. Phys.* **9**, 1103 (1968).
- [42] V. AQUILANTI: in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*. Ed. D. C. CLARY, Reidel, Dordrecht 1986.
- [43] J. D. LOUCK – H. W. GALBRAITH: *Rev. Mod. Phys.* **44**, 540 (1972).
- [44] Z. BACIC – J. C. LIGHT: *J. Chem. Phys.* **86**, 3065 (1987).
- [45] X. CHAPUISAT – C. IUNG: *Phys. Rev.* **45**, 6217 (1992).
- [46] C. L. PEKERIS: *Phys. Rev.* **112**, 1649 (1958).
- [47] B. T. SUTCLIFFE: *Mol. Phys.* **75**, 1233 (1992).
- [48] E. R. DAVIDSON: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 397 (1977).

3. A REZGÉSI KINETIKUS ENERGIA OPERÁTORA

A rezgési és forgási mozgások kölcsönhatása a legtöbb többatomos molekula gázfázisú spektroszkópiája és dinamikája leírásának fontos részét képezi. Ez természetesen különösen akkor igaz, amikor a rezgési energia és a J forgási kvantumszám közül egyik vagy mindkettő nagy értéket vesz fel. Ezen elméleti és a megfelelő kísérleti tapasztalatok nyomán sok cikk foglalkozott a rezgési-forgási csatolási hatások eredetének és optimális leírásának tanulmányozásával. A vizsgálatok egyik fontos tanulsága, hogy a rezgési-forgási kölcsönhatások adott modell keretein belül figyelembe vett mértéke függ a molekulacentrált referencia koordináta-rendszer megválasztásától. Az optimális választás kérdése máig sem megoldott. A kis amplitúdójú mozgások határesetében a megszokott választás az ún. Eckart-feltételek alkalmazását jelenti [1, 2], hiszen ez a választás kielégíti a Casimir-feltételt, azaz azt, hogy az egyensúlyi konfigurációban a rezgések és forgások csatolása (az úgynevezett Coriolis-csatolás) zérus legyen. Az egyenesvonalú normálkoordináták teljesítik az Eckart-feltételeket, így nincs valódi oka egyéb referencia koordináta-rendszerek keresésének. Ha azonban görbevonalú koordinátákat használunk a molekulamozgások leírására, úgy az Eckart-feltételek nem teljesülnek automatikusan.

Rengeteg közlemény foglalkozott az irodalomban a többatomos molekulák rezgési és forgási kinetikus energia operátorának különböző koordináta-rendszerbeli alakja meghatározásának problémájával [1–18]. Amint azt az 3.1 ábra szemlélteti, alapvetően két megközelítés alkalmazható a teljes kvantummechanikai kinetikus energia operátor tetszőleges koordinátákbeli alakjának meghatározására. A két megközelítés közti különbség kiindulási pontjukban van.



3.1. ábra. Kvantummechanikai Hamilton-operátor képzésének lehetséges módoszatai

Az első megközelítés a kinetikus energia *klasszikus* Lagrange-i alakjából [1, 12–14] indul ki, és ennek megfelelően ahhoz, hogy a kvantummechanikai Hamilton-operátort megkapjuk, az alábbi transzformációkat kell elvégezni

$$L_{kl} \rightarrow L'_{kl} \rightarrow H_{kl} \rightarrow \hat{H}_{km}, \quad (1)$$

ahol L_{kl} a Descartes-koordinátákban kifejezett klasszikus mechanikai Lagrange-függvény, L'_{kl} a Lagrange-függvénynek az új, bennünket érdeklő koordináta-rendszerben felvett alakja, H_{kl} azon klasszikus Hamilton-függvény, mely megfelel L'_{kl} -nek, míg $\hat{H}_{km}$ a keresett kvantummechanikai Hamilton-operátor.

Annak megfelelően, hogy a kezdeti L_{kl} választásakor, illetve a transzformációk során milyen közelítéseket alkalmazunk, végeredményünk, a $\hat{H}_{km}$ operátor, különböző lesz. Az alábbi lehetőségek képzelhetők el a kezdeti L_{kl} választásakor: (1) a függvényben az atomi tömegeket vesszük figyelembe [1, 13]; (2) a függvénybe az atommagok tömegeit építjük be [7]; és (3) a függvénybe az elektro-

nok és az atommagok tömegeit vesszük be [6]. További fontos különbség, hogy miképpen definiáljuk a molekulacentrált koordináta-rendszert. Ezen választáskor az alábbi lehetőségeink vannak: (1) a teljes molekula (magok és elektronok) tömegközéppontja egybeesik az atommagok tömegközéppontjával, és a molekulacentrált koordináta-rendszer origóját is ebben a pontban vesszük fel [6]; (2) a teljes molekula tömegközéppontja nem esik egybe az atommagok tömegközéppontjával, és a molekulacentrált koordináta-rendszer origóját az atommagok tömegközéppontjában vesszük fel [15]; és (3) a molekulacentrált koordináta-rendszer origóját a teljes molekula tömegközéppontjában vesszük fel [11]. Szokásos választás az N -atomos molekula klasszikus kinetikus energiájának Lagrange-i alakjára a

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{R}_i \cdot \dot{R}_i \quad (2)$$

kifejezés, ahol m_i az atommagok tömegét, míg $\dot{R}_i$ a megfelelő sebességeket jelenti a molekulával együtt mozgó, az atommagok tömegközéppontjához kötött Descartes-koordinátákban. A szükséges leképezéseket végrehajtva, és a forgó mozgást elhanyagolva nyerjük a rezgési kinetikus energia alábbi alakját az új koordináta-rendszerben:

$$T' = \frac{1}{2} p_q^T G(q) p_q, \quad (3)$$

ahol p_q a q koordinátához konjugált impulzus és a $G(q)$ mátrix csupán az alkalmazott koordinátáknak, valamint a részecske tömegeknek a függvénye [2]. A következő lépésben egy először PODOLSKY [8] által alkalmazott formalizmust felhasználva nyerjük a kvantummechanikai rezgési operátort, $\hat{T}_V$ -t,

$$\hat{T}_V = -\frac{\hbar^2}{2} g^{1/4} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} g^{-1/2} G_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} g^{1/4} \quad (4)$$

alakban, ahol $g = \det G$. Megjegyzendő, hogy a Podolsky-formalizmus – mely lehetővé teszi a klasszikus mechanikai Hamilton-függvény transzformációját kvantummechanikai Hamilton-operátorra – megköveteli, hogy az impulzusokat kvadratikusan alakban vegyük fel. Ez a módszer tehát az alábbi alakú rezgési kinetikus energia operátort eredményezi:

$$\hat{T}_V(q) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i G_{ij}(q) p_j + V'(q), \quad (5)$$

ahol $p_i = -i\hbar \partial/\partial q_i$ és

$$V'(q) = \frac{\hbar^2}{8} \sum_{ij} \left(\frac{\partial}{\partial q_i} G_{ij} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right) + \frac{\hbar^2}{32} \sum_{ij} \left(G_{ij} \frac{\partial \ln g}{\partial q_i} \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right). \quad (6)$$

Az (5) egyenletben a klasszikus első tag és a tisztán kvantummechanikai, extrapotenciális (nem differenciálós) második tag világosan elkülönül. Fontos megjegyezni, hogy $\hat{T}_V$ fenti egyszerű alakja csupán az integrálási térfogatelem $dV = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N-6(5)}$ választása mellett áll fenn. $V'(q)$ a potenciális energia függvényhez való tömegfüggő hozzájárulásnak is tekinthető, emiatt gyakran pszeudopotenciálnak nevezik.

A második megközelítés [7, 16] a kvantummechanikai kinetikus energia operátor Descartes-koordinátákbeli alakjából indul ki. Minthogy ez a megközelítés alkalmasabbnak bizonyult a rezgési-forgási problémák számítása során szükséges, tetszőleges koordinátákban kifejezett kinetikus energia operátorok előállítására, így ezt a megközelítést az alábbiakban részletesen tárgyaljuk, majd a 3.2. fejezetben ismételten visszatérünk rá.

Jelölje $\mathbf{x}$ a magok Descartes-koordinátáit, $\mathbf{S}$ a (nemlineáris) molekula $3N-6$ belső (rezgési) koordinátáját, továbbá σ a molekula haladó, illetve forgó mozgását leíró három-három változót. Legyenek α és β általános indexek, melyek mind belső, mind külső koordinátákat jelölhetnek, míg n a Descartes, p , illetve q a belső, i , illetve j pedig a külső (haladó és forgó) mozgás koordinátáit jelöli. A

kinetikus energia felírásához szükséges differenciál operátorok a láncszabály ismételt alkalmazásának segítségével a következőképpen adhatók meg:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial^2 \sigma_i}{\partial x_n^2} \right) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} + \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n} \right) \left[\sum_j \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_p \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial S_p} + \right] \right\} + \sum_p \left\{ \left(\frac{\partial^2 S_p}{\partial x_n^2} \right) \frac{\partial}{\partial S_p} + \left(\frac{\partial S_p}{\partial x_n} \right) \left[\sum_q \left(\frac{\partial S_q}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \sum_i \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n} \right) \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial \sigma_i} \right] \right\}. \quad (7)$$

Ismert definíciók [2] segítségével a következő egyszerűsítő jelöléseket írhatjuk fel a koordináták szerinti deriváltakra:

$$B_n^p := \frac{\partial S_p}{\partial x_n} \quad \text{és} \quad B_n^i := \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_n}, \quad (8)$$

valamint

$$B_{nn}^p := \frac{\partial^2 S_p}{\partial x_n^2} \quad \text{és} \quad B_{nn}^i := \frac{\partial^2 \sigma_i}{\partial x_n^2}. \quad (9)$$

Az egyes tagokat a megfelelő tömegekkel megszorozva, valamint a $3N$ koordináta szerint összegezve a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{3N} \frac{1}{m_n} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} &= \sum_p^{\text{belső}} h^p \frac{\partial}{\partial S_p} + \sum_{pq}^{\text{belső}} G^{pq} \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \\ &\sum_i^{\text{külső}} h^i \frac{\partial}{\partial \sigma_i} + \sum_{ij}^{\text{külső}} G^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + 2 \sum_{ip}^{\text{belső, külső}} G^{ip} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial S_p} \end{aligned} \quad (10)$$

A (10) egyenlet felírásakor a következő egyszerűsítő kifejezésekkel élünk:

$$G^{\alpha\beta} := \sum_{n=1}^{3N} \frac{B_n^\alpha B_n^\beta}{m_n} \quad \text{és} \quad h^\alpha := \sum_{n=1}^{3N} \frac{B_{nn}^\alpha}{m_n}. \quad (11)$$

A (10) egyenlet közelítéseket nem tartalmaz, tetszőleges koordináta-rendszer esetén alkalmazható, de nem a legegyszerűbb alakú.

Használjuk ki most annak következményeit, hogy a molekula tömegközéppontjának haladó mozgása egyenesvonalú (rektilineáris) koordinátákkal írható le. Először is, a másodrendű B_{nn}^i deriváltak minden n -re szigorúan azonosak nullával, azaz h a haladó mozgásra eltűnik. Továbbá azt is tudjuk, hogy a molekula mint egész translációja a forgási és rezgési koordinátákat változtatlanul hagyja, azaz nincs kinetikus csatolás a haladó, valamint a rezgési, illetve forgási koordináták között. Ez azt jelenti, hogy a $\mathbf{G}^{\text{haladó, forgó}}$ és $\mathbf{G}^{\text{haladó, rezgő}}$ mátrix elemek értéke is nulla. Harmadszor, ha a haladó mozgást a tömegközéppont $\mathbf{R}$ koordinátájával írjuk le, úgy a megfelelő tisztán translációs $\mathbf{G}$ mátrix elemeket az inverz tömegek és a 3×3 -as egységmátrix szorzatával kapjuk meg. A translációs tagok megfelelő behelyettesítése után a kinetikus energia operátorának kifejezése a következő egyszerű alakot ölti:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{haladó}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezg}} G^{pq}(\mathbf{S}) \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \sum_p^{\text{rezg}} h^p(\mathbf{S}) \frac{\partial}{\partial S_p} \right) - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forg}} G^{ij}(\mathbf{S}, \boldsymbol{\sigma}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forg}} h^i(\mathbf{S}, \boldsymbol{\sigma}) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) - \\ & - \hbar^2 \left(\sum_{ip}^{\text{rezg, forg}} G^{ip}(\mathbf{S}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial S_p} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Ha a $\mathbf{G}$ mátrixot, illetve a $\mathbf{h}$ vektort sorba fejtjük adott $\mathbf{s} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ belső elmozdulás koordináták szerint, úgy a következő kifejezéseket kapjuk:

$$G^{\alpha\beta}(\mathbf{S}) = G_0^{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \left(\frac{\partial G^{\alpha\beta}}{\partial S_{\gamma}} \right)_0 s_{\gamma} + \dots, \quad (13a)$$

valamint

$$h^\alpha(\mathbf{S}) = h_0^\alpha + \sum_\gamma \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial S_\gamma} \right)_0 s_\gamma + \dots \quad (13b)$$

Első rendben a rezgési és forgási $\mathbf{B}$ vektorok egymásra ortogonálisnak választhatók, azaz $G_0^{ip} = 0$. Megjegyzendő, hogy a csatolási tagok (az ún. Coriolis-tagok) magasabb rendben nem fognak eltűnni.

Összefoglalva, az egzakt kinetikus energia operátor (EKE) a következő általános alakban írható fel:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{haladó}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forg}} G_0^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forg}} h_0^i \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezg}} G_0^{pq} \frac{\partial^2}{\partial s_p \partial s_q} + \sum_p^{\text{rezg}} h_0^p \frac{\partial}{\partial s_p} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{ij}^{\text{forg}} \Gamma^{ij}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \sum_i^{\text{forg}} H^i(\mathbf{s}) \frac{\partial}{\partial \sigma_i} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{ip}^{\text{rezg, forg}} \Gamma^{ip}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial s_p} \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_{pq}^{\text{rezg}} \Gamma^{pq}(\mathbf{s}) \frac{\partial^2}{\partial s_p \partial s_q} + \sum_p^{\text{rezg}} H^i(\mathbf{s}) \frac{\partial}{\partial s_p} \right) \quad (14) \end{aligned}$$

ahol Γ , illetve H jelöli a magasabb rendű G , illetve h tagokat.

Az első három tag a haladó, a merev test forgási, illetve a harmonikus rezgési mozgásoknak megfelelő nulladrendű operátorok, míg a további három tag a magasabb rendű effektusoknak is felfogható centrifugális torzulásnak, Coriolis-tagnak, illetve a rezgési anharmonicitásnak felelnek meg.

A rezgési kinetikus energia operátor, $\hat{T}_V$, alakja független a referencia koordináta-rendszer megválasztásától, míg a forgási ($\hat{T}_R$) és a rezgési-forgási ($\hat{T}_C$) operátorok attól függenek.

3.1. A KINETIKUS ENERGIA OPERÁTORA NORMÁLKOORDINÁTÁKBAN

Tetszőleges lineáris vagy nemlineáris molekula egzakt kinetikus energia operátorára a legegyszerűbb kifejezést WATSON [3, 4] adta meg az 1960-as évek végén, felhasználva ECKART [1], valamint DARLING és DENNISON [5] jóval korábbi eredményeit. A Watson-féle energiaoperátor levezetésében közvetve fel kell tételeznünk, hogy a vizsgált molekula rendelkezik egyensúlyi magkonfigurációval. Az N -atomos nemlineáris molekulákban ($3N-6$) szabadsági fok jut a rezgésekre, míg lineáris molekulákban eggyel több. Jelen dolgozatban nem foglalkozunk a lineáris magkonfiguráció tárgyalása során fellépő nehézségekkel [4].

A molekulához kötött koordináta-rendszert ECKART [1] javaslata alapján az atommagok O tömegközéppontjában vesszük fel. Ez a választás lehetővé teszi a molekula haladó mozgásának leválasztását, és így az ennek megfelelő folytonos színekkel a továbbiakban nem foglalkozunk. A molekularezgéseket mint az egyensúlyi szerkezethez képesti elmozdulásokat definiáljuk. A forgási mozgás szintén O -hoz képest kerül meghatározásra.

A félmerev, aszimmetrikus pörgettyű típusú molekulák kinetikus energia operátorát egyenesvonalú (rektilineáris) koordinátákban először WILSON és HOWARD [13] adta meg:

$$\hat{T}_{WH} = \frac{1}{2} \mu^{1/2} \sum_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (J_{\beta} - \pi_{\beta}) + \frac{1}{2} \mu^{1/2} \sum_r P_r \mu^{-1/2} P_r, \quad (1)$$

ahol $P_r = -i\hbar \partial / \partial Q_r$, és Q jelöli a normálkoordinátákat.

Ez az operátor még nem önadjungált, de egy megfelelő transzformáció segítségével DARLING és DENNISON [5] $\hat{T}_{WH}$ -t az alábbi önadjungált alakra hozta:

$$\hat{T}_{DD} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu^{1/4} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (J_{\beta} - \pi_{\beta}) \mu^{1/4} +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_r\mu^{1/4}P_r\mu^{-1/2}P_r\mu^{1/4}. \quad (2)$$

Az (1) és (2) egyenletekben $\mu_{\alpha\beta}$ az effektív tehetetlenségi nyomaték tenzor inverze, μ annak determinánsa, J_α a teljes impulzus momentum egyik Descartes-komponense a molekulacentrált koordináta-rendszerben, mely kielégíti a következő felcserélési relációt:

$$J_\alpha J_\beta - J_\beta J_\alpha = -i\hbar J_\gamma, \quad (3)$$

míg π_α az úgynevezett "rezgési impulzus momentum" komponenseit jelöli $\hbar$ egységekben ($\pi_\alpha = \sum_{ij} \zeta_{ij}^{(\alpha)} q_i p_j$), azaz megfelel az ún. Coriolis-tag (rezgési-forgási csatolási tag) Descartes-komponensének. Ha kiírjuk a $\hat{T}_{DD}$ operátor teljes alakját, akkor meglehetősen komplikált, tulajdonképpen használhatatlan kifejezést kapunk. WATSON munkásságának egyik nagy érdeme [3], hogy jelentősen egyszerűsíteni tudta $\hat{T}_{DD}$ -t, amikor is bebizonyította, hogy

$$\sum_\alpha \pi_\alpha \mu_{\alpha\beta} = \sum_\alpha \mu_{\alpha\beta} \pi_\alpha. \quad (4)$$

Az ezen összefüggés segítségével meghatározott, ún. Watson-féle kinetikus energia operátor [3] (az angolszász irodalomban honos elnevezés szerint Watsonian) a következő elegáns alakot ölti:

$$\hat{T}_w = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - \pi_\beta) + \frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + U_w, \quad (5)$$

ahol $U_w = -\frac{1}{8} \hbar^2 \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}$ az ún. extrapotenciális Watson-tag (pszeudopotenciál), és nevét onnan kapta, hogy a kinetikus energia operátor többi tagjával ellentétben független az impulzusmomentumtól. Az extrapotenciális tag tisztán kvantumkéimiai eredetű, klasszikus mechanikai analóggal nem rendelkezik. Hatása az energiaszintek értékére viszonylag kicsi, például a H_2CO molekula

esetén [19] a figyelembevételkor bekövetkező fő változás az összes energiaszint mintegy 16 cm^{-1} -gyel történő eltolódása. Az energiaoperátor Watson-féle alakjának óriási előnye, hogy csak egyetlen tagban különbözik a H_{kl} klasszikus mechanikai Hamilton-függvénytől [13].

A fenti vizsgálatokban feltételeztük a BO közelítés érvényességét. Ez természetesen olyan lényegi közelítés, melyet az ily módon származtatott operátorok alkalmazása esetén bizonyos esetekben szem előtt kell tartani. Megjegyzendő az is, hogy mind a kétatomos [20a,b], mind a többatomos molekulákra [6,20c] részletesen vizsgálták az elektron- és magmozgás csatolása miatt fellépő kis tagok hatását.

3.2. A KINETIKUS ENERGIA OPERÁTORA GÖRBEVONALÚ BELSŐ KOORDINÁTÁKBAN

A Watson-féle energiaoperátor alkalmazása során kiderült, hogy rezgési színeképek számítására, a legalsó szintek kivételével, a normálkoordináták nem alkalmasak. A (többnyire nem-ortogonális) görbevonalaú belső koordináták használatának előnye legalább négy tényezőnek tulajdonítható: a) velük el lehet kerülni a Watson-féle rezgési-forgási energiaoperátor [3, 4] faktorizálhatatlanságának problémáját; b) a normálkoordinátákban kifejtett potenciális energia operátor rövid konvergencia sugárral és az egyenesvonalaú normálkoordináták használata miatt szükségtelenül hosszú és komplikált alakkal rendelkezik különösen akkor, ha nagy energiájú és/vagy nagy amplitúdójú mozgások leírására kívánjuk azt felhasználni; és c) a normálkoordináták megadásához szükséges az egyes esetekben nem egyértelműen definiálható referencia geometria (lineáris vagy nem-lineáris) megválasztása, míg a görbevonalaú belső koordináták használata biztosítja, hogy még speciális (pl. lineáris) magelrendezéseknél sem lép fel az operátor használata során különösebb számítási nehézség. Összefoglalva, a kinetikus energia operátorának a vizsgálni kívánt molekula szimmetriájának megfelelően megválasztott belső koordinátákban való megadása elkerülhetetlennek

tűnik, ha célunk a rezgési-forgási színeképek pontos kvantummechanikai számítása.

A legegyszerűbb eset, a láncszerű háromatomos (A-B-C) molekulák {nyújtás-nyújtás-hajlítás} belső vegyérték koordinátákbeli teljes rezgési-forgási kinetikus energia operátora, $\hat{T}_{VR}$, alakja meghatározásának problémája. 1966-ban FREED és LOMBARDI [21] az operátor egy korábban három nyújtási koordinátában kifejtett alakját [22] felhasználva megadta a Hamilton-operátort a {nyújtás-nyújtás-hajlítás} belső koordinátákban. Az általuk származtatott operátor nem volt önadjungált. GRIBOV és KHOVRIN [23] 1974-ben rezgési variációs számításokat végzett a H_2O molekulára {nyújtás-nyújtás-hajlítás} koordinátákban. A kinetikus energia operátor alakját a hivatkozott cikkben nem adták meg, de a használt alak egzaktnek tűnik. CARNEY, SPRANDEL és KERN [24] is ez idő tájt határozta meg a rezgési kinetikus energia $\hat{T}_V$ operátort háromatomos molekulákra. Mindazonáltal a teljes, belső koordinátákban megadott, háromatomos molekulákra vonatkozó $\hat{T}_{VR}$ gyakorlati alkalmazása csak évekkel később, CARTER és HANDY [25] munkásságával vette kezdetét. A számítógépek robbanásszerű fejlődése és a háromatomos rendszerek számítása során alkalmazott metodikai fejlesztések után a négyatomos molekulákra alkalmazható, vegyérték koordinátákban kifejezett $\hat{T}_{VR}$ meghatározása a 80-as évek elején vált időszerűvé [26, 27]. Az algebrai nehézségek miatt az első teljes, egzakt, részletes rezgési-forgási kinetikus energia operátort csak 1987-ben vezették le [27]. Azóta már számos jól működő számítógépes programrendszert fejlesztettek ki a három- és négyatomos molekulák rezgési-forgási színeképek számítására [28–32]. Láncszerű (A-B-C-D-E) és (A, B)-C-D-E-típusú ötatomos molekulák teljes rezgési kinetikus energia operátorának meghatározására csak a legutóbbi időkben került sor [33]. Ugyancsak nemrégiben sikerült megadni láncszerű molekulák teljes rezgési kinetikus energia operátort vegyérték koordinátákban 20 egyszerű analitikus formula segítségével [34], valamint egyszerű eljárást felvázolni [35]

többatomos molekulák egzakt rezgési-forgási kinetikus energia operátorának számítására.

A kvantummechanikai rezgési kinetikus energia operátor meghatározásának legegyszerűbb módja az, ha az N -atomos molekula kinetikus energia operátora egyszerű, $\{x_{\alpha i}\}$ ($\alpha = xyz, i = 1, 2, \dots, N$) Descartes-koordinátákban felírt alakjából,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \sum_{\alpha}^{xyz} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha i}}, \quad (1)$$

indulunk ki. Egy megfelelő $\{S\}$ belső koordináta-rendszer választásával (megjegyzendő, hogy szükség esetén a koordináta-rendszer magában foglalhatja a forgó mozgás leírására szolgáló három Euler-szöget is) és a láncszabály kétszeri alkalmazásával (azaz a $\partial/\partial x_{\alpha i} \mapsto \partial/\partial S_j$ transzformáció végrehajtásával) a teljes rezgési ($J = 0$, ahol J a forgási kvantumszám) kinetikus energia operátor

$$\begin{aligned} \hat{T}_v / (-\frac{1}{2} \hbar^2) &= \sum_{pq}^{3N-6} G^{pq} \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \sum_p^{3N-6} h^p \frac{\partial}{\partial S_p} := \\ &= \sum_{pq}^{3N-6} \left[\sum_{\alpha}^{xyz} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial S_p}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial S_q}{\partial x_{\alpha i}} \right) \right] \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \\ &+ \sum_p^{3N-6} \left[\sum_{\alpha}^{xyz} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 S_p}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha i}} \right] \frac{\partial}{\partial S_p} \end{aligned} \quad (2)$$

alakú lesz, ahol a kontravariáns metrikus tenzor, G^{pq} , valamint h^p definíciója egyértelmű (lásd a 3.11 egyenletet). A G^{pq} és h^p elemek számításához szükség van a választott belső koordináták Descartes-koordinátáktól való függésének ismeretére. Előnyös [27, 33, 34], ha G^{pq} -t és h^p -t először olyan belső koordinátákban definiáljuk, melyekre ezen összefüggés különösen egyszerű alakú. Ilyenek az atomtávolság koordináták. Egy általános N -atomos molekulára az atomtávolságok száma, $(N \times (N-1)/2)$, különbözik, a három- és négy-

atomos molekulák kivételével, a független belső koordináták ($3N-6$) számától. Ez azt jelenti, hogy a Descartes-tagok eltüntetése a G^{pq} és h^p kifejezésekből négyatomosnál nagyobb molekulákra további erőfeszítést, mégpedig az „extra” atomtávolság koordinátáknak a választott belső koordinátáktól való függése meghatározását igényli. Ezen lépés bonyolult vektor és algebrai műveletek elvégzését jelenti. Ugyanakkor a számítások viszonylag egyszerűek, ha a vegyérték koordináták közül csak a nyújtási, hajlítási és torziós koordinátákat használjuk a molekula belső mozgásának leírására. Ekkor ugyanis az alábbi képlet [33]

$$A_{i+1} = A_i - r_i \cos \phi_{i-1} \overrightarrow{A_{i-1}A_i} + r_i \sin \phi_{i-1} \sin \tau_{i-2} \frac{\overrightarrow{A_{i-1}A_i} \times \overrightarrow{A_{i-1}A_{i-2}}}{\sin \phi_{i-2}} +$$

$$r_i \sin \phi_{i-1} \cos \tau_{i-2} \frac{\overrightarrow{A_{i-1}A_{i-2}} - \cos \phi_{i-2} \overrightarrow{A_{i-1}A_i}}{\sin \phi_{i-2}} \quad (3)$$

alkalmazható, mely a negyedik atom, A_{i+1} , pozícióját adja meg a korábban definiált A_i , A_{i-1} , és A_{i-2} atomok pozíciójának, valamint az új r_i , ϕ_{i-1} és τ_{i-2} belső koordináták függvényében, és ahol $\overrightarrow{A_iA_{i-1}}$ és

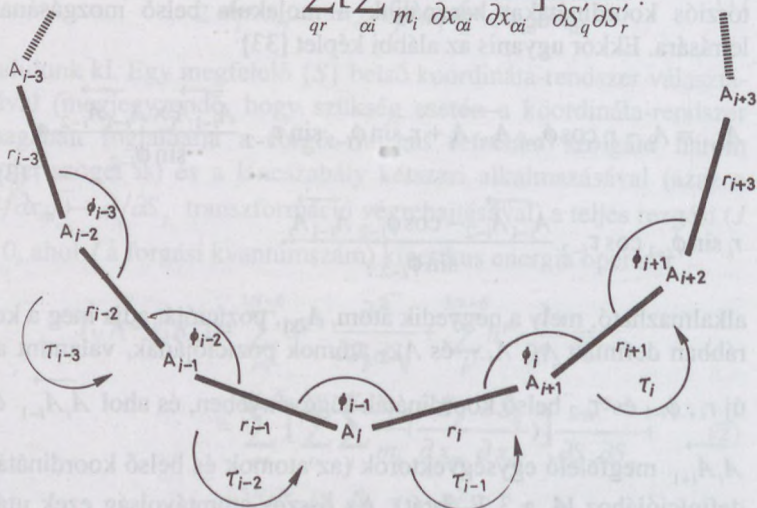
$\overrightarrow{A_iA_{i+1}}$ megfelelő egységvektorok (az atomok és belső koordináták definíciójához ld. a 3.2. ábrát). Az összes atomtávolság ezek után már egyszerűen számítható a belső koordináták (r , ϕ , és τ) függvényében. Ez az eljárás természetesen az összes belső koordinátának a G^{pq} és h^p kifejezésekbe való korai beépülését eredményezi. Ez azonban nem jelent nehézséget a későbbi algebrai műveletekben, hiszen G^{pq} és h^p deriváltjait soha nem kell kiszámítani, azok csak mint a megfelelő differenciáloperátorok szorzói jelennek meg.

Egyik belső koordináta-rendszerről, $\{S'_j\}$, egy másikra, $\{S_j\}$, való áttérés az alábbi kifejezésekkel valósítható meg:

$$\left[\sum_{\alpha i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial S_p}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial S_q}{\partial x_{\alpha i}} \right] = \sum_{rt} \left[\sum_{\alpha i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial S'_r}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial S'_t}{\partial x_{\alpha i}} \right] \frac{\partial S_p}{\partial q'_l} \frac{\partial S_q}{\partial q'_m} \quad (4a)$$

és

$$\begin{aligned} \left[\sum_{\alpha i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 S_j}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha i}} \right] &= \sum_q \left[\sum_{\alpha i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 S'_q}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha i}} \right] \frac{\partial S_j}{\partial S'_q} + \\ &+ \sum_{qr} \left[\sum_{\alpha i} \frac{1}{m_i} \frac{\partial S_k}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial S'_l}{\partial x_{\alpha i}} \right] \frac{\partial^2 S_j}{\partial S'_q \partial S'_r}. \end{aligned} \quad (4b)$$



3.2. ábra. Atomok és belső koordináták számozása, illetve definíciója szekvenciálisan kötött molekulákra

A (4) egyenletek esetleges ismételt alkalmazása a megkívánt G^{pq} és h^p kifejezéseket eredményezi. A végső leképezés, mely az általánosan elfogadott gyakorlatnak megfelelően a teljes transzformációs Jacobi-determináns nyújtási részének a $\hat{T}_V$ operátorba való beolvasztását eredményezi, felírható úgy, mint

$$\bar{\hat{T}}_V = s^{1/2} \hat{T}_V s^{-1/2}, \quad (5)$$

ahol s a Jacobi-determináns nyújtási része, és ennek megfelelően egyszerűen a kötéshosszak négyzeteinek szorzata. A leképezés az alábbi alakú $\hat{T}_V$ operátort eredményezi:

$$\begin{aligned} \bar{\hat{T}}_V / (-\frac{1}{2} \hbar^2) = & \sum_{pq}^{3N-6} G^{pq} \frac{\partial^2}{\partial S_p \partial S_q} + \sum_p^{3N-6} h^p \frac{\partial}{\partial q_p} + \\ & + 2s^{1/2} \sum_{pq}^{3N-6} G^{pq} \frac{\partial s^{-1/2}}{\partial S_p} \frac{\partial}{\partial S_q} + \\ & s^{1/2} \left[\sum_{pq}^{3N-6} G^{pq} \frac{\partial^2 s^{-1/2}}{\partial S_p \partial S_q} + \sum_p^{3N-6} h^p \frac{\partial s^{-1/2}}{\partial S_p} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Minthogy ezen eljárással a Jacobi-determinánsnak csak a nyújtási része került be a $\hat{T}_V$ operátorba, így a megfelelő mátrixelemek számításakor alkalmazandó térfogatelem nem azonos a korábban, a (3.6) kifejezés kapcsán megismerttel. Ebből az következik, hogy míg a másodrendű differenciáloperátorok együtthatói azonosak, a lineáris operátorok együtthatói és az extrapotenciális tag különbözőek. Megjegyzendő, hogy az (6) egyenlet a szokásos Podolsky-szerkezettel [8] rendelkezik. A belső koordinátákban kifejezett teljes kinetikus energia operátor meghatározására a számítógépes algebra rendszerek (CAS) használata javasolt.

IRODALOM

- [1] C. ECKART: Phys. Rev. **47**, 552 (1935).
- [2] E. B. WILSON, Jr. – J. C. DECIUS – P. C. CROSS: Molecular Vibrations. McGraw-Hill, New York 1955.
- [3] J. K. G. WATSON.: Mol. Phys. **15**, 479 (1968).
- [4] J. K. G. WATSON: Mol. Phys. **19**, 465 (1970).
- [5] B. T. DARLING – D. M. DENNISON: Phys. Rev. **57**, 128 (1940).
- [6] H. H. NIELSEN: Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
- [7] M. A. ELYASHEVICH: Tr. Gos. Opt. Inst. **106** (1938).
- [8] B. PODOLSKY: Phys. Rev. **32**, 912 (1928).
- [9] Yu. S. MAKUSHKIN – O.N. ULENIKOV: J. Mol. Spectry. **68**, 1 (1977).

- [10] M. N. ADAMOV – G. A. NATANSON: *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. i Khim.* (USSR) **1**, 508 (1970).
- [11] B. J. HOWARD – R.E. MOSS: *Mol. Phys.* **19**, 433 (1970).
- [12] M. JOHNSTON – D. M. DENNISON: *Phys. Rev.* **48**, 868 (1935).
- [13] E. B. WILSON – J. B. HOWARD: *J. Chem. Phys.* **4**, 260 (1936).
- [14] A. SAYVETZ: *J. Chem. Phys.* **7**, 383 (1939).
- [15] A. E. BOLONKIN – Yu. S. MAKUSHKIN: *Opt. Spektrosk.* **32**, 264 (1972).
- [16] (a) A. A. KISELEV: *Opt. Spektrosk.* **22**, 195 (1967); (b) A.N. PETELIN – A. A. KISELEV: *Vestn. Leningrad Univ.* **16**, 24 (1970).
- [17] R. ISLAMPOUR – M. KASHA: *Chem. Phys.* **74**, 67 (1983).
- [18] B. T. SUTCLIFFE: in *Current Aspects of Quantum Chemistry, Studies in Theoretical Chemistry*. Ed. R. CARBÓ, Elsevier, Amsterdam 1982, vol. 21, p. 99.
- [19] E. L. SIBERT, III: *J. Chem. Phys.* **90**, 2672 (1989).
- [20] (a) M. BORN – R. OPPENHEIMER: *Ann. Phys. Lpz.* **84**, 457 (1927). (b) J. H. VAN VLECK: *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929). (c) R.J. KARPLUS: *J. Chem. Phys.* **16**, 1170 (1948).
- [21] K. F. FREED – J. R. LOMBARDI: *J. Chem. Phys.* **45**, 591 (1966).
- [22] H. DIEHL – S. FLÜGGE – U. SCHRÖDER – A. VOLKEL – A. WEIGUNY: *Z. Phys.* **162**, 1 (1960).
- [23] L. A. GRIBOV – G. V. KHOVRIN: *Opt. Spectrosk.* **36**, 274 (1974).
- [24] G. D. CARNEY – L. L. SPRANDEL – C. W. KERN: *Adv. Chem. Phys.* **37**, 305 (1978).
- [24] S. CARTER – N. C. HANDY: *J. Mol. Spectry.* **95**, 9 (1982).
- [26] S. CARTER – N.C. HANDY: *Mol. Phys.* **53**, 1033 (1984). Megjegyzendő, hogy az itt közölt, kézzel előállított operátor nem azonos a később számítógépes algebrai rendszer segítségével előállított [27] operátorral.
- [27] N. C. HANDY: *Mol. Phys.* **61**, 207 (1987).
- [28] (a) S. CARTER – N. C. HANDY: *Comp. Phys. Rep.* **5**, 115 (1986); (b) S. CARTER – N. C. HANDY: *Comp. Phys. Commun.* **51**, 49 (1988); (c) N. C. HANDY: *Int. Rev. Phys. Chem.* **8**, 275 (1989).
- [29] Z. BACIC – J. C. LIGHT: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [30] M. J. BRAMLEY – N. C. HANDY: *J. Chem. Phys.* **98**, 1378 (1993).
- [31] M. J. BRAMLEY – J. W. TROMP – T. CARRINGTON, Jr. – G. C. COREY: *J. Chem. Phys.* **100**, 6175 (1994).
- [32] D. W. SCHWENKE: *Comput. Phys. Comm.* **70**, 1 (1992).
- [33] A. G. CSÁSZÁR – N. C. HANDY: *Mol. Phys.* **86**, 959 (1995).
- [34] A. G. CSÁSZÁR – N. C. HANDY: *J. Chem. Phys.* **102**, 3962 (1995).
- [35] T. J. LUKKA: *J. Chem. Phys.* **102**, 3945 (1995).

4. A POTENCIÁLIS ENERGIA OPERÁTORA

A molekulát felépítő atomok atommagjainak a molekulán belüli mozgását a molekula (rezgési) potenciális energia felülete (PES) határozza meg. A rezgési energiaszintek és a spektroszkópiai állandók számításához többnyire szükséges a PES reprezentációja valamilyen függvény segítségével. Bár a majd mindig fellépő szingularitások jelentős problémákat okoznak, a PES-k reprezentációja függvények segítségével nagy népszerűségnek örvend, számos javaslat született az irodalomban a legmegfelelőbb reprezentációkra.

4.1. GLOBÁLIS POTENCIÁLIS ENERGIA FELÜLETEK

Egy modell potenciális energia felületet globális potenciál felületnek tekintünk, ha az egyformán alkalmas a molekula egyensúlyi geometriája körüli kis amplitúdójú rezgések és a molekula különböző disszociációs, izomerizációs és esetleges reaktív szórási folyamatainak leírására. A globális potenciálfelületek analitikus függvények, melyek paramétereit molekuladinamikai kísérletek (például kémiai reakciók sebessége, molekulaszórás szórási hatáskeresztmetszetek mérése, illetve forgási-rezgési spektroszkópiai kísérletek) eredményeinek és elméleti, *ab initio*, kvantumkémiai számításokkal kapott potenciális energia értékeknek az illesztésével [1, 2] határozzuk meg. Az illesztés jósága, és az így kapott potenciál alkalmazhatósága nagymértékben függ a potenciál modellezésére választott analitikus függvénytől. Ebben a fejezetben azokat az általános függvénytípusokat ismertetjük, melyek használata fizikailag megindokolható, és ezért a globális potenciális energia felületek jó leírását adhatják.

A Morse-potenciál [3] alakja

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2, \quad (1)$$

ahol D_e a disszociációs energiát, míg r_e az egyensúlyi kötreshosszat jelöli. A két atom kémiai kötésével létrejött kétatomos molekulák esetében helyes rezgési színekpre és disszociációs energiára vezet. A potenciál nagy kötreshosszaknál vett viselkedése azonban nem megfelelő, továbbá a Morse-potenciálból számított anharmonikus erőállandók sem elegendően pontosak [1, 4].

Az általánosított Rydberg-függvény [1]

$$V(r) = -D \left(1 + \sum_k a_k \rho^k\right) e^{-\gamma \rho}, \quad \rho = r - r_e, \quad (2)$$

paramétereit (a_k -t és γ -t) megválaszthatjuk úgy, hogy korrekt anharmonikus erőállandókat kapjunk. A Rydberg-függvényt $C_n(r^{-1})^n$ (például $n = 6$) típusú tagokkal kiegészítve olyan potenciálfüggvényt kaphatunk, melynek viselkedése nagy kötreshosszaknál is megfelelő és a helyes disszociációs energiát adja [1].

A Kratzer-potenciál [1],

$$V(r) = D_e \left(1 - r_e / r\right), \quad (3)$$

szintén felhasználható kétatomos molekulák rezgéseinek leírására. Megjegyzendő, hogy a Morse-potenciállal ellentétben a Kratzer-potenciál végtelen számú kötött állapotot enged meg [6].

A kétatomos van der Waals-molekulákra [7] leggyakrabban alkalmazott potenciálfüggvények a következők:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (4)$$

(az ún. Lennard-Jones-potenciál, ahol ε az egyensúlyi távolságnál felvett potenciális energia érték, és σ az a kötéstávolság, ahol a potenciál zérus értéket vesz fel, így tulajdonképpen a két kölcsönható részecske átlagos sugarai összegének közelítése) és

$$V(r) = Ae^{-\gamma r} - C_6 r^{-6}. \quad (5)$$

A felsorolt potenciálok számtalan változata és javított formája létezik. Több átfogó elemzés készült a kétatomos molekulák potenciál görbéinek számítására alkalmas analitikus függvényalakokról [8].

4.1.2. TÖBBATOMOS MOLEKULÁK

A legáltalánosabb és talán az egyetlen szisztematikus eljárás többatomos molekulák globális potenciális energia felületeinek megadására a többtest sorfejtési (MBE) módszer [1]. A molekula i -edik és j -edik atomjának távolságát r_{ij} -vel jelölve a többtest sorfejtési potenciál a

$$V = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots \quad (1)$$

alakban írható fel, ahol a kéttest potenciálokat például az általánosított Rydberg-függvényekkel, a háromtest potenciált pedig a

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \prod_m \frac{1}{2} [1 - \tanh \gamma_m (r_m - R_m)] \times \left[b_0 + \sum_m b_m (r_m - R_m) + \sum_{m < p} b_{mp} (r_m - R_m)(r_p - R_p) + \dots \right] \quad (2)$$

kifejezéssel adhatjuk meg, melyben $m, p = ij, ik, jk$, míg b_m, R_m , és γ_m paraméterek. A többtest sorfejtési potenciál szerkezeténél fogva korrekt disszociációs termékekre vezet. Érdekes megfigyelni, hogy a disszociációs termékek potenciálját ismerve a fragmentálódó molekula potenciáljára is következtethetünk. A PES többtest sorfejtési potenciállal történő leírásának komoly hátránya, hogy annak bo-

nyolult matematikai alakja miatt esetenként fizikailag nem értelmezhető minimumokkal és/vagy maximumokkal rendelkezhet. A többtest sorfejtési módszer nyilvánvalóan a van der Waals-molekulákra is alkalmazható. Poláris molekulákra jelentős javulás érhető el, ha elvetjük azt a megszorítást, amivel molekularezgések leírásánál mindig élünk, hogy a V potenciál csak az intermolekuláris távolságtól függ. Egy gyakran alkalmazott orientáció-függő potenciál a Stockmayer-potenciál, melynek egyik tagja a két kölcsönható dipólus relatív helyzetét megadó szögektől is függ [9].

Olyan globális potenciális energia függvények, melyek a molekuladinamika kémiai pontosságú ($\approx 0,05$ eV) leírását teszik lehetővé, mindössze néhány rendszer esetében (például a $H+H_2$ reakció [10]) ismertek. Mindazonáltal a PES-nek molekuláris kvantumkémiai módszerekkel számított energiapontokhoz történő illesztése során érdemes megkövetelni azt, hogy a modell felület lehetőség szerint egzaktul és egyszerre reprodukálja az alábbi – kvantumkémiai megközelítés esetén a számításokból adódó - eredményeket: (1) az egyensúlyi geometriákat a potenciálfelület összes stacionárius pontjában (beleértve a disszociációs fragmenseket is); (2) a számított disszociációs, komplexképződési, protontranszfer stb. energiákat; (3) a potenciál felület összes stacionárius pontjában a számított kvadratikus erőállandókat; (4) a potenciálfelület összes stacionárius pontjában a lehető legtöbb köbös és kvartikus erőállandót, és az ezeknek megfelelő rezgési anharmonicitási állandókat (χ_{ij}), valamint rezgési-forgási kölcsönhatási állandókat (α_i^B); (5) a megfelelő reakció minimális energiájú útját (MEP); (6) a disszociációs görbéket az összes fragmensre; (7) az aszimptotikus kölcsönhatási energiákat (például ion-dipólus kölcsönhatás esetén ez $-\mu R^{-2}$ alakú, ahol μ a fragmens egyensúlyi dipólusmomentuma, és a dipólus kölcsönhat az R távolságban lévő komplementer ionnal); (8) a teljes belső forgási gátmagasságokat. Érdemes továbbá megkövetelni a kvantumkémiai módszerrel számított felület részletes ($10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ pontosságú) reprodukcióját az első energia (például disszociációs) küszöb magasságáig, valamint azt, hogy a kötési régiókban a felület folytonos és sima magasabb rendű deriváltakkal rendelkezzen.

A ma ismert modell potenciálfüggvények többsége lokális – a globális felületnek csak résztartományait helyesen megadó – potenciálfüggvény. Ezen lokális potenciálfüggvények többnyire egy adott stacionárius pont (minimum, egyensúly) környezetében jellemzik megfelelően a rendszer potenciális energia függvényét.

4.2. POTENCIÁLOK AZ EGYENSÚLY KÖRÜL

A rezgési-forgási spektroszkópia legegyszerűbb modellválasztása a harmonikus oszcillátor (HO) és merev rotátor (RR) közelítés. Ezen klasszikus modellválasztás esetén az egyensúlyi geometriát a forgási színeképből származtatható forgási állandókból, míg a minimum körüli második deriváltakat (az ún. harmonikus (kvadratikus) erőteret) a rezgési színeké analíziséből kapjuk meg.

A PES-nek a minimumtól számított egyre nagyobb kitérések menti alakját legegyszerűbben az anharmonikus erőterek [4] segítségével definiálhatjuk:

$$V = V_0 + f^i R_i + \frac{1}{2} f^{ij} R_i R_j + \frac{1}{6} f^{ijk} R_i R_j R_k + \frac{1}{24} f^{ijkl} R_i R_j R_k R_l + \frac{1}{120} f^{ijklm} R_i R_j R_k R_l R_m + \frac{1}{720} f^{ijklmn} R_i R_j R_k R_l R_m R_n + \dots \quad (1)$$

Az (1) egyenletben az Einstein-féle összegzési konvenciót alkalmaztuk, míg az egyes tagok előtti $(1/n!)$ tényezők biztosítják, hogy a definiált erőállandók,

$$f^{ijk\dots} = \frac{\partial^n V}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \dots}, \quad (2)$$

megegyezzenek a potenciális energia valódi deriváltjaival.

Többatomos molekulákra az első empirikus anharmonikus erőter számításokat PLÍVA és munkatársai [11], KUCHITSU és munkatársai [12], OVEREND és munkatársai [13], valamint MILLS és munkatársai [14] végezték több mint két évtizeddel ezelőtt. Az inverz spektroszkópiai feladat megoldását célzó számításoknak egyik fő

motivációja az volt, hogy a $V(\mathbf{R})$ potenciálfelületet minél pontosabban és a koordináta tér minél nagyobb tartományában lehessen meghatározni. (Ha közvetlen célunk a molekula egyensúlyi geometriájának, illetve harmonikus (kvadratikus) erőterének empirikus számítása, az anharmonikus korrekciók ismeretére akkor is szükségünk van.) A kutatások másik fő motivációja az volt, hogy igazolják, illetve kiterjesszék a molekulaszínképek rezgési-forgási kölcsönhatásának elméletét, és a különböző izotopomerekre rendelkezésre álló kísérleti adatok egységes értelmezését elősegítsék. Ezen kutatásokról részletes összefoglaló munkák jelentek meg [15-18].

A nagyfelbontású rezgési-forgási színképek által szolgáltatott adatokon kívül számos más forrásból is nyerhetünk információt az (anharmonikus) erőterekre vonatkozóan. A gázfázisú elektrondiffrakció – részben a spektroszkópiai információkat kiegészítő – adatokat szolgáltat a molekulaszervezetről és a molekula rezgéseiről. Nem-merev molekulák nagy amplitúdójú belső mozgásaival foglalkozó kísérletek, molekulaszórás kísérletek ütközési dinamikájának vizsgálata, és még a kémiai kinetika és a kémiai reakciók mechanizmus vizsgálata is információt szolgáltat a potenciálfelületek alakjáról bizonyos koordináták mentén. Ennek megfelelően mindezen kísérleti technikák jól fel tudják használni azt az információtöbbletet, amit a kvantumkémiai számítások szolgáltatnak a potenciálfelületekről például anharmonikus erőterek formájában. Fontos leszögezni, hogy eddig még egyetlen többatomos molekulára sem sikerült még a teljes negyedrendű erőter empirikus meghatározása sem. Ennek megfelelően egyensúlyi konfigurációk körüli anharmonikus erőterek meghatározására különösen fontosak a modern molekuláris kvantumkémia pontos módszerei [4].

4.2.1. KOORDINÁTATRANSZFORMÁCIÓK

A kvantumkémiai számítások során az anharmonikus erőtereket először többnyire Descartes-koordinátákban kapjuk meg. Ezen erőtereknek más, az adott probléma szempontjából megfelelőbb koordináta-rendszerekbe való transzformációja az erőter számítások

lényegi részét képezi. A transzformációk lehetnek lineárisak és nemlineárisak, a feladat természetétől függően. Lineáris transzformációk esetén különösebb probléma nem lép fel, inkább csak a növekvő indexszám esetén a transzformáció végrehajtásának gyorsítása okozhat problémát. Nemlineáris transzformációknál a feladat lényegesen bonyolultabb. Az alábbiakban bevezetésre kerülő "brace" formalizmus [19, 20] kiválóan alkalmasnak bizonyult az erőter számítások során ismételten fellépő komplikált transzformációs kifejezések formális egyszerűsítésére és általánosítására.

4.2.1.1. ÁLTALÁNOS TRANSZFORMÁCIÓS KIFEJEZÉSEK

Jelölje két különböző, n számú független koordinátát tartalmazó kovariáns vektor komponenseit r_i és q_r . A két koordináta-rendszer közötti nemlineáris transzformáció általános alakja a következő:

$$r_i = X_i^r q_r + \frac{1}{2} X_i^{rs} q_r q_s + \frac{1}{6} X_i^{rst} q_r q_s q_t + \frac{1}{24} X_i^{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots \quad (1)$$

Az (1) egyenlet felírásánál az Einstein-féle összegzési konvenciót alkalmaztuk. A referencia geometriánál számítandó transzformációs koefficiensek, $X_i^{rs\dots}$, definíciója, egyedrendig, a következő:

$$X_i^r = \partial r_i / \partial q_r, \quad (2a)$$

$$X_i^{rs} = \partial^2 r_i / \partial q_r \partial q_s, \quad (2b)$$

$$X_i^{rst} = \partial^3 r_i / \partial q_r \partial q_s \partial q_t, \quad (2c)$$

és

$$X_i^{rstu} = \partial^4 r_i / \partial q_r \partial q_s \partial q_t \partial q_u. \quad (2d)$$

Ha az X elemeket a V potenciális energiának az $\mathbf{r}$ reprezentációból a $\mathbf{q}$ reprezentációba való transzformálására kívánjuk felhasználni, bonyolult összegzéseket tartalmazó komplex transzformációs egyenleteket nyerünk, melyek bizonyos tagjai csupán az indexek permutációiban térnek el egymástól. Például, ha a V potenciál kifejtését a két koordináta-rendszerben a következőképpen adjuk meg:

$$\begin{aligned}
 V &= V^e + V^i r_i + \frac{1}{2} V^{ij} r_i r_j + \frac{1}{6} V^{ijk} r_i r_j r_k + \dots \\
 &= V^e + V^r q_r + \frac{1}{2} V^{rs} q_r q_s + \frac{1}{6} V^{rst} q_r q_s q_t + \dots
 \end{aligned} \quad (3)$$

akkor megmutatható, hogy a két koordináta-rendszerben kifejezett erőállandókat az alábbi kifejezések kapcsolják össze:

$$V^r = V^i X_i^r = V^i X_i \{r\}, \quad (4a)$$

$$V^{rs} = V^{ij} X_i^r X_j^s + V^i X_i^{rs} = V^{ij} X_{ij} \{r, s\} + V^i X_i \{rs\}, \quad (4b)$$

és

$$\begin{aligned}
 V^{rst} &= V^{ijk} X_i^r X_j^s X_k^t + V^{ij} (X_i^{rs} X_j^t + X_i^{rt} X_j^s + X_i^{st} X_j^r) + V^i X_i^{rst} \\
 &= V^{ijk} X_{ijk} \{r, s, t\} + V^{ij} X_{ij} \{rs, t\} + V^i X_i \{rst\}.
 \end{aligned} \quad (4c)$$

A (4) egyenletekben bevezettük az ún. *brace* jelölést:

$$\begin{aligned}
 &X_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} \{\beta_1 \gamma_1 \dots, \beta_2 \gamma_2 \dots, \dots, \beta_n \gamma_n \dots\} \\
 &\equiv \sum_{\mathcal{L}} X_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} [\mathcal{L}(\beta_1 \gamma_1 \dots, \beta_2 \gamma_2 \dots, \dots, \beta_n \gamma_n \dots)],
 \end{aligned} \quad (5)$$

ahol X egy tetszőleges mennyiség, adott lista esetén az összes egyedi $\mathcal{L}$ kombinációk száma $\mathcal{L}$ míg

$$X_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} [\beta_1 \gamma_1 \dots, \beta_2 \gamma_2 \dots, \dots, \beta_n \gamma_n \dots] \equiv X_{\alpha_1}^{\beta_1 \gamma_1 \dots} X_{\alpha_2}^{\beta_2 \gamma_2 \dots} \dots X_{\alpha_n}^{\beta_n \gamma_n \dots}, \quad (6)$$

$$X_{\alpha_1}^{\beta_1 \gamma_1 \dots} \equiv \left(\frac{\partial^n r_{\alpha_1}}{\partial q_{\beta_1} \partial q_{\gamma_1} \dots} \right). \quad (7)$$

Az alábbi példa,

$$\begin{aligned}
 X_{\alpha_1 \alpha_2} \{\beta \gamma, \delta\} &\equiv X_{\alpha_1 \alpha_2} [\beta \gamma, \delta] + X_{\alpha_1 \alpha_2} [\beta \delta, \gamma] + X_{\alpha_1 \alpha_2} [\gamma \delta, \beta] \\
 &\equiv X_{\alpha_1}^{\beta \gamma} X_{\alpha_2}^{\delta} + X_{\alpha_1}^{\beta \delta} X_{\alpha_2}^{\gamma} + X_{\alpha_1}^{\gamma \delta} X_{\alpha_2}^{\beta},
 \end{aligned} \quad (8)$$

jól mutatja az alkalmazott jelölést. A (4) egyenletek tetszés szerinti rendig történő kiterjesztése viszonylag egyszerű feladat [19, 20].

A permutációs szimmetria és a *brace* jelölésmód közötti szoros kapcsolatot az 4.1. táblázat adatai jól mutatják. Megjegyzendő, hogy a táblázatban megadott tagszám nem minden transzformációs lehetőségnél lép fel, bizonyos esetekben az X struktúráját is meg kell vizsgálni, mielőtt a *brace* jelölésmódot alkalmaznánk. Mindazonáltal az összes, bennünket a továbbiakban érdeklő esetben a táblázatban megadott tagszámok alkalmazhatók.

4.1. táblázat

A *brace* jelölésmód által megadott egyedi index kombinációk száma, $\mathcal{L}$ és az S_n permutációs csoportok kapcsolata^a

G	C	O	$X_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n}$	$\mathcal{L}^b$	G	C	O	$X_{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n}$	$\mathcal{L}^b$
S_2	1^2	1	$\{\beta_1, \beta_2\}$	1		23	20	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4\beta_5\}$	10
S_3	1^3	1	$\{\beta_1, \beta_2, \beta_3\}$	1		5	24	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\beta_5\}$	1
	12	3	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3\}$	3	S_6	1^6	1	$\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6\}$	1
	3	2	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\}$	1		$1^4 2$	15	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6\}$	15
S_4	1^4	1	$\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4\}$	1		$1^3 3$	40	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6\}$	20
	$1^2 2$	6	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3, \beta_4\}$	6		$1^2 4$	90	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4, \beta_5, \beta_6\}$	15
	13	8	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4\}$	4		$1^2 2^2$	45	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3\beta_4, \beta_5, \beta_6\}$	90
	4	6	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\}$	1		123	120	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4\beta_5, \beta_6\}$	60
	2^2	3	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3\beta_4\}$	3		15	144	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\beta_5, \beta_6\}$	6
S_5	1^5	1	$\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5\}$	1		6	120	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4\beta_5\beta_6\}$	1
	$1^3 2$	10	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5\}$	10		24	90	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4, \beta_5\beta_6\}$	15
	$1^2 3$	20	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4, \beta_5\}$	10		2^3	15	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3\beta_4, \beta_5\beta_6\}$	15
	14	30	$\{\beta_1\beta_2\beta_3\beta_4, \beta_5\}$	5		3^2	40	$\{\beta_1\beta_2\beta_3, \beta_4\beta_5\beta_6\}$	20
	12^2	15	$\{\beta_1\beta_2, \beta_3\beta_4, \beta_5\}$	15					

^a G = csoport, C = osztály, és O = rend. ^b Világos, hogy az S_n permutációs csoport egy adott partíciójára $\mathcal{L} = n! / [\prod_{k=1}^{\lambda} (\ell_k!)^{m_k} (m_k!)]$, ahol λ a különböző hosszúságú partíciók száma, ℓ_k a k -adik szegmens hossza, és m_k az azonos hosszúságú szegmensek megjelenésének száma.

Míthogy a PES nem függ a molekula mint egész mozgását – transzlációját és forgását – leíró külső változóktól, a Descartes-koordinátákban felírt gradiens egy egyszerű lineáris transzformációval átváltható belső koordinátákban megadott gradiensekké:

$$V^r = V^i B_i^r, \quad (9)$$

ahol V^r és V^i jelöli a Descartes-, illetve a belső koordináta potenciális energia deriváltakat, az összegzés M -ig, a belső koordináták számáig történik, és B_i^r a jól ismert $\mathbf{B}$ mátrix [21] elemeit jelenti. A magasabb rendű transzformációs egyenleteket a (9) egyenlet differenciálásával származtathatjuk. Például, ahogy a (4) egyenletekből világos, másod- és harmadrendben

$$V^{rs} = V^i B_i^r \{rs\} + V^{ij} B_{ij}^r \{r, s\}, \quad (10a)$$

és

$$V^{rst} = V^i B_i^r \{rst\} + V^{ij} B_{ij}^r \{rs, t\} + V^{ijk} B_{ijk}^r \{r, s, t\}. \quad (10b)$$

Az általános transzformációs egyenletet ennek megfelelően a következő absztrakt alakban lehet felírni:

$$V^{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{K=1}^n \left[\sum_{p_1 p_2 \dots p_K}^M V^{p_1 p_2 \dots p_K} \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{Q}} B_{p_1 p_2 \dots p_K} \left\{ \mathcal{P}_{\mathcal{A}}^{(K,n)}(i_1 i_2 \dots i_n) \right\} \right]. \quad (11)$$

A (11) egyenletben nem alkalmaztuk az Einstein-féle összegzési konvenciót annak érdekében, hogy a változó összegzési határokat világosan fel tudjuk tüntetni. Megjegyzendő, hogy a $\mathcal{P}_{\mathcal{A}}^{(K,n)}$ operátor gyakran előfordul az S_n permutációs csoporttal kapcsolatos műveletek során, és egy n db objektumot tartalmazó listát K szegmensre partícionál. Egy ehhez hasonló, de némileg bonyolultabb képlet írja le [19] az inverz transzformációt, azaz Descartes-erőtereknek belső koordináta erőterekké történő transzformációját.

Anharmonikus erőkerek számításánál gyakran van szükségünk az általánosan **B**-tenzornak nevezett elemekre, melyeket a klasszikus El'yashevich–Wilson-féle **B** mátrix [19] elemeinek magasabb rendbe történő kiterjesztésével származtatunk. A **B** tenzor elemeket tehát a belső koordinátáknak a Descartes-koordináták szerinti magasabb rendű differenciálásával állíthatjuk elő. Az előbbieken ismertetett *brace* technika a deriváltak általános alakjának előállítására is kiválóan alkalmasnak bizonyult [20]. Minthogy a konkrét kifejezések a legtöbb belső koordinátára meglehetősen bonyolultak, így itt csak az R_{ab} kötésnyújtási koordinátára vonatkozó kifejezéseket adjuk meg, ahol a és b a koordinátát definiáló két centrum. Az első- és másodrendű differenciálhányadosok a következőképpen írhatók fel:

$$B_R^{a\alpha} \equiv \frac{\partial R_{ab}}{\partial \alpha_a} = R_{ab}^{-1}(\alpha_a - \alpha_b) = -\frac{\partial R_{ab}}{\partial \alpha_b} = -B_R^{b\alpha}, \quad (1a)$$

és

$$B_R^{a\alpha a\beta} \equiv \frac{\partial^2 R_{ab}}{\partial \alpha_a \partial \alpha_a} = -R_{ab}^{-1}(B_R^{a\alpha} B_R^{a\beta} - \delta_{\alpha\beta}), \quad (1b)$$

ahol $\{\alpha, \beta\} \in \{x, y, z\}$. Az R_{ab}^{-1} tényező, valamint alacsonyabb rendű tenzor elemek szorzatai jelennek meg a magasabb rendű kötésnyújtási derivált kifejezésekben. Az általános formula a következőképpen adható meg másodrendtől kezdődően:

$$B_R^{a\alpha_1 a\alpha_2 \dots a\alpha_n} = -R_{ab}^{-1} \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{Q}} B_{R^{(2)}} \left\{ \mathcal{P}_{\mathcal{A}}^{(2,n)}(a\alpha_1 a\alpha_2 \dots a\alpha_n) \right\}. \quad (2)$$

A (2) kifejezésben az indexek listáját két szegmensre kell felosztani, és ezeket R_{ab} két alacsonyabb rendű **B** tenzor elemén kell alkalmazni, továbbá $\alpha_i \in \{x, y, z\}$. Minthogy az adott rendű **B** tenzor elemekre a translációs invarianciának teljesülnie kell, az összes Descartes-derivált meghatározható az egyetlen centrumra megadott kifejezéssel. A (2) egyenlet szerkezete receptet nyújt magasabb rendű **B**

tenzor elemeknek alacsonyabb rendű elemekből történő – minimális számú aritmetikai műveletet igénylő – számítására.

4.2.1.3. AZ L-TENZOR FORMALIZMUS

Már hosszabb ideje ismert [14] egy egyszerű eljárás, mely a belső koordinátákban definiált erőteret egy lépésben a normálkoordináták terébe transzformálja. A transzformációs koefficienseket szokás **L** tenzor elemeknek nevezni, maguk a transzformációs egyenletek pedig, a *brace* jelölésmód segítségével, a következőképpen írhatók fel:

$$\Phi^{rr} = \lambda_r = f^{ij} L_i^r L_j^r, \text{ nincs összegzés } r \text{ szerint} \quad (1a)$$

$$\Phi^{rst} = f^{ijk} L_{ijk} \{r, s, t\} + f^{ij} \{rs, t\}, \quad (1b)$$

és

$$\begin{aligned} \Phi^{rstu} = & f^{ijkl} L_{ijkl} \{r, s, t, u\} + f^{ijk} L_{ijk} \{rs, t, u\} + \\ & + f^{ij} (L_{ij} \{rs, tu\} + L_{ij} \{rst, u\}). \end{aligned} \quad (1c)$$

A transzformációs formalizmust az alábbi, általános, n -edrendű kifejezésbe foglalhatjuk össze:

$$\Phi^{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{K=2}^n \left[\sum_{p_1 p_2 \dots p_K}^M f^{p_1 p_2 \dots p_K} \sum_{\mathcal{A}=1}^{\mathcal{L}} L_{p_1 p_2 \dots p_K} \left\{ \mathcal{P}^{(K,n)}(i_1 i_2 \dots i_n) \right\} \right]. \quad (2)$$

A (4.2.1.1.11) és a (2) egyenletek természetesen nagyfokú hasonlóságot mutatnak. A két kifejezés közötti fő különbség az, hogy míg a $B_{p_1 p_2 \dots p_K}$ elemeket a geometriai információ alapján analitikusan is ki tudjuk számítani, addig az $L_{p_1 p_2 \dots p_K}$ elemeket, nem tudjuk analitikusan megadni. További különbség az, hogy a (2) egyenletben az összegzés csak $K = 2$ -től indul, hiszen ezen esetben az első deriváltak (erők) nem játszhatnak szerepet.

Az L tenzor elemeinek számítására kényelmesen használható kifejezések állnak rendelkezésünkre [14] az öt általánosan használt belső koordináta típusra. Megjegyzendő, hogy a *brace* jelöléstechnika segítségével ezen kifejezések is általánosíthatók.

IRODALOM

- [1] J. N. MURREL – S. CARTER – S. C. FARANTOS – P. HUXLEY – A. J. C. VARANDAS: *Molecular Potential Energy Surfaces*. Wiley, New York 1984.
- [2] N. E. KLEPEIS – A. L. L. EAST – A. G. CSÁSZÁR – W. D. ALLEN – T. J. LEE – D. W. SCHWENKE: *J. Chem. Phys.* **99**, 3865 (1993).
- [3] P. M. MORSE: *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [4] A. G. CSÁSZÁR: Anharmonic Molecular Force Fields, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. SCHLEYER, N. L. ALLINGER, T. CLARK, J. GASTEIGER, P. KOLLMAN, H. F. SCHAEFER III (szerk.), Wiley, Chichester 1998.
- [5] G. PÖSCHL – E. TELLER: *Z. Physik* **83**, 143 (1933).
- [6] I. L. COOPER: *Chem. Phys.* **121**, 343 (1988) és a cikkben közölt hivatkozások.
- [7] B. L. BLANEY – G. E. EWING: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **27**, 553 (1976).
- [8] (a) Y. P. VARSHNI: *Rev. Mod. Phys.* **29**, 664 (1957); (b) D. STEELE – E. R. LIPPINCOTT – J. T. VANDERSLICE: *Rev. Mod. Phys.* **34**, 239 (1962).
- [9] J. O. HIRSCHFELDER – C. F. CURTISS – R. B. BIRD: *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York 1954.
- [10] A. J. C. VARANDAS – F. B. BROWN – C. A. MEAD – D. G. TRUHLAR – N. C. BLAS: *J. Chem. Phys.* **86**, 6258 (1987).
- [11] (a) J. PLÍVA: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **23**, 777 (1958); (b) J. PLÍVA: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **23**, 1839, 1846 (1958); (c) Z. CIHLA – J. PLÍVA: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **28**, 1232 (1963).
- [12] (a) K. KUCHITSU – L. S. BARTELL: *J. Chem. Phys.* **36**, 2460, 2470 (1962); (b) K. KUCHITSU – Y. MORINO: *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 805, 814 (1965); (c) K. KUCHITSU – Y. MORINO: *Spectrochim. Acta* **22A**, 33 (1966); (d) Y. MORINO – K. KUCHITSU – S. YAMAMOTO: *Spectrochim. Acta* **24A**, 335 (1968).
- [13] (a) M. A. PARISEAU – I. SUZUKI – J. OVEREND: *J. Chem. Phys.* **42**, 2335 (1965); (b) S. G. W. GWINN – S. REICHMAN – J. OVEREND: *Spectrochim. Acta* **26A**, 291 (1970); (c) D. F. SMITH – J. OVEREND: *J. Chem. Phys.* **54**, 3632 (1971).
- [14] A. R. HOY – I. M. MILLS – G. STREY: *Mol. Phys.* **24**, 1265 (1972).
- [15] I. M. MILLS: in *Molecular Spectroscopy: Modern Research*; Eds.: K. N. RAO, C. W. MATHEWS, Academic Press, New York 1972; Vol. I, pp. 115-140.
- [16] I. M. MILLS: in *Specialist Periodical Report. Theoretical Chemistry*; Chemical Society, London 1974; Vol. I, pp. 100-159.

- [17] J. PLÍVA: Proceedings of the Conference on Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Data; Ed.: D. R. LIDE; National Academy of Sciences: Washington, D.C. 1974.
- [18] I. SUZUKI: Appl. Spectrosc. Rev. **9**, 249 (1976).
- [19] W. D. ALLEN - A. G. CSÁSZÁR: J. Chem. Phys. **98**, 2983 (1993).
- [20] W. D. ALLEN - A. G. CSÁSZÁR - V. SZALAY - I. M. MILLS: Mol. Phys. **89**, 1213 (1996).
- [21] E. B. WILSON, Jr. - J. C. DECIUS - P. C. CROSS: Molecular Vibrations. McGraw-Hill, New York 1955.

5. A REZGÉSI SCHRÖDINGER-EGYENLET KÖZELÍTŐ MEGOLDÁSAI

Nemlineáris molekulákra [1] a rezgési-forgási Hamilton-operátor alakja, cm^{-1} egységekben, a következő:

$$H/hc = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r (p_r^2 + q_r^2) + V_{\text{anh}}(q_r) + \sum_{\alpha, \beta} (\hbar^2) \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha)(J_\beta + \pi_\beta) + U_w, \quad (1)$$

ahol a jobb oldali első tag a rezgési kinetikus energia és a rezgési potenciális energia harmonikus részének összege (n darab harmonikus oszcillátor, a dimenziómentes normál koordinátákat q_r , a konjugált momentumokat p_r jelöli), a második tag a potenciális energia anharmonikus része (általában a negyedrendű tagokig bezárólag), a harmadik tag a forgási kinetikus energiát és a rezgési-forgási kölcsönhatásból származó tagokat tartalmazza (J_α és π_α a dimenziómentes forgási, illetve rezgési impulzusmomentumok, míg $\mu_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y$, vagy z) az inverz tehetetlenségi nyomaték mátrix), míg a negyedik, úgynevezett Watson-tag kis, tömegfüggő korrekciós tag az effektív potenciális energia függvényhez. (Lineáris molekulákra a megfelelő kifejezést WATSON [2] adta meg.)

Az elméleti rezgési-forgási spektroszkópiában – a kvantummechanika egyéb területeihez hasonlóan – az analitikusan meg nem oldható problémák kezelésére variációs (bázisfüggvények szerinti kifejtés), vagy perturbációs módszereket alkalmazhatunk. Egyszerűségénél fogva a kvantummechanika minden területén szívesen használjuk az alacsony rendű perturbációszámítást, ez alól nem kivétel a rezgési-forgási spektroszkópia sem. Itt azonban többnyire nem az általában megszokott Rayleigh–Schrödinger, illetve

Brillouin–Wigner perturbációszámításokat [3], hanem az ún. van Vleck-transzformációt [4] – melyet szokás kanonikus transzformációnak is nevezni – alkalmazzuk előszeretettel. Mint rövidesen kiderül, a van Vleck-transzformáció képletei rendkívül hasonlóak a szokásos perturbációszámítás képleteihez. Ízlés kérdése, hogy ki milyen módon számítja ki azon formulákat, melyek a Hamilton-operátor paramétereit – alapvetően a potenciális energia operátor elemeit – a spektroszkópiai módszerekkel mérhető mennyiségeknek feleltetik meg. Fejezetünknek ezen kifejezések előállítása az egyik fő célja.

5.1. A KANONIKUS (VAN VLECK) TRANSZFORMÁCIÓ

Írjuk fel a $\hat{H}$ teljes molekuláris Hamilton-operátort a

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1 \quad (1)$$

alakban, ahol λ egyszerű számítási segédeszköz (perturbációs paraméter), a számítások befejeztével a $\lambda = 1$ helyettesítés szolgáltatja a végeredményt. Tegyük fel, hogy a Hamilton-operátor fenti megosztását úgy végeztük el, hogy H_0 mátrixelemei kizárólag diagonális blokkokban helyezkednek el, míg H_1 mátrixelemei ezen diagonális blokkokon kívül is elhelyezkedhetnek. A van Vleck-transzformáció alapgondolata a következő: alkalmazzunk egy olyan unitér transzformációt, mely λ szerint első rendben eltünteti H_1 azon mátrixelemeit, melyek a diagonális blokkokon *kívül* helyezkednek el, ugyanakkor λ szerint első rendben megőrzi H_1 azon mátrixelemeit, melyek a diagonális blokkokon *belül* helyezkednek el. Ekkor H_1 azon mátrixelemei, melyek a diagonális blokkokon kívül vannak, λ -ban másodrendűekké válnak, és az energiához csak λ szerinti negyedik rendben járulnak hozzá. Azaz λ szerinti harmadik rendig bezárólag a transzformált H mátrix, melyet jelöljünk $\tilde{H}$ -val, csak olyan diagonális blokkokat tartalmaz, mint amilyeneket H_0 is tartalmazott. Ha kíváncsi, $\tilde{H}$ -t is alávethetjük egy újabb van

Vleck-transzformációnak, és az eljárást a Hamilton-mátrix megkívánt Szerkezetének eléréséig folytathatjuk.

Most nézzük, hogyan írhatjuk fel formálisan a megkívánt unitér transzformációt. Bármely $\mathbf{T}$ unitér transzformáció felírható exponenciális alakban,

$$\mathbf{T} = \exp(i\lambda\mathbf{S}), \quad (2)$$

ahol $\mathbf{S}$ egy még ismeretlen önadjungált mátrix. $\mathbf{T}$ -nek λ szerinti sorba fejtecséskor azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{T} = \mathbf{E} + i\lambda\mathbf{S} - \lambda^2\mathbf{S}^2/2! - i\lambda^3\mathbf{S}^3/3! + \dots, \quad (3)$$

ahol $\mathbf{E}$ az egységmátrix. Ekkor az eredeti $\mathbf{H}$ -ból unitér transzformációval származtatott mátrix a következő alakba írható:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}} &= \mathbf{T}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{T} = \\ &= [\mathbf{E} - i\lambda\mathbf{S} - \lambda^2\mathbf{S}^2/2 + \dots][\mathbf{H}_0 + \lambda\mathbf{H}_1][\mathbf{E} + i\lambda\mathbf{S} - \lambda^2\mathbf{S}^2/2 - \dots] = \\ &= \tilde{\mathbf{H}}^{(0)} + \lambda\tilde{\mathbf{H}}^{(1)} + \lambda^2\tilde{\mathbf{H}}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Összegyűjtve a λ azonos hatványait tartalmazó tagokat, a transzformált $\mathbf{H}$ mátrix első tagjaira a következő kifejezéseket nyerjük:

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(0)} = \mathbf{H}_0 \quad (5a)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(1)} = \mathbf{H}_1 + i(\mathbf{H}_0\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{H}_0) \quad (5b)$$

$$\tilde{\mathbf{H}}^{(2)} = \mathbf{S}\mathbf{H}_0\mathbf{S} + i(\mathbf{H}_1\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{H}_1) - \frac{1}{2}(\mathbf{H}_0\mathbf{S}^2 + \mathbf{S}^2\mathbf{H}_0) \quad (5c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{H}}^{(3)} &= \mathbf{S}\mathbf{H}_1\mathbf{S} - \frac{1}{2}(\mathbf{H}_1\mathbf{S}^2 + \mathbf{S}^2\mathbf{H}_1) + \frac{1}{2}i(\mathbf{S}\mathbf{H}_0\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}^2\mathbf{H}_0\mathbf{S}) - \\ &- \frac{1}{6}i(\mathbf{H}_0\mathbf{S}^3 - \mathbf{S}^3\mathbf{H}_0). \end{aligned} \quad (5d)$$

Jelöljük a bennünket érdeklő ($\mathbf{H}_0$ -beli) blokkokat a j, k, l stb. indexekkel, míg az ezen kívül eső blokkokat α, β, γ stb. indexekkel. A megadott definíciónak megfelelően a van Vleck-transzformációnak egyszerre két követelményt is ki kell elégítenie. Az első követelmény az, hogy $\langle j|\tilde{\mathbf{H}}^{(1)}|k\rangle$ legyen egyenlő $\langle j|\mathbf{H}_1|k\rangle$ -val:

$$0 = \langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(1)} | k \rangle - \langle j | \mathbf{H}_1 | k \rangle = \langle j | i(\mathbf{H}_0 \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{H}_0) | k \rangle = \\ = i(E_j - E_k) \langle j | \mathbf{S} | k \rangle. \quad (6)$$

Ezt az egyenlőséget általános esetben úgy tudjuk teljesíteni, ha az unitér transzformációra tett választásunk kielégíti a

$$\langle j | \mathbf{S} | k \rangle = 0 \quad (7)$$

egyenletet. Második feltételünk az, hogy $\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(1)} | \alpha \rangle$ eltűnjön:

$$0 = \langle j | \mathbf{H}_1 | \alpha \rangle + i \langle j | \mathbf{H}_0 \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{H}_0 | \alpha \rangle = \langle j | \mathbf{H}_1 | \alpha \rangle + i(E_j - E_\alpha) \langle j | \mathbf{S} | \alpha \rangle, \quad (8)$$

amit általában úgy tudunk kielégíteni, ha megköveteljük, hogy

$$\langle j | \mathbf{S} | \alpha \rangle = \frac{i \langle j | \mathbf{H}_1 | \alpha \rangle}{E_j - E_\alpha} \quad (9)$$

legyen.

A (7) és (9) egyenletek definiálják számunkra, hogy milyennek kell azon $\mathbf{S}$ -nek lennie, mely a megfelelő unitér transzformációt adja. Ezen összefüggéseket a (4) kifejezésbe behelyettesítve megkaphatjuk a transzformált Hamilton-mátrix elemeit a kívánatos blokkokon belül:

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(0)} | k \rangle = \langle j | \mathbf{H}_0 | k \rangle = E_j \delta_{jk}, \quad (10a)$$

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(1)} | k \rangle = \langle j | \mathbf{H}_1 | k \rangle, \quad (10b)$$

valamint

$$\langle j | \tilde{\mathbf{H}}^{(2)} | k \rangle = \sum_{\alpha \neq j, k} \frac{\left[\frac{1}{2}(E_j + E_k) - E_\alpha \right] \langle j | \mathbf{H}_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{H}_1 | k \rangle}{(E_j - E_\alpha)(E_k - E_\alpha)}, \quad (10c)$$

A legtöbb gyakorlati alkalmazás esetén elegendő, ha csupán a másodrendű korrekció formuláit alkalmazzuk. Megjegyzendő

ugyanakkor, hogy nagyon fontos további egyszerűsítés érhető el, ha a kölcsönható blokkok közötti energiaszeperáció lényegesen nagyobb, mint az azonos blokkon belüli energiaszint-különbségek. Ekkor azt mondhatjuk, hogy az adott blokkon belüli szintek kvázidegeneráltak a blokkok közötti szeperációhoz képest. Ebben az esetben a $H_{jk}^{(2)} = \langle j | \tilde{H}^{(2)} | k \rangle$ korrekciós mátrix nagyon jó közelítéssel az alábbi alakba írható:

$$\tilde{H}_{jk}^{(2)} = \sum_{\alpha} \frac{\langle j | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | k \rangle}{E_{VJ} - E_{V'J}}, \quad (11)$$

ahol az $E_{VJ} - E_{V'J}$ tag a két rezgési blokk (V és V') közötti energiakülönbség, míg J a forgási kvantumszámra utal. Az így kapott (11) kifejezés kísérteties hasonlóságot mutat a Rayleigh-Schrödinger-féle másodrendű perturbációszámítások alkalmazása során megszokott képletekkel. Az így számolt korrekciós tag általában faktorizálható a kvantumszámoktól függő, illetve azoktól nem függő tagokra. A kvantumszámtól nem függő „konstans” tagokat (ezeket molekulaállandóknak szokás nevezni) spektroszkópiai mérési eredményekhez való paraméteres illesztésből, illetve kvantumkémiai számításokból lehet meghatározni. Mindez azzal a fontos következménnyel jár, hogy a van Vleck-transzformáció segítségével komplikált molekuláris kölcsönhatásokat tudunk leírni oly módon, hogy azokat kis számú, fenomenológikus molekulaállandókká redukáljuk.

5.2. MÁSODRENDŰ REZGÉSI PERTURBÁCIÓ SZÁMÍTÁS (VPT2)

Ha a molekulacentrált koordinátatengelyeket mint az egyensúlyi magkonfigurációhoz tartozó főtengetyeket választjuk, úgy az alábbi sorfejtést írhatjuk fel az (5.1) egyenletben definiált tehetetlenségi nyomaték tenzorára:

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(e)} + \sum_r \mu_{\alpha\beta}^{(r)} q_r + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} q_r q_s + \dots, \quad (1)$$

ahol

$$\mu_{\alpha\beta}^{(e)} = (1/I_\alpha) \delta_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(r)} = (\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial q_r) = -a_r^{(\alpha\beta)} / \gamma_r^{1/2} I_\alpha I_\beta, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta}^{(r,s)} &= (\partial^2 \mu_{\alpha\beta} / \partial q_r \partial q_s) = \\ &= \sum_\xi 3(a_r^{(\alpha\xi)} a_s^{(\beta\xi)} + a_r^{(\alpha\xi)} a_s^{(\beta\xi)}) / 4\gamma_r^{1/2} \gamma_s^{1/2} I_\alpha I_\beta I_\xi, \end{aligned} \quad (4)$$

és $I_\alpha = I_{\alpha\alpha}^{(e)}$ az α főtengely szerinti egyensúlyi tehetetlenségi nyomaték, valamint $a_r^{(\alpha\beta)} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial q_r)$, a tehetetlenségi nyomaték tenzor elemeinek normálkoordináták szerinti deriváltja. A $\gamma_r = 2\pi c \omega_r / \hbar$ skálafaktort már megismertük a normálkoordináták tárgyalásakor, míg

$$\pi_\alpha = \sum_{r,s} \xi_{r,s}^{(\alpha)} q_r q_s (\omega_s / \omega_r)^{1/2}, \quad (5)$$

ahol $\xi_{r,s}^{(\alpha)}$ az ún. Coriolis-kölcsönhatási állandók. WATSON [1] mutatta meg, hogy az ugyancsak az (5.1) egyenletben definiált U_W korrekciós tagot az alábbi módon adhatjuk meg:

$$U_W = -(\hbar^2/8)(\mu_{xx} + \mu_{yy} + \mu_{zz}), \quad (6)$$

ami ismételten sorbafejthető a $\mu_{\alpha\beta}$ -ra megismert összefüggés segítségével. Ezt a tagot szokás elhanyagolni kicsiny volta miatt.

A sorfejtési egyenleteknek az (5.1) egyenletbe történő helyettesítésével előállított Hamilton-operátor tehát a q_r dimenziómentes normálkoordináták, a p_r konjugált momentumok, valamint a teljes impulzusmomentum J_α komponenseinek sorával írható fel. Ezt a Hamilton-operátort a (harmonikus oszcillátor) $\times$ (merev rotátor) bá-

ziszfüggvények segítségével egy egyszerűen felépíthető mátrixszal reprezentálhatjuk, majd az energiaszinteket és a hullámfüggvényeket ezen mátrix diagonalizálásával határozhatjuk meg. Ez a mátrix végtelen dimenziójú, míg a gyakorlatban csak véges bázissal dolgozhatunk. A fenti módszert néhányan megpróbálták követni [5], általában azonban nem ez tűnik a leghatékonyabb eljárásnak.

A szokásos megközelítési módszer az, hogy a kölcsönhatási mátrixelemeket perturbációs számítás segítségével adott rendig diagonális blokkokba olvasztjuk be, és így minden rezgési állapotra külön effektív forgási Hamilton-operátort kapunk. Ez az effektív Hamilton-operátor nagyfokú hasonlóságot mutat azon empirikus formulákkal, melyeket hagyományosan alkalmazni szoktak a rezgési-forgási színképek interpretálására.

A perturbációs számítás úgy is leírható, mint egy kontakt transzformáció. Az eredeti Hamilton-operátort egy új effektív Hamilton-operátorra transzformáljuk, melynek sajátértékei azonosak – valamely jól meghatározott rendig – az eredeti sajátértékekkel, míg a sajátfüggvények csak közelítőek. A rezgési-forgási Hamilton-operátor kontakt transzformációját először NIELSEN és munkatársai [6, 7] vizsgálták részletekbe menően.

A perturbációs analízis eredményét úgy is felfoghatjuk, mint a spektroszkópiai állandókra vonatkozó képletek sorozatát. A lényeg, hogy a transzformált vagy effektív energiaoperátor koefficiensei az eredeti Hamilton-operátorban megjelenő paraméterek – ω , frekvenciák, ϕ anharmonikus erőállandók stb. – függvényei. Ezen egyenletek száma túl nagy és alakjuk túl bonyolult ahhoz, hogy itt azokat részletesen leírjuk. Továbbá, nagy számú összefoglaló jellegű közleményben kerültek már közlésre [8–15], legutóbb éppen az anharmonikus (negyedrendű) erőkterek kvantumkéimiai módszerekkel történő számítása kapcsán [8, 9].

A rezgési-forgási csatolási állandókra, α_r^B , illetve az anharmonicitási állandókra, x_{rs} , vonatkozó kifejezéseket érdemes kiemelni. Aszimmetrikus pörgettyűkre az összefüggések a következők:

$$-\alpha_r^B = \frac{2B_e^2}{\omega_r} \left[\sum_{\xi} \frac{3(a_r^{(b\xi)})^2}{4I_{\xi}} + \sum_s (\xi_{r,s}^{(b)})^2 \frac{3\omega_r^2 + \omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \phi^{rrs} a_s^{(bb)} \frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}} \right] \quad (7)$$

és

$$x_{rs} = \frac{1}{4} \phi^{rrss} - \frac{1}{4} \sum_t \phi^{rrt} \phi^{sst} / \omega_t - \frac{1}{2} \sum_t (\phi^{rst})^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2) / \Delta_{rst} + \left[A(\xi_{r,s}^{(a)})^2 + B(\xi_{r,s}^{(b)})^2 + C(\xi_{r,s}^{(c)})^2 \right] \times [(\omega_r / \omega_s) + (\omega_s / \omega_r)], \quad (8)$$

ahol

$$\Delta_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t)(\omega_s - \omega_r - \omega_t)(\omega_t - \omega_r - \omega_s). \quad (9)$$

Lineáris molekulák esetén a másodrendű perturbációs számítás a következő kifejezéseket eredményezi:

$$-\alpha_s = \frac{2B_e^2}{\omega_{sr}} \left[\frac{3a_s^2}{4I_e} + \sum_t \zeta_{st}^2 \frac{3\omega_s^2 + \omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_{s'} \phi^{sss'} a_{s'} \frac{\omega_s}{\omega_{s'}^{3/2}} \right] \quad (10a)$$

és

$$-\alpha_t = \frac{2B_e^2}{\omega_t} \left[\frac{1}{2} \sum_s \zeta_{st}^2 \frac{3\omega_t^2 + \omega_s^2}{\omega_t^2 - \omega_s^2} + \pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \phi^{stt} a_s \frac{\omega_t}{\omega_s^{3/2}} \right], \quad (10b)$$

valamint az anharmonicitási állandók diagonális tagjaira

$$x_{ss} = \frac{1}{16} \phi^{ssss} - \frac{1}{16} \sum_{s'} \phi^{ss s'} \frac{8\omega_s^2 - 3\omega_{s'}^2}{\omega_s (4\omega_s^2 - \omega_{s'}^2)}, \quad (11a)$$

$$x_{tt} = \frac{1}{16} \phi^{tttt} - \frac{1}{16} \sum_s (\phi^{stt})^2 \frac{8\omega_t^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s (4\omega_t^2 - \omega_s^2)}, \quad (11b)$$

ahol az s , illetve s' indexek a nem-degenerált, míg a t index a degenerált normál rezgéseket jelöli.

A rezgési-forgási csatolási állandóra megadott kifejezést a két-atomos molekulákra vonatkozó

$$-\alpha^B = \frac{2B_e^2}{\omega} [3 + \phi_3 / (2B_e\omega)], \quad (10)$$

képlettel, az anharmonicitási állandókra vonatkozót a

$$-x = \phi_4 / 16 - 5\phi_3^2 / 48\omega \quad (11)$$

képlettel érdemes összevetni. A kifejezések hasonlósága nyilvánvaló. Az is látszik, hogy az α_r -ekre vonatkozó három tag közül kettő a harmonikus erőteréből számítható, továbbá a „valódi” anharmonicitási tag csak a diagonális és a szemidiagonális (ϕ^{ij}) köbös erőállandóktól függ.

5.3. PERTURBÁCIÓ-REZONANCIA SZÁMÍTÁS

Gerjesztett rezgési szintek számítására a gyakran fellépő rezonanciák miatt az egyszerű másodrendű rezgési perturbációszámítási (VPT2) módszer általában kevésbé alkalmazható. Az ily módon különösen fontos szerephez jutó rezonancia kölcsönhatások két alapvető típusát szokás megkülönböztetni: a harmadrendű (köbös), illetve a negyedrendű (kvartikus) rezonanciákat. A köbös rezonanciát gyakran Fermi-rezonanciának [16] is nevezik. A negyedrendű (kvartikus) rezonanciák egyik fontos típusa az ún. Darling-Dennison-rezonancia [17].

A rezonancia kölcsönhatásokat természetesen figyelembe kell venni a rezgési színeképek számításakor. Ez általában annyit jelent, hogy a rezonancia tagokat el kell hanyagolni a VPT2 számítás alapján molekulaállandókat megadó kifejezések alkalmazása során.

A VPT2 közelítésben számolt Hamilton-mátrix diagonális. A perturbációs és variációs színekép számítási módszer előnyeit bizonyos értelemben egyesítő rezgési energiaszint számítási eljárás, az ún. perturbáció-rezonancia (PERES) modell [18] lényege az, hogy a Hamilton-mátrix diagonális elemeit továbbra is a szokásos VPT2

közelítés keretein belül számítjuk, míg a rezonancia kölcsönhatásoknak megfelelő diagonálison kívüli mátrixelemeket nem hanyagoljuk el, hanem a harmonikusan csatolt anharmonikus oszcillátorok modellje segítségével számítjuk. A javasolt modell további fontos részlete az ún. polyad pszeudokvantumszám (P) bevezetése, melyet például a víz esetére az alábbiak szerint definiálhatunk:

$$P = 2 n_1 + n_2 + 2 n_3, \quad (1)$$

ahol n_1 , n_2 és n_3 a szimmetrikus nyújtási, a hajlítási, illetve az aszimmetrikus nyújtási mozgásra vonatkozó kvantumszámok. A rezonancia kölcsönhatásokat mindig csak egy adott polyad kvantumszámnak megfelelő blokkon belül vesszük figyelembe, a blokkok közötti kölcsönhatásokat elhanyagoljuk.

IRODALOM

- [1] J. K. G. WATSON: Mol. Phys. **15**, 479 (1968).
- [2] J. K. G. WATSON: Mol. Phys. **19**, 465 (1970).
- [3] E. C. KEMBLE: Fundamental Principles of Quantum Mechanics. McGraw-Hill, New York 1937.
- [4] J. H. VAN VLECK: Phys. Rev. **33**, 467 (1929).
- [5] A. FOORD – D. H. WHIFFEN: Mol. Phys. **26**, 959 (1973).
- [6] H. H. NIELSEN: Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
- [7] G. AMAT – H. H. NIELSEN – G. TARRAGO: Rotation Vibration of Polyatomic Molecules. Dekker, New York 1971.
- [8] W. D. ALLEN – Y. YAMAGUCHI – A. G. CSÁSZÁR – D. A. CLABO, Jr. – R. B. REMINGTON – H. F. SCHAEFER III: Chem. Phys. **145**, 427 (1990).
- [9] D. A. CLABO, Jr. – W. D. ALLEN – R. B. REMINGTON – Y. YAMAGUCHI – H. F. SCHAEFER III: Chem. Phys. **123**, 187 (1988).
- [10] D. PAPOUSEK – M. R. ALIEV: Molecular Vibrational-Rotational Spectra. Elsevier, Amsterdam 1982.
- [11] H. H. NIELSEN: Phys. Rev. **60**, 794 (1941).
- [12] H. H. NIELSEN: Phys. Rev. **68**, 181 (1945).
- [13] J. K. G. WATSON, in: Vibrational Spectra and Structure, ed. J. R. DURIG, Vol. 6, Elsevier, Amsterdam 1977, pp. 1-89.
- [14] M. R. ALIEV – J. K. G. WATSON: J. Mol. Spectry. **61**, 29 (1976).
- [15] G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand-Reinhold, New York 1945.
- [16] E. FERMI: Z. Phys. **71**, 250 (1931).
- [17] B. T. DARLING – D. M. DENNISON: Phys. Rev. **57**, 128 (1940).
- [18] A. G. CSÁSZÁR – I. M. MILLS: Spectrochim. Acta **53A**, 1101 (1997).

6. A REZGÉSI SCHRÖDINGER-EGYENLET EGZAKT MEGOLDÁSI MÓDSZEREI

Az időtől független rezgési Schrödinger-egyenlet kivételes esetektől eltekintve jelenlegi tudásunk alapján nem oldható meg analitikusan, megoldására numerikus módszereket kell alkalmaznunk. A megoldások egyik jelentős csoportja a sajátérték feladat lineáris algebrai egyenletekké történő átalakításán alapul (lásd 6.1. fejezet). A megoldási módszerek egy másik nagy csoportja statisztikus módszereket alkalmaz (lásd 6.2. fejezet).

Bármilyen módszert is alkalmazunk, az egyik leglényegesebb kérdés az elvégzendő számítások komplexitása, azaz, hogy mennyi számítógépidő szükséges a vizsgált molekula adott energiatartományba eső adott számú rezgési szintjének adott pontosságú kiszámítására. A számítások komplexitását az elvégzendő számítási alapműveletek számának nagyságrendjével, az $O(f(M))$ kifejezéssel jellemezzük, ahol M jelöli a felhasznált bázisfüggvények és/vagy kvadratúrapontok vagy a molekulát felépítő atomok számát.

A kutatások olyan módszerek kifejlesztésére irányulnak, melyek komplexitása M növekedésével a lehető legkisebb mértékben nő. A ma ismert leghatékonyabb módszerek komplexitása $O(M)$, illetve $O(M \log_2 M)$.

6.1. A VARIÁCIÓS MÓDSZER

A Schrödinger-egyenletet variációs alakban is megadhatjuk. Bármilyen Ψ függvény, amely a peremfeltételeknek megfelel, más szóval eleme a négyzetesen integrálható függvények L^2 terének, és amelyre az energia funkcionál $E[\Psi]$

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_V | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int ds \Psi^* [\hat{H}_V \Psi]}{\int ds \Psi^* \Psi} \quad \text{és} \quad ds = ds_1 ds_2 \dots ds_{3N-6}, \quad (1)$$

stacionárius, az a Schrödinger-egyenletnek az $E[\Psi]$ sajátértékhez tartozó sajátfüggvénye. Az L^2 tér függvényei kifejezhetők úgynevezett bázisfüggvények lineáris kombinációjaként:

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n, \quad (2)$$

ahol $c_n = \langle \phi_n | \Psi \rangle$, $\sum_n |c_n|^2 = \langle \Psi | \Psi \rangle$, és a bázisfüggvények a peremfeltételeken túl kielégítik az ortogonalitási

$$\delta_{nm} = \langle \phi_n | \phi_m \rangle = \int ds \phi_n^* \phi_m \quad (3)$$

és teljességi

$$\delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}') = \sum_n \phi_n(\mathbf{s}) \phi_n^*(\mathbf{s}') \quad (4)$$

összefüggéseket.¹ Ennek megfelelően az L^2 függvénytérbeni variációs problémát egy vele ekvivalens l_{∞}^2 vektortérbeli variációs feladattá alakíthatjuk. A variációs funkcionál

$$E[\mathbf{c}] = \frac{\mathbf{c}^+ \mathbf{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^+ \mathbf{c}}, \quad (5)$$

ahol $\mathbf{c}$ a $c_1, c_2, \dots$ együtthatókból képzett oszlopvektor. A rezgési Hamilton-operátor mátrixának ($\mathbf{H}$) elemeit a

$$H_{nm} = \langle \phi_n | \hat{H}_V | \phi_m \rangle = \int ds \phi_n^* \hat{H}_V \phi_m, \quad m, n = 1, 2, \dots \quad (6)$$

¹ Mivel a peremfeltételeket a bázisfüggvények szuperpozíciójával előállított függvényeknek és nem maguknak a bázisfüggvényeknek kell teljesíteniük, olyan bázisfüggvényeket is választhatunk, amelyek nem elégítik ki a peremfeltételeket [1].

kifejezés szerint számítjuk ki. Bármilyen $\mathbf{c}$ vektor, amellyel az $E[\mathbf{c}]$ funkcionál stacionárius, a $\mathbf{H}$ Hamilton-mátrix $E[\mathbf{c}]$ sajátértékének megfelelő sajátvektor, azaz

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E[\mathbf{c}]\mathbf{c}. \quad (7)$$

A Schrödinger-egyenlet diszkrét spektrumának legkisebb sajátértékét és a megfelelő sajátfüggvényt megkaphatjuk egy algebrai feladat, a $\mathbf{H}$ Hamilton-mátrix legkisebb sajátértékének és sajátvektorának meghatározásával és a (2) összefüggés felhasználásával.

Tényleges numerikus számításokban általában nem tudunk végtelen dimenziós mátrixokkal dolgozni. Az L^2 tér függvényeit ezért véges számú bázisfüggvény szuperpozíciójával

$$\Psi = \sum_{n=1}^N u_n \phi_n \quad (8)$$

közelítjük, és az L^2 függvénytérbeli variációs feladatot az l_N^2 véges dimenziós vektortérbeli variációs feladattá alakítjuk. A variációs funkcionál

$$E[\mathbf{u}] = \frac{\mathbf{u}^+ \mathbf{H} \mathbf{u}}{\mathbf{u}^+ \mathbf{u}}, \quad (9)$$

ahol $\mathbf{u}$ az $u_1, \dots, u_N$ elemekből képzett oszlopvektor. Bármilyen $\mathbf{u}$ vektor, amelyre az $E[\mathbf{u}]$ funkcionál stacionárius, a $\mathbf{H}$ Hamilton-mátrix $E[\mathbf{u}]$ sajátértékű sajátvektora. Fennáll továbbá az

$$E[\mathbf{u}] \geq E[\mathbf{c}], \quad (10)$$

és a

$$E[\mathbf{v}] \geq E[\mathbf{u}] \quad (11)$$

egyenlőtlenség, ha $\mathbf{c}, \mathbf{v}$, és $\mathbf{u}$ rendre a variációs feladat $l_\infty^2, l_{M \leq N}^2$, és l_N^2 vektortérbeli megoldásai.

Ha az alapállapot hullámfüggvényét, Ψ -t, már meghatároztuk, akkor az

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H}_v | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (12)$$

funkcionállal jellemzett variációs feladat

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = 0 \quad (13)$$

feltétel melletti megoldása, ha ilyen létezik, az első gerjesztett energiaszint energiáját és a megfelelő sajátfüggvényt adja. Belátható, hogy az ezzel ekvivalens, illetve a közelítőleg ekvivalens vektortérbeli variációs feladatok megoldásai egyszerűen a megfelelő Hamilton-mátrixok második legkisebb sajátértékével és sajátvektorával egyeznek meg. A (10–11) egyenlőtlenségek ebben az esetben is érvényben maradnak. A variációs elv kiterjesztése a magasabb fekvő energiaszintekre most már nyilvánvaló.

A rezgési Hamilton-operátor diszkrét sajátértégeit és sajátfüggvényeit tehát kiszámíthatjuk a Hamilton-operátor alkalmas bázisban képzett véges dimenziós mátrixának diagonalizálásával. A bázis méretének növelésével a számított sajátértékek felülről közelítik az egzakt sajátértékeket, feltéve, hogy a Hamilton-mátrix valamennyi mátrixelemét pontosan számítjuk ki [2].

A variációs módszer alkalmazása egy többatomos molekula adott számú, adott energiatartományba eső rezgési nívójának és hullámfüggvényeinek kiszámítására elvben minden további probléma nélkül megvalósítható. Ahhoz, hogy a variációs módszer a gyakorlatban is alkalmazhatóvá váljék, el kell végeznünk legalább az alábbi négy probléma elemzését:

- i) Milyen rezgési koordinátákat válasszunk?
- ii) Milyen bázisfüggvényeket válasszunk?
- iii) Hogyan számítsuk ki a Hamilton-operátor mátrixelemeit?
- iv) Hogyan diagonalizáljuk a Hamilton-mátrixot?

A 2. fejezetben már részletesen ismertettük a leggyakrabban alkalmazott koordináta-rendszereket. Ennek megfelelően az *i*) kérdést a továbbiakban nem vizsgáljuk.

6.1.1. BÁZISFÜGGVÉNYEK

A számítások első lépésében bázisfüggvényekként olyan függvényeket választunk, melyek analitikus megoldásai az eredeti Hamilton-operátor különböző közelítéseivel előállítható Hamilton-operátornak. Ezek a primitív bázisfüggvények a degenerált rezgésekre használt bázisfüggvények kivételével egyváltozós függvények, illetve ilyen függvények direkt szorzatai. A különböző molekularezgési típusokra különböző bázisfüggvényeket célszerű alkalmazni. A primitív bázisfüggvények általában egy súlyfüggvény és egy polinom szorzataként írhatók fel. A kötésnyújtási rezgésekre használhatjuk például a Hermite-függvényeket ($\exp(-x^2)H_n(x)$, ahol $H_n(x)$ az n -edik Hermite-polinom), de használhatjuk az általánosított Laguerre-függvényeket is ($\exp(-x/2)x^\gamma L_n^{2\gamma}(x)$, $\gamma > -1/2$, ahol $L_n^{2\gamma}(x)$ az n -edik általánosított Laguerre-polinom), míg a Jacobi-függvények ($\sqrt{(1-x)^\alpha/(1+x)^\beta} P_n^{\alpha,\beta}(x)$, $\alpha, \beta > -1$, ahol $P_n^{\alpha,\beta}(x)$ az n -edik Jacobi-polinom) jól megfelelnek a kötésszög deformációs rezgések leírására. A torziós mozgásokra a Fourier-bázis $\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(nx), \right.$

$\left. \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(nx), n = 1, 2, \dots \right)$ a legalkalmasabb. Igen hasznos

bázisnak számít az elosztott valós, illetve komplex Gauss-függvény bázis, mely a konfigurációs tér, illetve a fázistér különböző pontjaiban centrált különböző félértékszélességű Gauss-függvényekből áll.

Gyakran előfordul, hogy a választott bázisfüggvények értelmezési tartománya különbözik a belső koordináták által lefedett tartománytól. Ilyenkor a két tartományt a bázisfüggvények füg-

getlen változójának skálázásával fedésbe kell hozni. A kinetikus energia operátor egyes tagjai a konfigurációs tér bizonyos pontjaiban végtelen nagy értéket vehetnek fel. Ezek a szinguláris tagok nem okoznak nehézséget, amennyiben a keresett állapotfüggvény amplitúdója a szingularitás tartományában zérus, vagy elhanyagolhatóan kicsiny. Ellenkező esetben a bázisfüggvényeket úgy kell megválasztanunk, hogy a Hamilton-mátrix elemeit definiáló integrálok integrandusai ne legyenek szingulárisak.

Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban egyváltozós primitív bázisfüggvényekkel dolgozunk.

Ha az N -atomos molekula valamennyi, $3N-6(5)$ rezgési mozgására már kiválasztottuk a

$$\{\chi_{n_\alpha}(s_\alpha)\}_{n_\alpha=0}^{N_\alpha-1}, \quad \alpha=1, 2, \dots, 3N-6 \quad (1)$$

primitív bázisfüggvényeket, akkor ezek direktszorzatát képezve, valamint az

$$(n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) \rightarrow n; \quad n=1, 2, \dots, N = N_1 N_2 \dots N_{3N-6} \quad (2)$$

leképezés megadásával a molekula rezgési hullámfüggvényét a (6.1.8) sorfejtéssel közelíthetjük, ahol

$$\phi_n(s) = \chi_{n_1}(s_1) \chi_{n_2}(s_2) \dots \chi_{n_{3N-6}}(s_{3N-6}). \quad (3)$$

A Hamilton-operátor csak olyan függvényeket kombinál, amelyek a molekula szimmetria csoport (MS csoport [3]) azonos irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódnak:

$$\hat{H}_v \phi_n^\Gamma(s) = \sum_{m=1}^{N_\Gamma} H_{mn}^\Gamma \phi_m^\Gamma(s), \quad (4)$$

ahol $\phi_n^\Gamma(s)$ a $\{\phi_n\}$ bázisból a molekula MS csoportja szerinti szimmetrizálással kapott, az MS csoport Γ irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódó bázisfüggvényeket jelöli. Szimmetrizált bázisban a Hamilton-mátrix blokkdiagonális, a különböző blokkok egymástól függetlenül, külön-külön diagonalizálhatók. A $\{\phi_n^\Gamma\}$

bázis, és így a Hamilton-mátrix mérete rohamosan nő a molekula rezgési szabadsági fokai számának és a primitív bázisfüggvények számának növelésével. Azért, hogy a sajátérték feladat számítástechnikailag kezelhető maradjon, el kell döntenünk, melyek azok a $\{\phi_n^\Gamma, n=1,2,\dots, M_\Gamma \leq N_\Gamma; N = \sum_\Gamma N_\Gamma\}$ bázisfüggvények (a redukált

bázis vagy aktív tér), amelyekre a kívánt rezgési nívók számításánál ténylegesen szükség lehet.

Mivel a következő fejezetek eljárásai és egyenletei valamennyi irreducibilis ábrázolásra egyformán alkalmazhatók, a továbbiakban nem teszünk különbséget a szimmetrizált és nem szimmetrizált bázisok között, valamint az egyenletekből elhagyunk minden, az irreducibilis ábrázolásokra utaló indexet.

A redukált bázist különböző feltételek segítségével választhatjuk. Célszerű, ha a $\{\phi_n\}$ függvényeket energia tartalmuk szerint rendezzük [4,5], azaz úgy számozzuk őket, hogy

$$\text{ha } \langle \phi_n | \hat{H}_V | \phi_n \rangle < \langle \phi_m | \hat{H}_V | \phi_m \rangle, \text{ akkor } n < m, \quad (5)$$

Végül elhagyunk minden olyan függvényt, melyre az energiaoperátor várható értéke egy adott $E_{\max}$ energiánál nagyobb. Bonyolultabb, de hatékony módszer az aktív tér kiválasztására a hullám operátor rendező algoritmus [6].

Lényegesen egyszerűsíthető a redukált bázis kiválasztása, ha a $\{\phi_n\}$ bázisfüggvények lineárkombinációival képzett úgynevezett DVR (diszkrét változós reprezentáció) [7,8] vagy GDVR (általánosított DVR) [9] bázisfüggvényeket, $\{\phi_i\}$, alkalmazunk. Az ilyen bázisfüggvények indexei nemcsak e bázisfüggvényekre, hanem a konfigurációs térnek a (G)DVR bázis képzésekor felhasznált pontjaira is utalnak. Az általánosított DVR függvényeket a

$$\phi_i = \sum_{n=1}^N \phi_n(s) (\mathbf{F}\mathbf{U})_{ni} \quad (6)$$

$$(\mathbf{F})_{ni} = F_{ni} = w_i^{1/2} \phi_n^*(s_i), \quad \Delta = \mathbf{F}^* \mathbf{F}, \quad \Delta \mathbf{U} = \mathbf{U} \Delta, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

egyenletek szerint képezzük, ahol az s_i -k a konfigurációs tér különböző, de különben tetszőlegesen választott pontjai, míg a w_i -k tetszőleges kvadrátúra súlyok. DVR függvények esetében az s_i -k és a w_j -k a ϕ_n bázisnak megfelelő Gauss-kvadrátúra pontok és súlyok. Gauss-kvadrátúra, és így DVR függvények is, csak ortogonális polinom bázisok, illetve ilyen bázisok direkt szorzatai esetében adhatók meg. DVR bázisokban a potenciális energia operátor mátrixa a

$$(\mathbf{V})_{ij} = \delta_{ij} V(s_j) \quad (8)$$

diagonális mátrixal helyettesíthető. A megfelelő transzformációk elvégzése után a potenciális energia operátor mátrixa GDVR bázisok alkalmazásakor is a diagonális $\mathbf{V}$ mátrixszal helyettesíthető [9]. Mivel a kötött állapotok energiájához a potenciális energia hozzájárulása a legjelentősebb, megfelelő aktív teret kapunk, ha csak azokat a j indexű ϕ_j függvényeket tartjuk meg, amely j indexeknek megfelelő kvadrátúra pontok kielégítik a

$$V(s_j) < E_{\max} \quad (9)$$

egyenlőtlenséget. GDVR bázisfüggvények képzésekor a ϕ_n bázisfüggvények számánál több, vagy kevesebb pontot is használhatunk. Adott $E_{\max}$ mellett a határozatlansági összefüggés alapján becsülhetjük meg a szükséges kvadrátúra pontok számát [10].

6.1.2. A REZGÉSI HAMILTON-OPERÁTOR MÁTRIXELEMEI

A bázis kiválasztását követő feladat a rezgési Hamilton-operátor mátrixelemeinek,

$$(\mathbf{H})_{nm} = H_{nm} = \langle \phi_n | \hat{H}_v | \phi_m \rangle \quad (1)$$

vagy

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_V | \phi_j \rangle \quad (2)$$

kiszámítása a redukált bázisban.

Az (1) mátrixelemekkel megadott ábrázolást variációs bázis reprezentációnak (VBR), illetve véges bázis reprezentációnak (FBR) hívjuk, aszerint, hogy valamennyi mátrixelemet numerikusan egzaktul (VBR), vagy az egzakt mátrixelemek mellett néhány elemet csak közelítő, az elérhető numerikus pontosságnál kisebb pontossággal (FBR) számítunk ki. A (2) mátrix ábrázolást DVR (GDVR) diszkrét (általánosított diszkrét) reprezentációnak hívjuk, mivel a mátrixelemek indexei a konfigurációs térnek a bázisfüggvényeket (és így a mátrixelemeket is) meghatározó pontjaira utalnak.

A kinetikus energia tenzor és a potenciális energia operátor FBR mátrixelemeit numerikus integrálással számítjuk ki, mégpedig pontosan az aktív tér bázisfüggvényeinek számával megegyező számú kvadratura pont, $\{\mathbf{s}_i\}_{i=1}^M$, és súly, $\{w_i\}_{i=1}^M$, segítségével a

$$\mathbf{V}^{\text{VBR}} \equiv \mathbf{V}^{\text{FBR}} = \mathbf{F} \Delta^{-1} \mathbf{V} \mathbf{F}^+, \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{VBR}} \equiv \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{FBR}} = \mathbf{F} \Delta^{-1} \mathbf{G}_{\alpha\beta} \mathbf{F}^+, \quad (3)$$

vagy az ekvivalens

$$\mathbf{V}^{\text{VBR}} \equiv \mathbf{V}^{\text{FBR}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{V} \mathbf{F}^+, \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{VBR}} \equiv \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{FBR}} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{F} \mathbf{G}_{\alpha\beta} \mathbf{F}^+ \quad (4)$$

összefüggések szerint [9], ahol

$$(\mathbf{G}_{\alpha\beta})_{ij} = \delta_{ij} G_{\alpha\beta}(\mathbf{s}_j) \quad (5)$$

és

$$\mathbf{S} = \mathbf{F} \mathbf{F}^+. \quad (6)$$

A potenciális energia operátor mátrixának nm -edik eleme

$$V_{nm}^{\text{VBR}} \equiv V_{nm}^{\text{FBR}} = \sum_{i=1}^M \frac{|T_{ni}|}{\det \mathbf{T}} V(\mathbf{s}_i) \phi_m(\mathbf{s}_i), \quad (7)$$

ahol a $\mathbf{T}$ mátrix $T_{ni} = \phi_n(\mathbf{s}_i)$ eleméhez tartozó aldeterminánsát $|T_{ni}|$, determinánsát pedig $\det \mathbf{T}$ jelöli.

Mivel

$$\sum_i \frac{|T_{ni}|}{\det \mathbf{T}} T_{mi} = \delta_{mn}, \quad (8)$$

és elegendően nagy $\tilde{M}$ -re

$$V\phi_m \approx \sum_{p=1}^{\tilde{M}} V_{pm}^{\text{VBR}} \phi_p \quad (9)$$

a (7) kvadrátúra egzakt eredményt ad valahányszor $\tilde{M} \leq M$. Az $M < \tilde{M}$ esetben a (9) kifejezésben szereplő minden $\phi_{n>M}$ függvény hozzájárul(hat) a mátrixelem értékéhez. Ezeket a függvényeket "aliasing" függvényeknek, az általuk a numerikus integrálásnál okozott hibát aliasing hibának nevezzük.

Az aliasing hibát csökkenthetjük, de akár meg is szüntethetjük. Csökkenthetjük például az integrálási pontok speciális megválasztásával. Ha az M kvadrátúrapontot úgy választjuk meg, hogy azok a ϕ_{M+1} bázisfüggvény zérus helyei legyenek (feltéve persze, hogy ilyenek léteznek), akkor az első aliasing függvény miatt fellépő hibát máris megszüntettük. Az M pontú Gauss-kvadrátúra azért hatékony, mert a pontjai éppen az $M+1$ -edik bázisfüggvény zérushelyei.

Speciális kvadrátúrapontok választása még nem teszi lehetővé valamennyi potenciál mátrixelem egzakt kiszámítását. Tetszőleges megadott pontosságot érhetünk el, más szóval tetszőleges, mondjuk P , számú aliasing függvény hatását szüntethetjük meg, ha a $\mathbf{T}$ mátrixot a P aliasing függvényekkel bővített bázison és P darab tetszőleges ponttal bővített, $P+M$ pontú, kvadrátúra segítségével definiáljuk. (A kvadrátúrapontok választásának egyetlen korlátozó tényezője, hogy a numerikus hibák elkerülése végett a $\mathbf{T}$ mátrix alacsony kondíció számú kell legyen.) Ekkor a

$$V_{nm}^{\text{VBR}} \equiv V_{nm}^{\text{FBR}} = \sum_{i=1}^{M+P} \frac{|T_{ni}|}{\det \mathbf{T}} V(s_i) \phi_m(s_i), \quad (10)$$

numerikus integrálással P aliasing függvény hatását semlegesíthetjük. Ugyancsak P aliasing függvény hatását küszöböli ki, de az aliasing és aktív tér függvények számánál több, $P+M+I$, pontot (I tetszőleges egész szám) használ(hat) a (4) egyenletnek megfelelő

$$V_{nm}^{\text{VBR}} \equiv V_{nm}^{\text{FBR}} = \sum_{i=1}^{M+P+I} \sum_{l=1}^{M+P} \frac{|S_{ln}| w_i^{1/2} \phi_l^*(s_i)}{\det \mathbf{S}} V(s_i) \phi_m(s_i) w_i^{1/2} \quad (11)$$

kvadrátúra kifejezés.

Az aliasing hiba csökkentése a kvadrátúrapontok számának növelésével nyilvánvalóan nem célravezető stratégia, amikor az aliasing függvények száma igen nagy. Célszerűbbnek látszik a (3) egyenletek és a Monte Carlo (MC) integrálási módszerek egyik típusa közötti kapcsolat felhasználása [9]. Nevezetesen, ha $\mathbf{N}$ darab kvadrátúrapont készletet választunk, mely készletek mindegyike M olyan pontból áll, melyek együttes valószínűségi sűrűség függvénye $(\det \Delta)/M!$, akkor az ezen pontkészletekkel a (7) kifejezés szerint számított V_{nm}^{FBR} mátrixelem értékek számtani közepe $\mathbf{N}$ növelésével tetszőleges kívánt pontossággal megközelíti a mátrix elem egzakt, V_{nm}^{VBR} , értékét.

A (2) ábrázolás a VBR ábrázolással ekvivalens, feltéve, hogy valamennyi mátrixelemét egzaktul (numerikus pontossággal) számítjuk ki. Fontos, a VBR ábrázolással szembeni előnye, hogy a Hamilton-mátrix sajátértékeit és sajátvektorait báziskontrakcióval (6.1.3.1 fejezet) is kiszámíthatjuk. További előnyös tulajdonságokat nyerhetünk, a variációs tulajdonság elvesztése és rosszabb konvergencia feltételek árán, ha a kinetikus energia tenzor és a potenciális energia operátor mátrixelemeit numerikus integrálással

($\int ds f(s) = \sum_{i=1}^N w_i f(s_i)$), a (G)DVR) bázisfüggvényeket definiáló

súlyok és pontok segítségével számítjuk. Ekkor

$$\mathbf{V}^{\text{GDVR, variáció}} \equiv \mathbf{V}^{\text{GDVR}} = \mathbf{U}^+ \mathbf{V} \mathbf{U} \Lambda, \quad (12)$$

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{GDVR, variáció}} \equiv \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{GDVR}} = \mathbf{U}^+ \mathbf{G}_{\alpha\beta} \mathbf{U} \Lambda. \quad (13)$$

Megfelelő Gauss-kvadratúrapontok és súlyok (azaz DVR bázis) esetén a Δ mátrix azonos az egység mátrixszal, és így

$$\mathbf{V}^{\text{GDVR}} = \mathbf{V}, \quad (14)$$

$$\mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{GDVR}} = \mathbf{G}_{\alpha\beta}, \quad (15)$$

diagonális mátrixok.

A kinetikus energia operátorban megjelenő differenciál operátoroknak a primitív redukált bázisban vett mátrix elemeit egzaktul, analitikus kifejezések segítségével számítjuk ki akár a FBR-t, akár a (G)DVR -t használjuk. Az α -adik belső koordináta konjugált momentumának a primitív redukált bázisban képzett mátrixát a $\mathbf{P}_\alpha$ szimbólummal fogjuk jelölni.

A Schrödinger-egyenlet VBR és FBR ábrázolásai így rendre

$$\left(\sum_{\alpha\beta} \mathbf{P}_\alpha^+ \mathbf{G}_{\alpha\beta}^{\text{VBR}} \mathbf{P}_\beta + \mathbf{V}^{\text{VBR}} \right) \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{E}, \quad (16)$$

$$\left(\sum_{\alpha\beta} \mathbf{P}_\alpha^+ \mathbf{F} \Delta^{-1} \mathbf{G}_{\alpha\beta} \mathbf{F}^+ \mathbf{P}_\beta + \mathbf{F} \Delta^{-1} \mathbf{V} \mathbf{F}^+ \right) \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E}, \quad (17)$$

ahol $\mathbf{U}$ és $\mathbf{C}$ a sajátvektor mátrixokat jelöli. A rezgési Schrödinger-egyenlet GDVR ábrázolása

$$\left(\sum_{\alpha\beta} (\mathbf{T}_\alpha^+ \Delta^{-1}) \mathbf{G}_{\alpha\beta} (\mathbf{T}_\beta \Delta^{-1}) + \mathbf{V} \right) (\mathbf{F}^+ \mathbf{C}) = (\mathbf{F}^+ \mathbf{C}) \mathbf{E}, \quad (18)$$

$$(\mathbf{T}_\alpha = \mathbf{F}^+ \mathbf{P}_\alpha \mathbf{F}),$$

és FBR ábrázolása (17. egyenlet) ekvivalens, egymásba alakítható mátrix sajátérték egyenletek, ha a GDVR bázisfüggvények és a redukált bázis függvényeinek száma megegyezik. A (17–18) egyenletekben az $\mathbf{F}\Delta^{-1}$ mátrix helyébe az $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{F}$ mátrixot írva a Schrödinger-egyenlet alternatív FBR és GDVR formáját kapjuk. A Hamilton-operátor DVR(GDVR) mátrixának képzésekor a Hamilton-operátort előzőleg célszerű olyan formába átírni, hogy a Hamilton-mátrix VBR és DVR(GDVR) részekre bontásakor a VBR rész hozzájárulása a rezgési energiához a lehető legnagyobb mértékű legyen [11].

A rezgési Schrödinger-egyenletnek végtelenül sok különböző FBR (és ekvivalens GDVR) ábrázolása van. A (17)-es egyenletben minden más FBR-től eltérően az aliasing hibák megszüntethetők, s így az azonossá tehető a variációs bázis ábrázolással. Ekkor azonban az $\text{FBR} \rightarrow \text{GDVR}$ transzformáció fölöslegessé válik, mivel a potenciális energia mátrix nem lesz diagonális. A transzformációt mégis érdemes véghezvinni, ha azt hatásos báziskontrakció (lásd 6.1.3.1 fejezet) követheti. A (18) egyenlettel megadott, a (17) FBR-val ekvivalens GDVR esetében, valamennyi más általánosított DVR-től eltérően, a sajátvektorok elemei arányosak a rezgési Hamilton-operátor közelítő sajátfüggvényeinek (ψ_n)

$$\Psi_n \equiv \psi_n = \sum_{m=1}^M (\mathbf{C})_{mn} \phi_m, \quad (19)$$

a kvadratúra pontokban felvett értékeivel:

$$\psi_n(\mathbf{s}_j) \approx (\mathbf{F}^+ \mathbf{C})_{jn}. \quad (20)$$

Számolási szempontból az FBR és a GDVR reprezentációk nem különböznek lényegesen. Mindegyik esetben alkalmazhatjuk az úgynevezett gyors összegzési módszereket, például a gyors Fourier-

(FFT) [12] és gyors Legendre-transzformációkat (FLT) [13], ha azt a választott kvadratúrapontok lehetővé teszik. A Hamilton-mátrix különösen egyszerűen kiszámítható, ha az aktív teret ortogonális polinomok direkt szorzata adja és a kvadratúrapontoknak a megfelelő direkt szorzat Gauss-kvadratúrapontjait választjuk. Ekkor a Δ mátrix azonos az egység mátrixszal, valamint analitikus, csupán a kvadratúrapontoktól függő kifejezéseket vezethetünk le a $\mathbf{T}_\alpha$ mátrixok elemeire [8,14]. Amennyiben nem Gauss-típusú kvadratúrapontokkal dolgozunk, de az aktív tér még direkt szorzat tér, akkor a parciális összegzés módszerét alkalmazhatjuk a Hamilton-mátrix gyors kiszámítására [15].

Végül megjegyezzük, hogy a Hamilton-operátor FBR és GDVR ábrázolásai mellett létezik egy harmadik, vegyes ábrázolás, amelyben a Hamilton-mátrix elemeit címkéző sorindexek a spektrális bázisfüggvényeket (ϕ_n), míg az oszlopindexek a DVR(GDVR) bázisfüggvényeket (is) számozzák. Ebben az ábrázolásban, amely a kollokációs módszer [16] javított, pontosabb változata [9], a

$$\left(\sum_{\alpha\beta} \mathbf{F}(\mathbf{T}_\alpha^+ \Delta^{-1}) \mathbf{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{T}_\beta \Delta^{-1}) + \mathbf{FV} \right) (\mathbf{F}^+ \mathbf{C}) = \mathbf{F}(\mathbf{F}^+ \mathbf{C}) \mathbf{E} \quad (21)$$

egyenlet a rezgési Schrödinger-egyenlet mátrix megfelelője.

6.1.3. A REZGÉSI HAMILTON-MÁTRIX SAJÁTÉRTÉKEINEK ÉS SAJÁTVEKTORAINAK KISZÁMÍTÁSA

A variációs módszernek a legtöbb számítást igénylő lépése a mátrix sajátérték feladat megoldása, azaz a Hamilton-mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak a meghatározása. A standard mátrix diagonalizáló eljárások komplexitása $O(N^3)$ [17], alkalmazásuk nagyjából 1000×1000 -es méretnél nagyobb mátrixokra nem javasolt. Már egy háromatomos molekula esetében is gyorsan elérjük

ezt a kritikus határt. Valamennyi belső szabadsági fokra 10 bázisfüggvényt választva a Hamilton-mátrix dimenziója éppen 1000×1000 , melyet diagonalizálva a legszerencsésebb esetben is csupán a legalsó néhány tíz sajátértéket kaphatjuk meg pontosan. A magasan fekvő rezgési energiaszintek kiszámításához igen nagy bázissal és mátrixokkal kell dolgoznunk. Mivel a kísérleti spektroszkópiai eredmények adott energiatartományokat fednek le, elegendő lenne, ha a rezgési nívókat csak ezekben a tartományokban számítanánk ki, elkerülve az igen nagy Hamilton-mátrixok teljes diagonalizálását. Négy építőelem, a primitív (aktív tér) bázis ábrázolás (VBR, FBR, vagy DVR(GDVR)), a báziskontrakció, az iteratív / standard diagonalizációs módszerek, valamint a filter-diagonalizáció kombinálásával többatomos molekulák rezgési nívói még a magasan gerjesztett, nagy energiaszint sűrűségű energiatartományokban is kiszámíthatók.

6.1.3.1. BÁZISKONTRAKCIÓN

A báziskontrakció során a primitív (vagy az aktív tér) bázisfüggvények lineáris kombinációjával olyan új bázist képezünk, mely bázisban a Hamilton-mátrix méginkább diagonálisan domináns, mint az eredeti bázisban volt. Az új bázisfüggvényeket a (6.1.1.5) eljárás szerint energiatartalmuk szerint rendezzük. Ezután, s ezt a lépést hívjuk kontrakciónak, elhagyunk minden olyan bázisfüggvényt, amely energiatartalma kisebb, mint egy előre megadott $E_{\min}$ küszöbérték, vagy nagyobb, mint egy előre megadott $E_{\max}$ energia. Az így kapott bázisban kiszámítjuk a Hamilton-operátor mátrixát, amit egy standard diagonalizálási módszerrel átlós alakra hozunk. A báziskontrakció során a Hamilton-mátrix méreténél lényegesen kisebb mátrixokat kell diagonalizálnunk.

Ha az aktív tér direkt szorzat tér, akkor a báziskontrakciót két különböző módon is megvalósíthatjuk. Az egyszerűség kedvéért tekintsünk két csatolt rezgést. Bowman és Gazdy módszere [18]

$$\Psi_M(s_1, s_2) = \sum_{nq} C_{N(nq), M(mp)} \Phi_{nq}(s_2) \chi_n(s_1) \quad (1)$$

alakú bázisfüggvényekre vezet, ahol M a kontrahált, n, q, m, p pedig az aktív tér bázisfüggvényeit számozza. Az indexek lehetséges értékeinek tartományát az $E_{\min}$ és $E_{\max}$ értékei határozzák meg. Ez az eljárás a Hamilton-operátor bármilyen típusú (VBR, FBR, DVR, vagy GDVR) ábrázolása esetében alkalmazható. A rezgési Schrödinger-egyenlet DVR (GDVR) ábrázolása lehetőséget ad az (1) egyenlettől némileg eltérő módszer alkalmazására, mely eredményeként a kontrahált bázisfüggvények a

$$\Psi_M(s_1, s_2) = \sum_{nq} C_{N(nq), M(mp)} \Phi_{nq}(s_2) \chi_n(s_1; s_2) \quad (2)$$

kifejezéssel adhatók meg [19].

Az (1)–(2) egyenletekben s_1 és s_2 szerepe felcserélhető. Mivel Ψ_M mindkét esetben lényegében Born–Oppenheimer (durva adiabatikus, illetve Born–Oppenheimer adiabatikus [10]) bázisfüggvények lineáris kombinációja, célszerű a rezgéseket lassú és gyors rezgésekre osztani, és a báziskontrakciót a Born–Oppenheimer-elvnek megfelelően végrehajtani. A kontrakciós módszerek sikerrel alkalmazhatók, ha a rezgések a Born–Oppenheimer-közelítéssel viszonylag jól szeparálhatók (például a HCN-molekula kötésszög deformációs és kötésnyújtási mozgásai ilyenek). Ellenkező esetben, például a H_3^+ molekulaion rezgéseit vizsgálva, a báziskontrakció nem vezet eredményre, mivel a kontrahált bázis is igen nagy lesz. Kettőnél több csatolt rezgés esetében a két csatolt rezgés példáját követve járunk el. Ha a kontrahált bázisban a Hamilton-operátor dimenziója 1000×1000 -nál kisebb, akkor standard módszerekkel kiszámíthatjuk a rezgési energiaszinteket és a megfelelő sajátfüggvényeket. Nagyobb méretű mátrixok esetében a következő fejezet iteratív eljárásait érdemes követni. Ezek a módszerek alkalmasak rendkívül nagy mátrixok tetszőlegesen megadott tartományba eső

sajátértékeinek és sajátvektorainak a meghatározására, az aktív térben megadott Hamilton-mátrix báziskontrakció nélküli diagonalizálására.

6.1.3.2. A MÁTRIX DIAGONALIZÁCIÓ ITERÁCIÓS MÓDSZEREI

A standard mátrix diagonalizáló eljárások komplexitása $O(N^3)$. Mivel a számítás során a teljes mátrixot tárolni kell, memóriaigényük $O(N^2)$. Ezzel szemben az iteratív diagonalizáló módszerek – melyek csupán mátrix vektor szorzatok kiszámítását követelik meg – $O(N^2)$ komplexitásúak. A diagonalizáció során a Hamilton-mátrix nem változik. Ezért a számítások memóriaigénye is jelentősen csökkenthető: a Hamilton-mátrix elemeit a diagonalizáció során újra és újra kiszámítjuk, de nem tároljuk. Ha a számítások során a mátrix szerkezetét is figyelembe vesszük, elhagyva minden nulla értékű elemet tartalmazó műveletet, a számítások komplexitása akár $O(N \log N)$ is lehet.

Ebben a fejezetben két, iteráción alapuló mátrix diagonalizáló módszert, a Davidson-módszert [21a] és módosításait [21b], valamint az úgynevezett Lánczos-algoritmust [22] ismertetjük.

6.1.3.2.1. A DAVIDSON-ALGORITMUS

Az algoritmus megértéséhez első lépésként bontsuk fel a diagonalizálandó $\mathbf{H}$ Hamilton-mátrixot egy diagonális $\mathbf{H}_D$ és egy nem-diagonális $\mathbf{H}'$ részre:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_D + \mathbf{H}' \quad (1)$$

Ekkor a megoldandó sajátérték-sajátvektor feladat:

$$\mathbf{H}\mathbf{v}_i = (\mathbf{H}_D + \mathbf{H}')\mathbf{v}_i = E_i\mathbf{v}_i, \quad (2)$$

illetve

$$\mathbf{v}_i = (\mathbf{E}_i - \mathbf{H}_D)^{-1} \mathbf{H}' \mathbf{v}_i. \quad (3)$$

A (3) egyenletben a zárójelekkel bezárt mátrix diagonális, így könnyen invertálható. Ezért közvetlenül adódik az alábbi iteratív eljárás:

$$\mathbf{v}_i^{(n)} = (\mathbf{E}_i^{(n-1)} - \mathbf{H}_D)^{-1} \mathbf{H}' \mathbf{v}_i^{(n-1)} \quad (4)$$

ahol $n = 1, 2, \dots$, és $\mathbf{E}_i^0$ az i -edik sajátérték, míg $\mathbf{v}_i^0$ az i -edik sajátvektor kezdeti, becsült értéke. Az eljárás ebben a formában meglehetősen lassan konvergál. A konvergencia gyorsítása érdekében definiáljuk a

$$\mathbf{d}_i^{(n)} = \mathbf{v}_i^{(n)} - \mathbf{v}_i^{(n-1)} = (\mathbf{E}_i^{(n-1)} - \mathbf{H}_D)^{-1} (\mathbf{H} - \mathbf{E}_i^{(n-1)}) \mathbf{v}_i^{(n-1)} \quad (5)$$

különbség vektorokat. Fontos tulajdonságuk, hogy kiválóan megfelelnek egy adott kezdeti vektorhoz közeli vektorok leírására. A különbség vektorok segítségével képezzük a

$$(\mathbf{H}^{\text{rez}})_{mn} = \mathbf{d}_i^{(m)+} \mathbf{H} \mathbf{d}_i^{(n)} \quad (6)$$

maradék mátrixot, ahol $m, n = 1, 2, \dots, I$, és I az iterációk száma, majd diagonalizáljuk azt. Mivel a rezídium, vagy másnéven a Davidson-mátrix mérete kicsiny, így azt a direkt módszerek valamelyikével diagonalizálhatjuk. A továbbiakban ezt az eljárást ismételjük, de a különbség vektorokat a Davidson-mátrix sajátvektoraival ($\mathbf{w}_i^{(n)}$) képezzük:

$$\mathbf{w}_i^{(n-1)} = \sum_m \mathbf{w}_{mi}^{(n-1)} \mathbf{d}_i^m \quad (7)$$

$$\mathbf{d}_i^{(n)} = (\mathbf{E}_i^{(n-1)} - \mathbf{H}_D)^{-1} (\mathbf{H} - \mathbf{E}_i^{(n-1)}) \mathbf{w}_i^{(n-1)}. \quad (8)$$

Az iteratív eljárás során szükséges a különbség vektorok normálása és a kezdeti különbség vektorra történő ortogonalizálása.

A Davidson-algoritmust különbözőképpen módosították [21b], hogy javítsák konvergencia tulajdonságait és lehetővé tegyék egyszerre több sajátérték és sajátvektor meghatározását is. A következő alfejezet egy ilyen módosított változatot ismertet.

Tegyük fel, hogy feladatunk az, hogy számítsuk ki a (6.1.2.17-18) Hamilton-mátrixok első n legkisebb sajátértékét és a megfelelő sajátvektorokat. Megjegyezzük, hogy az FBR és GDVR Hamilton-mátrixok aszimmetrikusak, kivéve ha direkt szorzat Gauss-kvadratúrapontokat alkalmazunk. A megoldás első lépéseként $L \geq n$ bázisvektort, $\{\mathbf{b}_i\}_{i=1}^{i=L}$, választunk. A második lépésben valamelyik standard diagonalizáló módszerrel megoldjuk a kis méretű

$$\tilde{\mathbf{H}}\mathbf{U} = \mathbf{R}\mathbf{U}\mathbf{E} \quad (1)$$

általánosított sajátérték feladatot, ahol

$$\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{B}^+\mathbf{H}\mathbf{B}, \mathbf{R} = \mathbf{B}^+\mathbf{B}, \quad (2)$$

és a $\mathbf{B}$ mátrix i -edik oszlopa a $\mathbf{b}_i$ vektor. a $\mathbf{Q}$,

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{H} - \mathbf{E})\mathbf{B}\mathbf{U} \quad (3)$$

mátrix első n legkisebb sajátértékének megfelelő sajátvektorának hossza $\|\mathbf{q}_k\|$; $k = 1, 2, \dots, n$ kisebb, mint egy előre megadott minimális hossz, mondjuk 10^{-7} , akkor a számítás a megadott minimális hossznak megfelelő pontosságig konvergált az E_k sajátértékekkel és $\sum_i \mathbf{b}_i(\mathbf{U})_{ik}$ sajátvektorokkal. Ha a megkívánt konvergencia még nem következett be, n bázisvektort, $\{\mathbf{d}_k\}_{k=1}^{k=n}$, képezünk a

$$\mathbf{D} = (\mathbf{H}_{\text{diag}} - \mathbf{E})^{-1}\mathbf{Q} \quad (4)$$

összefüggés szerint, ahol $\mathbf{H}_{\text{diag}}$ a Hamilton-mátrix diagonális elemeiből képzett diagonális mátrix. Végül, negyedik lépésként, a $\mathbf{d}_k$ vektorokat egyre normáljuk, és az így kapott vektorokkal

kiegészítjük (magnöveljük) az eredeti $\{\mathbf{b}_k\}$ bázist (az új bázis tehát a j – edik lépés után $L + jn$ bázisvektorból áll), és a számításokat a 2. lépéstől az új bázissal megismételjük. Ha az új bázis túlságosan nagy lenne, akkor a számításokat az 1. lépéstől folytatjuk az utolsó iterációs lépésben kapott első L sajátvektorral mint $\mathbf{b}_k$ kiindulási vektorokkal.

A Davidson-módszer kiválóan alkalmas diagonálisan domináns mátrixok sajátértékeinek kiszámítására. A rezgési energia operátor GDVR ábrázolása éppen ilyen mátrixot ad. YANG és PEET módosított Davidson-módszerével lényegében megegyezik, annak függvénytérbeli megfelelője, az úgynevezett iteratív szekuláris egyenlet módszer [23]. Végül szeretnénk felhívni a figyelmet a WYATT és HANDY által javasolt eljárásokra [4, 5].

6.1.3.2.3. A LÁNCZOS-ALGORITMUS

A Lánczos-rekurzió (szimmetrikus Hamilton-mátrixot feltételezve) a

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_i = \beta_i \mathbf{u}_{i-1} + \alpha_i \mathbf{u}_i + \beta_{i+1} \mathbf{u}_{i+1}, \quad (1)$$

$$\alpha_i = \mathbf{u}_i^+ \mathbf{H} \mathbf{u}_i, \quad (2)$$

$$\beta_{i+1}^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}, \quad (3)$$

$$\mathbf{r} = \beta_{i+1} \mathbf{u}_{i+1}, \quad (4)$$

$$i = 1, 2, \dots, M \leq N; \quad M \geq n,$$

algoritmus szerint történik, ahol $\beta_1 = 0$ és $\mathbf{u}_1$ egy tetszőleges kiindulási vektor. Az $\{\mathbf{u}_i\}$ ortonormált bázisban a Hamilton-mátrix tridiagonális alakú. Ezt a mátrixot átlós alakra hozva (például a QL algoritmussal) M sajátértéket kapunk, melyek M növelésével a Hamilton-mátrix sajátértékeihez tartanak. A legkisebb és a legnagyobb sajátértékek, valamint azok a sajátértékek, amelyek szom-

szédjaiktól jól szeparáltak, igen gyorsan konvergálnak. Gyakorlati, véges pontosságú számításokban az $\mathbf{u}_i$ vektorok gyorsan elveszítik ortogonalitásukat, ami hamis sajátértékek megjelenését okozza. A Lánczos-algoritmus alkalmazásaival kapcsolatos numerikus problémák és azok jól dokumentáltak [24], tanulmányozásuk és megértésük elengedhetetlen, ha valaki ezzel a módszerrel kíván dolgozni.

6.1.3.3. FILTER-DIAGONALIZÁCIÓ

Adott, n számú rezgési energiaszint kiszámításához n -nél lényegesen több bázisfüggvényt kell használni, és $n \times n$ -nél lényegesen nagyobb méretű Hamilton-mátrixot kell diagonalizálni. Ha a kiszámítandó rezgési nívók magasan fekvő energiatartományba esnek, akkor a szükséges bázisfüggvények száma és a Hamilton-mátrix mérete különösen nagy lehet. Nyilvánvalóan törekednünk kell olyan módszerek kidolgozására, melyek alkalmasak rendkívül nagy (akár $10^6 \times 10^6$ -os) mátrixok adott számú, adott energiatartományba eső sajátértékeinek meghatározására. A filter(szűrő)-diagonalizáció módszereit erre a célra találták ki. Egyik csoportjuk [25] a Lánczos-algoritmus már említett speciális konvergencia tulajdonságát, egy másik [26] csoportjuk pedig a hullámcsomagok tulajdonságait használja ki.

6.1.3.3.1. LÁNCZOS-ALGORITMUS FILTER-DIAGONALIZÁCIÓ

A Lánczos-algoritmust az $f(\mathbf{E} - \mathbf{H})$ mátrixra alkalmazva, ahol $f(x)$ valamilyen alkalmas szűrőfüggvény, például $(e^{-\beta x}, xe^{-\beta x^2})$, és $\mathbf{I}$ az egységmátrix, az algoritmus konvergencia tulajdonságai miatt éppen az E energiaérték közelébe eső sajátértékek konvergálnak a leggyorsabban.

A hullámcsomag filter-diagonalizáció egy új eljárás, amit némileg általánosítva mutatunk be az eddigi eredmények ismertetése helyett.

Egy tetszőleges kezdeti, $\Psi_0 = \Psi(s, t=0)$, állapotfüggvény megadható a Hamilton-operátor sajátfüggvényei lineáris kombinációjával

$$\Psi_0 = \sum_n c_n \psi_n. \quad (1)$$

Ha a Ψ_0 hullámcsomag nem ortogonális a ΔE energiatartományba eső sajátfüggvényekre, akkor ezek a sajátfüggvények és a megfelelő sajátértékek kiszámíthatók pusztán a kezdeti hullámcsomagtól és a Hamilton-operátorból kiindulva. Diszkrét spektrumot feltételezve, a hullámcsomag időfejlődését leíró

$$\Psi(s, t) = \exp(-i\hat{H}t)\Psi_0, \quad (2)$$

$$\Psi(s, t) = \sum_n c_n \exp(-iE_n t) \psi_n \quad (3)$$

egyenletekből következik, hogy a

$$\Psi(s, E) = \frac{1}{T} \int_{-T}^T dt \Psi(s, t) \exp(iEt) \quad (4)$$

integrál az E energiához legközelebb eső E_n kötött állapot sajátfüggvényéhez, míg a

$$\langle \Psi(s, E) | \hat{H} | \Psi(s, E) \rangle \quad (5)$$

várhatóérték az E_n sajátenergiához tart, amint $T \rightarrow \infty$.

A $\Psi(s, E)$ hullámcsomagot a (4) integrál felhasználása nélkül is kiszámíthatjuk. Mivel a Dirac-delta kielégíti az

$$x\delta(x)=0 \quad (6)$$

egyenletet, a

$$\Psi(s, E) = \delta(E - \hat{H})\Psi_0(s) \quad (7)$$

függvény az

$$(E - \hat{H})\Psi(s, E) = 0 \quad (8)$$

egyenlet, vagyis a Schrödinger-egyenlet megoldása. A $\delta(E - \hat{H})$ operátort ortogonális polinomokkal (a Hamilton-operátor (mátrix) spektrális tartományát a választott polinomok értelmezési tartományára skálázva) közelítve

$$\Psi(s, E) = \sum_n c_n(E) \varphi_n(E) \varphi(\hat{H}_{\text{skálázott}}) \Psi_0(s). \quad (9)$$

(A (7). egyenletben a Dirac-delta helyett más függvényeket,

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{\pi} \frac{\sin(Tx)}{x}, \quad f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2}, \\ f(x) &= \frac{1}{2\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha^2}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

is használhatunk egy adott E energiaérték körül lokalizált hullámcsomag kiszámítására.)

Közel fekvő energiaszintek számítása a (4) és a (9) egyenletek szerint nyilvánvalóan célszerűtlen, hiszen igen hosszú időfejlődést ((4) egyenlet) vagy igen sok polinomot ((9) egyenlet) kellene figyelembe vennünk. Egy adott ΔE energiatartományba eső energianívók (közeliak vagy sem) hatékony kiszámítása érdekében olyan hullámcsomagot képezünk, mely az adott energiatartományba eső sajátfüggvények szuperpozíciója [26–29]:

$$\Psi_{\Delta E}(s) = \frac{1}{T} \int_{-T}^T dt \Psi(s, t) g(t) \exp(iEt), \quad (10)$$

ahol $g(t)$ egy megfelelő tapasztalati, esetleg elméleti úton meghatározott filterfüggvény [26, 28], vagy

$$\Psi_{\Delta E}(s) = \sum_n \left\{ \int_{E_1}^{E_2} dE c_n(E) \varphi_n(E) \right\} \varphi_n(\hat{H}_{\text{skálázott}}) \Psi_0(s) \quad (11)$$

$$(\Delta E = E_2 - E_1).$$

A lényeges különbség a (10) és (11) módszerek között az, hogy míg az előbbi eljárás esetében a ΔE tartományon kívüli sajátfüggvények is, jöllehet csak kis mértékben, de hozzájárulnak a hullámcsomaghoz, addig az utóbbi esetben a ΔE tartományon kívüli sajátfüggvények egyáltalán nem vesznek részt a hullámcsomag képzésében. Ezért a (11) egyenlet alkalmazása tűnik célszerűbbnek.

A (9) és a (11) egyenletek segítségével speciálisan a Hamilton-operátor adott ΔE energiatartományára szabott bázisfüggvényeket állítunk elő. Ehhez először felrajzoljuk az

$$S(E) = \langle \Psi_0(s) | \Psi(s, E) \rangle, \quad E_1 \leq E \leq E_2 \quad (12)$$

függvényt, ami közelítő képet ad a sajátértékek ΔE tartománybeli eloszlásáról. Ezt felhasználva a $\Psi_{\Delta E}(s)$ függvényt felosztjuk M , $\{\Psi_{\Delta E,i}(s)\}_{i=1}^M$ függvényre úgy, hogy

$$\Delta E = \sum_{i=1}^M (\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i), \quad \varepsilon_1 = E_1, \quad \varepsilon_{M+1} = E_2, \quad (13)$$

$$\Psi_{\Delta E,i}(s) = \sum_n \left\{ \int_{\varepsilon_i}^{\varepsilon_{i+1}} dE c_n(E) \varphi_n(E) \right\} \varphi_n(\hat{H}_{\text{skálázott}}) \Psi_0(s), \quad (14)$$

ahol M az $S(E)$ függvény ΔE tartományba eső maximumainak a száma, és minden egyes $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i$ tartomány tartalmazza ezen maxi-

mumok egyikét. A $\Psi_{\Delta E, i}$ függvényekkel, mint bázissal, képezzük a Schrödinger-egyenlet mátrix reprezentációját, és azt, mivel kis mátrixokról van szó, a standard módszerekkel oldjuk meg. A felbontás finomításával, azaz a bázisfüggvények számának növelésével ellenőrizzük a sajátértékek konvergenciáját. A konvergencia és a sajátfüggvények ellenőrzése után megkapjuk a keresett energiaszinteket.

Alkalmas bázisfüggvényeket kaphatunk a $\Psi_{\Delta E}(\mathbf{s}, t = 0) = \Psi_{\Delta E}(\mathbf{s})$ hullámcsomag időfejlődése kiszámításával is [28]. A bázist a $\Psi_{\Delta E}(\mathbf{s}, t_1), \Psi_{\Delta E}(\mathbf{s}, t_2), \dots, \Psi_{\Delta E}(\mathbf{s}, t_M)$ függvények alkotják, ahol $\Psi_{\Delta E}(\mathbf{s}, t_i)$ a t_i időpontbeli hullámcsomag.

A hullámcsomag filter-diagonalizáció hatékony, ha a Hamilton-mátrix ritka mátrix (igen sok zérus értékű eleme van), mert ekkor a mátrix vektor szorzás alacsony, $O(N^\alpha)$, $\alpha < 2$ komplexitású.

6.2. STATISZTIKUS MÓDSZEREK

A variációs módszer hatékonysága függ a választott bázisfüggvényektől. Erre a tényre gyakran hivatkoznak, mint a variációs módszer hátrányára. A jó bázisfüggvények már legalább közelítőleg rendelkeznek a keresett sajátfüggvények legfontosabb tulajdonságaival (megfelelő aszimptotikus viselkedés, csomófelületek hasonló eloszlása stb). A filter-diagonalizáció különböző változatai éppen erre a problémára, a jó bázisfüggvények előállítására adnak megoldást. A bázisfüggvények kiszámításához szükség van hullámcsomagok adott pillanatig való időbeli fejlődésének kiszámítására. Ezt a Hamilton-operátor valamilyen kezdeti (primitív) bázisbeli ábrázolásával és az időfejlesztő operátor polinomok szerinti sorfejtésével oldották meg [30]. Az úgynevezett teljes energia módszereknél [27, 29], bár nincs szükség a hullámcsomagok időfejlődésének tényleges numerikus kiszámítására, a Hamilton-operá-

tor mátrixábrázolása még mindig jelen van. A szükséges primitív bázisfüggvények száma, s ezzel a Hamilton-mátrix mérete, és így a számítások komplexitása is exponenciálisan nő a molekula atomjai számának növekedésével. Elkerülhető a primitív bázis alkalmazása, ha az időfejlesztő operátor hatását a kiindulási hullámcsomagokra Monte Carlo-módszerrel számítjuk ki. A korrelációs függvény kvantum Monte Carlo-módszer [31] (6.2.1. fejezet) éppen ilyen. A variációs kvantum Monte Carlo-módszer [32] (6.2.2. fejezet) próba hullámfüggvényt és nem primitív bázisfüggvényeket használ. A dif-fúziós kvantum Monte Carlo-módszerben [33] (6.2.3. fejezet) bázisfüggvényekre egyáltalán nincs szükség. A Monte Carlo-módszerek, mivel nem függenek primitív bázisfüggvényektől, kis memóriaigényűek, komplexitásuk a molekula atomjai számával kifejezve csupán $O(N^\alpha)$, $1 \leq \alpha \leq 4$. Emiatt nagy molekulákra és olyan flexibilis molekulákra is alkalmazhatók, melyekre nagyon nehéz lenne jó bázisfüggvényeket találni. Ennek megfelelően a legtöbb eddigi molekularezgési alkalmazás néhány kivételtől [34, 35] eltekintve van der Waals-molekulákra és klaszterekre vonatkozott. A Monte Carlo-módszerek további előnye, hogy a variációs módszerekkel ellentétben a számítások eredményeinek pontossága megbecsülhető, az eredmények hibakorláttal együtt adhatók meg. A Monte Carlo-módszerek hátránya, hogy CPU igényük nagy.

6.2.1 A KORRELÁCIÓS FÜGGVÉNY KVANTUM MONTE CARLO-MÓDSZER

A módszer részletes ismertetése a [31, 35, 36] munkákban megtalálható. Lényege röviden a következő. Az időfejlesztő operátorban képzetes idő paramétert helyettesítünk (relaxációs módszer), és ekkor a hullámcsomagok időfejlődése és a Schrödinger-egyenlet mátrixábrázolása a hullámcsomagok időbeli fejlődésének meghatározásával kapott bázison Monte Carlo integrálási módszerekkel viszonylag könnyen kiszámítható. Alap és gerjesztett rezgési nívókat is számíthatunk ezzel a módszerrel, de a filter-diagona-

lizációhoz hasonló, egy adott energiatartományba eső rezgési energia szinteket meghatározó számítások nem lehetségesek.

Valós időparaméter esetén a kiszámítandó integrálok integranduszai gyorsan oszcilláló függvények, ami rendkívül nehezíti a számításokat. Ismert azonban néhány olyan eljárás [37–41], ami valós időparaméter esetén is alkalmazható. Ezek közül a szétosztott közelítő függvények (DAF) módszer [41] látszik a legígéretesebbnek. Ez utóbbi módszer elvben továbbfejleszthető egy Monte Carlo filter-diagonalizációs módszerre, ami lehetővé tenné igen nagy molekulák adott energiatartományba eső rezgési szintjeinek számítását.

6.2.2. A VARIÁCIÓS KVANTUM MONTE CARLO-MÓDSZER

A variációs kvantum Monte Carlo-módszerrel egy molekula rezgési energiáját az

$$E_V = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \Psi_T^{-1}(\mathbf{s}_i) [\hat{H} \Psi_T(\mathbf{s})]_{\mathbf{s}=\mathbf{s}_i} \quad (1)$$

kifejezés szerint számítjuk ki, ahol az $\mathbf{s}_i$ -k a konfigurációs tér olyan

pontjai, melyek valószínűségi sűrűségeloszlása $\frac{|\Psi_T|^2}{\int d\mathbf{s} |\Psi_T|^2}$, és Ψ_T a

próba hullámfüggvény. A próbafüggvény paramétereinek olyan értékeket adunk, hogy az minimalizálja a variációs energiát, vagy minimalizálja a lokális energia $(\Psi_T^{-1}(\mathbf{s}_i) [\hat{H} \Psi_T(\mathbf{s})]_{\mathbf{s}=\mathbf{s}_i})$ szórását, vagy maximalizálja az alapállapot hullámfüggvényével való átfedést.

6.2.3. A DIFFÚZIÓS KVANTUM MONTE CARLO-MÓDSZER

A diffúziós kvantum Monte Carlo-módszerrel bázisfüggvények felhasználása nélkül is kiszámíthatjuk egy molekula rezgési alapállapota és esetenként néhány gerjesztett állapota energiáját és hul-

lámfüggvényét. A diffúziós kvantum Monte Carlo-módszer alapja az a megfigyelés, hogy az időtől függő Schrödinger-egyenlet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{s}(\mathbf{r})) \Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

ahol $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^+$, és $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^+$ a molekula i -edik atomjának Descartes-koordinátái a laboratóriumi koordináta-rendszerben, a $\tau = it$ időparaméter bevezetésével egy forrás tagot is tartalmazó diffúziós folyamatot leíró parciális differenciálegyenletté alakítható [41, 42].

A képzetes időparaméterrel felírt Schrödinger-egyenlet megoldásai a stacionárius állapotok szerint sorbafejthetők:

$$\Psi(\mathbf{r}, \tau) = \sum_n c_n \psi_n \exp(-E_n \tau). \quad (2)$$

Ha az energiaskála zéruspontját úgy választjuk, hogy valamennyi sajátérték, E_n , nullánál nagyobb legyen, akkor a τ idő múlásával a $\Psi(\mathbf{r}, \tau)$ függvény nullához tart, miközben a legtovább túlélő komponense (tranziense) megfelel az alapállapot hullámfüggvényének. Az E_{ref} referencia energia bevezetésével

$$\Psi(\mathbf{r}, \tau) = \sum_n c_n \psi_n \exp(-(E_n - E_{\text{ref}}) \tau), \quad (3)$$

A referencia energia megfelelő, a Ψ időfejlődésével párhuzamos finomításával Ψ stacionáriussá tehető. Elegendően rövid $\Delta\tau$ idő elteltével

$$\Psi(\mathbf{r}, \tau + \Delta\tau) \approx U(\mathbf{r}, \tau) \Psi(\mathbf{r}, \tau) \exp(-(V(\mathbf{r}) - E_{\text{ref}}) \Delta\tau), \quad (4)$$

$$U(\mathbf{r}, \tau) = \prod_{i=1}^N (4\pi D_i \Delta\tau)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{((\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(\tau)) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i(\tau)))}{4D_i \Delta\tau}\right). \quad (5)$$

$$D_i = \frac{\hbar^2}{2m_i}. \quad (6)$$

A hullámcsomag időfejlődését ilyen rövid, $\Delta\tau$, lépések sorozataként számítjuk ki az elemi lépések Monte Carlo szimulálásával: kiindulásul N_0 diffundáló részecskét (random walkers) választunk, amelyek mindegyike megfelel a molekula valamely konfigurációjának. Egy konfigurációhoz több részecske is tartozhat. A részecskeszám-koordináta $\mathbf{r}$ (vagy $\mathbf{s}$) hisztogram a Ψ hullámfüggvény adott τ időpillanatbeli képe. A részecskéket külön-külön véletlen, $U(\mathbf{r}, \tau)$ eloszlású konfigurációs térbeli elmozdulásokkal új, $\mathbf{r}_{\text{új}}$, pozíciókba toljuk, ahol a részecskét megsemmisítjük vagy M azonos részecske létrehozásával megsokszorozzuk az

$$M = [\xi + \exp(-(V(\mathbf{r}_{\text{új}}) - E_{\text{ref}})\Delta\tau)] \quad (7)$$

előírás szerint, ahol ξ a $[0,1]$ intervallumba eső egyenletes eloszlású véletlen szám, és $[x]$ az x szám egész részét jelöli. A hullámfüggvény időfejlesztése folyamán a referencia energiát úgy változtatjuk, például a

$$E_{\text{ref}}(\tau + \Delta\tau) = \bar{V}(\tau) - \frac{\frac{N}{N_0} - 1}{\Delta\tau} \quad (8)$$

N_0 és N a részecskék száma a kiindulási és a τ pillanatban, hogy a diffundáló részecskék száma körülbelül állandó maradjon. A populációt stabilizáló referencia energia megfelel az alapállapot energiájának, és a stabil populáció koordináta-részecskeszám hisztogramja megfelel az alapállapot hullámfüggvényének.

A diffúziós kvantum Monte Carlo-módszernek több különböző változata is ismert [33, 44].

- [1] (a) P. L. GOODFRIEND: J. Phys. B **23**, 1373 (1990); (b) J. J. DIAMOND – P. L. GOODFRIEND – S. TSONCHEV: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 3669 (1991).
- [2] J. K. L. MACDONALD: Phys. Rev. **43**, 830 (1933).
- [3] P. R. BUNKER: Molecular Symmetry and Spectroscopy. Academic Press, 1979.
- [4] J. CHANG – N. MOISEYEV – R. E. WYATT: J. Chem. Phys. **84**, 4997 (1986).
- [5] S. CARTER – N. C. HANDY: Mol. Phys. **52**, 1367 (1984).
- [6] A. T. MAYNARD – R. E. WYATT – C. IUNG: J. Chem. Phys. **103**, 8372 (1995).
- [7] J. C. LIGHT – I. P. HAMILTON – J. V. LILL: J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).
- [8] V. SZALAY: J. Chem. Phys. **99**, 1978 (1993).
- [9] V. SZALAY: J. Chem. Phys. **105**, 6940 (1996).
- [10] R. KOSLOFF: J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988).
- [11] H. WEI: J. Chem. Phys. **106**, 6885 (1997).
- [12] E. O. BRIGHAM: The Fast Fourier Transform. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- [13] B. K. ALPERT – V. ROKHLIN: SIAM J. Sci. Comput. **12**, 158 (1991).
- [14] V. SZALAY – L. NEMES: Chem. Phys. Lett. **231**, 225 (1994).
- [15] (a) D. T. COLBERT – W. H. MILLER: J. Chem. Phys. **96**, 1982 (1992); (b) M. J. BRAMLEY – T. CARRINGTON, Jr.: J. Chem. Phys. **99**, 8519 (1993); (c) G. C. COREY – J. W. TROMP – D. LEMOINE: in Numerical Grid Methods and their Application to Schrödinger's Equation. NATO, ASI, Series C412, ed. C. CERJAN, Kluwer, Dordrecht 1993.
- [16] W. YANG – A. C. PEET: Chem. Phys. Lett. **153**, 98 (1988).
- [17] W. H. PRESS – B. P. FLANNERY – S. A. TEUKOLSKY – W. T. VETTERLING: Numerical Recipes. Cambridge University Press, Cambridge 1989.
- [18] J. M. BOWMAN – B. GAZDY: J. Chem. Phys. **94**, 454 (1991).
- [19] Z. BACIC – J. C. LIGHT: Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 469 (1989).
- [20] T. AZUMI – K. MATSUZAKI: Photochemistry and Photobiology **25**, 315 (1977).
- [21] (a) E. R. DAVIDSON: J. Comput. Phys. **17**, 87 (1975); (b) W. YANG – A. C. PEET: J. Chem. Phys. **92**, 522 (1990).
- [22] C. LÁNCZOS: J. Res. Nat. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [23] T. SLEE – R. J. LE ROY: J. Chem. Phys. **99**, 360 (1993).
- [24] J. K. CULLUM – R. A. WILLOUGHBY: Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations, Vols. 1–2., Birkhauser, Boston 1985.
- [25] R. E. WYATT: Phys. Rev. **51E**, 3643 (1995).
- [26] D. NEUHAUSER: J. Chem. Phys. **93**, 2611 (1990).
- [27] R. CHEN – H. GUO: J. Chem. Phys. **105**, 1311 (1996).
- [28] K. TAKATSUKA – N. HASHIMOTO: J. Chem. Phys. **103**, 6057 (1995).

- [29] D. J. KOURI – W. ZHU – G. A. PARKER – D.K. HOFFMAN: Chem. Phys. Lett. **238**, 395 (1995).
- [30] R. KOSLOFF: Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 145 (1994).
- [31] D. M. CEPERLY – B. BERNU: J. Chem. Phys. **89**, 6316 (1988).
- [32] R. N. BARNETT – K.B. WHALEY: Phys. Rev. **47A**, 4082 (1993).
- [33] M. A. SUHM – R. O. WATTS: Phys. Rep. **204**, 293 (1991).
- [34] M. LEWERENZ – R. O. WATTS: Mol. Phys. **81**, 1075 (1994).
- [35] W. R. BROWN – W. A. GLAUSER – W. A. LESTER, Jr.: J. Chem. Phys. **103**, 9721 (1995).
- [36] B. BERNU – D.M. CEPERLEY – W.A. LESTER, Jr.: J. Chem. Phys. **93**, 552 (1990).
- [37] N. MAKRI – W.H. MILLER: J. Chem. Phys. **89**, 2170 (1987).
- [38] T.L. BECK – J.D. DOLL – D.L. FREEMAN: J. Chem. Phys. **90**, 3181 (1989).
- [39] V.S. FILINOV: Nucl. Phys. **B271**, 717 (1986).
- [40] D.J. KOURI – W. ZHU – X. MA – B.M. PETTTTT – D.K. HOFFMAN: J. Phys. Chem. **96**, 9622 (1992).
- [41] V. SZALAY, J. Chem. Phys. **108**, 2847 (1998).
- [42] M.D. DONSKE – M. KAC: J. Res. Natl. Bur. Stand. **44**, 551 (1950).
- [43] J.B. ANDERSON: J. Chem. Phys. **63**, 1499 (1975).
- [44] M. CAFFAREL – P. CLAVERIE: J. Chem. Phys. **88**, 1088 (1988).

7. A SPEKTROSZKÓPIAI INVERZ PROBLÉMA

Az 5. és 6. fejezetekben részletesen megismerhettük azokat az elméleti módszereket, melyek segítségével a PES ismeretében kiszámíthatjuk molekulák rezgési energia szintjeit. Ezen direkt spektroszkópiai feladat komplementere a spektroszkópiai inverz probléma, mely arra keresi a választ, hogy miképpen számítható ki PES kísérletileg mérhető mennyiségek, például a rezgési vagy a forgási-rezgési színképekből nyerhető adatok segítségével. Minthogy a potenciális energia görbék és felületek meghatározó szerepet töltenek be a kémiában, így különösen fontos, hogy minél pontosabb empirikus felületekkel rendelkezünk, például a különböző elméleti módszerek tesztelése céljából.

A spektroszkópiai inverz probléma még kétatomos rendszerekre sem tekinthető megoldottnak, míg többatomos molekulákra csak a legutóbbi időkben sikerült eljutni a rezgési szintek ismeretétől közelítő empirikus PES számításához. Kétatomos rendszerekre a spektroszkópiai inverz megközelítés három alaptípusa ismert: (1) empirikus potenciálfüggvények [1] használata (néhány képviselőjükre lásd a 4.1.1. fejezetet); (2) a Rydberg–Klein–Rees (RKR) - típusú félklasszikus módszerek [2] alkalmazása (részletesebben lásd a 7.1.1. fejezetben); és (3) a Dunham-kifejtés [3].

Mindhárom módszer meghatározott előnyökkel és hátrányokkal rendelkezik. Az empirikus potenciálfüggvényekkel kapott $V(R)$ potenciálok általában egyszerűek és könnyen használhatók. Hátrányuk, hogy az eredetileg felállított függvényforma határozza meg alakjukat, valamint sokszor igényelnek hozzá nem férhető kísérleti információt. A félklasszikus RKR módszer [2] pontosabb és szisztematikusabb $V(R)$ potenciálokat ad a klasszikus rezgési mozgás fordulópontjai helyének megadásával. Hátránya viszont, hogy ana-

litikus függvényalak helyett a potenciált egy pontsor segítségével adja meg, valamint közvetlenül a minimum körül nem nyújt információt. DUNHAM klasszikus módszere [3] tulajdonképpen a $V(R)$ potenciálfüggvény Taylor-sorba fejtése az $(R - R_e)/R_e$ koordináta szerint. A sorfejtés koefficienseit félklasszikusan [3], illetve a (Rayleigh–Schrödinger) perturbációs elmélet segítségével [4] lehet meghatározni. Ez a módszer tetszőleges kísérleti információ meg-
léte esetén alkalmazható, analitikus alakot szolgáltat, és több kísérleti adat elérése esetén szisztematikusan javítható. A módszer komoly hátránya ugyanakkor, hogy a kétszeres egyensúlyi magtávolságnál nagyobb távolságok esetén nem konvergál. Ezt a hátrányt próbálta meg kiküszöbölni SIMONS, PARR és FINLAN [5] az $(R - R_e)/R_e$ úgynevezett SPF koordináta alkalmazásával, mely lényegesen jobb konvergencia tulajdonságot eredményez.

Többatomos molekulák esetében a leggyakrabban alkalmazott eljárás adott potenciál-függvényalak feltételezésén, majd e függvény paramétereinek finomításán alapul. A paramétereknek kezdő értékeket adunk és adott modell keretén belül kiszámítjuk az elméleti színeképet. Az elméleti színeképet a kísérletivel összevetve új paraméter értékeket határozunk meg. A finomítási eljárást, melyet lehet például a nemlineáris legkisebb négyzetek módszere [6], illetve a genetikai algoritmus [7] szerint végezni, konvergencia, vagy előre megadott pontosság eléréséig folytatjuk. A megfelelő függvényalak megtalálása nehéz, majdhogynem megoldhatatlan feladat. Gyakran még a legjobbnak tartott potenciálfüggvények sem teljesítik az alább felsorolt összes kritériumot [8–10]: i) korrekt aszimptotikus viselkedés; ii) tükrözze a molekula szimmetria tulajdonságait; iii) jó leírását adja a valódi potenciál azon tartományainak, melyekről részletes kísérleti és/vagy elméleti adatokkal rendelkezünk; iv) az iii) tartományok és az aszimptotikus tartományokat összekötő tartományokban – melyekről többnyire sem elméleti, sem kísérleti adataink nincsenek – a modell potenciálfüggvény fizikailag ésszerűen viselkedő sima függvény legyen; v) a modell potenciálfüggvény és deriváltjai algebrai alakja legyen egyszerű, minimális számú paramétert tartsalmazzon; és vi) kevés számú adatponttal is ad-

jon pontos potenciálfüggvényt, továbbá az adatpontok számának növekedésével konvergáljon a valódi potenciálhoz.

A többtest sorfejtési potenciálok (many body expansion (MBE) surfaces) módszere [11] alkalmas az i - iv feltételeknek többé-kevésbé megfelelő modell potenciálok előállítására. Ugyanakkor a többrészecske sorfejtési potenciálok és deriváltjaik algebrai alakja aligha tekinthető egyszerűnek.

7.1. FÉLKLASSZIKUS MÓDSZEREK

Mint ahogy a spektroszkópiai inverz probléma félklasszikus megközelítései közül legelterjedtebbek a különböző Rydberg–Klein–Rees (RKR)-módszerek [2], így ezek elméleti alapjával érdemes külön is foglalkozni.

7.1.1 A RYDBERG–KLEIN–REES (RKR) -MÓDSZER

Egy $V(R)$ potenciállal rendelkező, μ redukált tömegű kétatomos molekulára a félklasszikus Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) kvantálási feltétel [2] kimondja, hogy (atomi egységekben: $\hbar = m_e = 1$)

$$\nu(E, J) + 1/2 = (2\pi)^{-1} \oint P(R) dR, \quad (1)$$

ahol $P := (2\mu[E - V(R)])^{1/2}$, $\nu(E, J)$ a rezgési kvantumszám, $E(\nu, J)$ adja a rendszer rezgési-forgási energiaszintjeit, és az integrálást a mozgás egy teljes periódusára (a klasszikus $R_1(E, J)$ és $R_2(E, J)$ fordulópontok között) kell végrehajtani. Ezen jól ismert kvantálási feltétel differenciálásával állítsunk elő két, az RKR-módszer alapjául szolgáló egyenletet.

Az (1) egyenletnek $E(\nu, J)$ szerinti differenciálása a

$$\frac{d(v+1/2)}{dE} \pi = \frac{\sqrt{2\mu}}{4} \oint \frac{1}{\sqrt{E-V(R)}} dR \quad (2)$$

egyenletet eredményezi.

Ha a feltételezett potenciál – ahogy az elvárható – tartalmaz $J(J+1)$ -gyel arányos tagot (azaz alkalmas nemcsak a rezgési, hanem a forgási energiaszintek számítására is), például $V_J(R) = V(R) + J(J+1)/2\mu R^2$, ahol J a szokásos forgási kvantumszám kétatomos molekulákra, úgy a $J(J+1)$ szerinti differenciálás a következő kifejezésre vezet:

$$\left(\frac{d(v+1/2)}{d[J(J+1)]} \right) \pi = \frac{1}{2} \sqrt{2\mu} \oint \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{E-V_J(R)}} \frac{dV_J(R)}{d[J(J+1)]} dR. \quad (3)$$

Ha $V_J(R)$ ismert, úgy a centrifugális tag levonásával $V(R)$ könnyen számítható. A továbbiakban – ahogy eddig is – feltételezzük, hogy $v(E, J)$ a folytonos E és J változók folytonos függvénye, bár természetesen csak diszkrét E és J értékeknek van fizikai értelme. A $v(E, J)$ függvény alakjáról további információt nyerhetünk az izotópszubsztituált származékok tömegredukált kvantumszámainak [12–14] figyelembevételével.

A (2) és (3) egyenletek megoldására alkalmazzuk azt a trükköt, hogy megszorozzuk mindkét oldalt $(U-E)^{-1/2}$ -nel, majd integrálunk E szerint $E_{\min}$ -től U -ig annak érdekében, hogy majd kihasználhassuk az alábbi jól ismert összefüggést:

$$\int_a^b \frac{dE}{\sqrt{a-E}\sqrt{E-b}} = \pi. \quad (4)$$

Ekkor a (2) egyenlet a következő alakot ölti:

$$\pi \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(v+1/2)}{dE} \frac{1}{\sqrt{U-E}} = \quad (5)$$

$$= \int_{E_{\min}}^U dE \frac{1}{2} \sqrt{2\mu} \oint dR \frac{1}{2\sqrt{E - V_J(R)}} \frac{1}{\sqrt{U - E}}.$$

Az is ismert, hogy az integrálás sorrendje megfordítható, ami az integrálási határok alábbi értelemszerű megváltozásával jár:

$$\int_{E_{\min}}^U dE \int_{R_1(E,J)}^{R_2(E,J)} dR \rightarrow \int_{R_1(U,J)}^{R_2(U,J)} dR \int_{V_J(R)}^U dE, \quad (6)$$

így tehát

$$\begin{aligned} \pi \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(\nu + 1/2)/dE}{\sqrt{U - E}} &= \frac{1}{2} \sqrt{2\mu} \int_{R_1(U,J)}^{R_2(U,J)} dR \int_{V_J(R)}^U dE \frac{1}{(E - V_J(R))^{1/2}} \times \\ &\times \frac{1}{(U - E)^{1/2}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Az utolsó integrált (4) alapján π -vel egyenlővé téve azt az egyszerű összefüggést kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \pi \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(\nu + 1/2)/dE}{\sqrt{U - E}} &= \frac{\pi \sqrt{2\mu}}{2} \times \int_{R_1(U,J)}^{R_2(U,J)} dR = \\ &= [R_2(U, J) - R_1(U, J)] \times \frac{\pi \sqrt{2\mu}}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Ennek alapján felírhatjuk az RKR-módszer első alapegyenletét:

$$f(U, J) = \frac{1}{2} [R_2(U, J) - R_1(U, J)] = \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \int_0^U \frac{d(\nu + 1/2)/dE}{\sqrt{U - E}} dE, \quad (9)$$

ahol az alsó integrálási határ $\nu = -1/2$ -nek felel meg.

Most áttérhetünk a (3) egyenlet megoldására. Először is vegyük észre, hogy

$$\frac{dV_J(R)}{d[J(J+1)]} = -\frac{1}{2\mu R^2}. \quad (10)$$

A már megismert trükk ismételt alkalmazásának előkészítéseként írjuk fel, hogy

$$\begin{aligned} & \pi \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(v+1/2)}{d[J(J+1)]} \frac{1}{\sqrt{U-E}} = \\ & = \int_{E_{\min}}^U dE \frac{1}{\sqrt{U-E}} \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \frac{1}{2} \int_{R_1(E,J)}^{R_2(E,J)} dR \left(-\frac{1}{R^2} \right) \frac{1}{\sqrt{E-V_J(R)}}. \end{aligned} \quad (11)$$

A jobb oldalon az integrálások megcserélése után

$$\begin{aligned} \pi \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(v+1/2)}{d[J(J+1)]} \frac{1}{\sqrt{U-E}} &= \frac{1}{\sqrt{2\mu}} \frac{1}{2} \int_{R_1(U,J)}^{R_2(U,J)} dR \left(-\frac{1}{R^2} \right) \pi = \\ &= \frac{\pi}{2\sqrt{2\mu}} \left[\frac{1}{R_2(U,J)} - \frac{1}{R_1(U,J)} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

amiből már egyszerűen adódik az RKR-módszer második alapvető kifejezése:

$$g(U, J) = \frac{1}{R_2(U, J)} - \frac{1}{R_1(U, J)} = 2\sqrt{2\mu} \int_{E_{\min}}^U dE \frac{d(v+1/2)}{d[J(J+1)]} \frac{1}{\sqrt{U-E}}. \quad (13)$$

A klasszikus $r_{\min}(v, J=0)$ és $r_{\max}(v, J=0)$ fordulópontokat tehát a következőképpen számíthatjuk a (9) és (13) RKR alap-egyenletek segítségével:

$$r_{\max} = (f^2 + f/g)^{1/2} + f \quad (14)$$

és

$$r_{\min} = (f^2 + f/g)^{1/2} - f, \quad (15)$$

ahol (most már nem atomi egységekben):

$$f(U, J) = \frac{1}{2}(r_{\max} - r_{\min}) = \frac{\hbar}{(2hc\mu)^{1/2}} \int_{\nu_{\min}}^{\nu(U, J)} \frac{d\nu}{[U - E(\nu, J)]^{1/2}}, \quad (16)$$

és

$$g(U, J) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{r_{\min}} - \frac{1}{r_{\max}} \right] = \frac{(2hc\mu)^{1/2}}{\hbar} \int_{\nu_{\min}}^{\nu(U, J)} \frac{B(\nu, J) d\nu}{[U - E(\nu, J)]^{1/2}}. \quad (17)$$

Az energiát sorfejtés alakjában szokásos és célszerű számolni,

$$U(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 - \omega_e z_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots, \quad (18)$$

és a fordulópontok számítása megköveteli a $B(\nu, J)$ forgási állandó függvény ismeretét is.

A fenti kifejezésekben $\nu_{\min}$ -t $-1/2$ -del szokás helyettesíteni. Ez az energiaszintekre az alábbi korrekciós tag hozzáadását követeli meg:

$$Y_{00} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12B_e} + \frac{(\alpha_e \omega_e)^2}{144B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}. \quad (19)$$

Ez a tag a Dunham-sorfejtés [15] első tagja, melyet magasabb rendű kvantálással kaphatunk meg, és általában elhanyagolhatóan kicsi szám (értéke például a CO molekulára csupán $0,19 \text{ cm}^{-1}$).

Megjegyzendő továbbá, hogy a felső integrálási határnál, ahol $U = E(\nu, J)$, szingularitással van dolgunk. Ezen technikai probléma kezelésére különböző módszereket dolgoztak ki [16–18].

Ami a félklasszikus RKR invertálási módszer pontosságát illeti, az egyetlen megkérdőjelezhető közelítés a kvantálási feltétel alkalmazása. Ennek megfelelően az RKR-módszer pontos potenciálgörbéket szolgáltat, például a CO molekulára [19] az energiaszintek kísérletitől való eltérése $0,2 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb, míg a forgási állandóké $0,0001 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb. Ezen kicsiny eltérések további csökkentésére a harmadrendű kvantálási korrekciók bevezetését javasolták [20]. Érdemes még megemlíteni, hogy a) az RKR típusú in-

verziót komplikáltabb potenciálfüggvények esetén is alkalmazhatjuk, például szimmetrikus kettős-minimum esetén PAJUNEN és CHILD adott útmutatást [21]; *b*) tisztán forgási adatok segítségével is meg lehet határozni a potenciálfüggvényt [22]; és *c*) számos próbálkozás történt az RKR-módszernek a többatomos molekulákra való kiterjesztésére [23–25].

7.1.2. MOLEKULATULAJDONSÁG FÜGGVÉNYEK INVERZIÓJA

Az RKR potenciálgörbék ismerete lehetővé teszi molekulatulajdonságok távolságfüggésének meghatározását. Az ilyen számításokat lehetővé tevő egyenletek alakja az RKR egyenletek általánosításán alapul, így azok alapján többségük egyszerűen megérthető.

STWALLEY [26] például módszert dolgozott ki egy tetszőleges $M(R)$ tulajdonságfüggvény meghatározására. Az alábbi két egyenlet is egyszerű általánosítása ($M(R)=1$ helyettesítéssel egyszerűen belátható módon) a (16)–(17) egyenleteknek:

$$\int_{R_1(U,K)}^{R_2(U,K)} M(R) dR = 2 \frac{\hbar}{(2\mu)^{1/2}} \int_{-1/2}^{v(U,K)} \frac{\langle M \rangle_{vK}}{[U - E(v, K)]^{1/2}} dv \quad (1)$$

és

$$\int_{R_1(U,K)}^{R_2(U,K)} R^{-2} M(R) dR = 2 \frac{(2\mu)^{1/2}}{\hbar} \int_{-1/2}^{v(U,K)} \frac{\langle M \rangle_{vK} B(v, K)}{[U - E(v, K)]^{1/2}} dv \quad (2)$$

ahol $K = J(J+1)$. STWALLEY további egyenletei, melyek az $RM(R)$, illetve az $R^3M(R)$ integrálokra vonatkoznak, hasonló módon levezethetők az RKR-egyenletekből. A tulajdonságfüggvények ezen számítási módja tehát megköveteli az $E(v, K)$ és $B(v, K)$ függvények, adott v tartományban a $\langle M \rangle_v$ középértékek, valamint a megfelelő $R_1(U, K)$ és $R_2(U, K)$ RKR fordulópontok ismeretét. Bár a fenti egyenletek nem tartalmazzak részleteket az

$M(R)$ függvényre vonatkozóan, valószínűtlen, hogy a számított függvényalak lényegesen eltérhet a valóságostól. Megemlítendő még, hogy STINE és NOID [27] érdekes alternatív eljárást dolgozott ki a $\mu(R)$ dipólusmomentum-függvény empirikus számítására, mely szintén a potenciál RKR-módszerrel meghatározott alakjára épít.

7.2. KVANTUMMECHANIKAI MÓDSZEREK

A potenciálfüggvény analitikus megválasztásának gondját elodázhathatnánk, ha a rendelkezésünkre álló kísérleti és elméleti adatokból a potenciálfüggvényt pontonként, analitikus függvényforma feltételezése nélkül ki tudnánk számítani. Kétatomos molekulák forgási-rezgési színképéből a kötésnyújtási rezgési potenciál értéke az oszcillátor klasszikus fordulópontjaiban, azaz pontonként, közvetlenül kiszámítható. Általános, elvben többatomos molekulákra is alkalmazható, az elsőrendű perturbációszámításon alapuló kvantummechanikai módszerek [28, 29] a kiindulási pontjai a legújabb DVR potenciál inverziós eljárásoknak [30, 31]. Ezen módszerek lényege az, hogy az ismeretlen potenciálfelületet viszonylag jól közelítő PES-ből kiindulva kiszámítjuk a kísérletileg meghatározott mennyiségek elméleti értékeit. Ezután a kísérleti és az elméleti értékek eltéréseiből meghatározzuk a PES olyan korrekcióját, amely éppen kompenzálná – legalábbis az elsőrendű perturbációszámítás érvényessége esetén – az adott eltéréseket. Az egész eljárást megismételjük a módosított potenciállal, s azt adott konvergencia feltételek eléréséig folytatjuk. Képletekkel kifejezve az eljárás a következő. A potenciális energia felület ΔV korrekciója az elsőrendű perturbációszámítás szerint az n -edik sajátérték

$$\Delta E_n = \langle \phi_n^0 | \Delta V | \phi_n^0 \rangle \quad (1)$$

korrekcióját eredményezi, ahol ϕ_n^0 a kezdeti Hamilton-operátor, $\hat{H}^0$, n -edik sajátértékének megfelelő sajátfüggvény és

$$\Delta E_n = E_n - E_n^0, \quad (2)$$

ha E_n -nel jelöljük a $\hat{H}^0 + \Delta V$ operátornak a $\hat{H}^0$ operátor E_n^0 sajátértékével korreláló sajátértékét. Megkövetelve a

$$\Delta E_n = E_n^{\text{mért}} - E_n^0 \quad (3)$$

egyenlőséget, az első egyenlet alapján olyan potenciális energia korrekciós függvényt kaphatunk, mellyel a $V + \Delta V$ potenciálfüggvény a mért adatok pontosabb leírását adja, mint a V potenciálfüggvény. A korrekciófüggvény meghatározásához tételezzük fel, hogy az előállítható véges számú DVR(GDVR) vagy spektrális bázisfüggvény lineáris kombinációjával:

$$\Delta V = \sum_{i=0}^N c_i u_i(s). \quad (4)$$

A (4) egyenletnek az (1) egyenletbe való behelyettesítésével és a szükséges integrálok kiszámításával egy algebrai egyenletrendszert,

$$\Delta \mathbf{E} = \Delta \mathbf{V} \mathbf{c}, \quad (5)$$

kapunk, melynek megoldásával az ismeretlen $\mathbf{c}$ sorfejtési együtthatók meghatározhatók. Mivel a $\Delta \mathbf{V}$ mátrix általában szinguláris, az (5) egyenlet direkt inverziójával kapott megoldás,

$$\mathbf{c} = (\Delta \mathbf{V}^T \Delta \mathbf{V})^{-1} \Delta \mathbf{V}^T \Delta \mathbf{E}, \quad (6)$$

nem vezet megfelelő, fizikailag elfogadható megoldásra. Fizikailag elfogadható, sima potenciálfüggvényt kaphatunk, ha az (5) egyenletet a szinguláris érték felbontási módszerrel (SVD) vagy ZHANG és LIGHT regularizációs módszerével [30] oldjuk meg. Az előbbi a

$$\mathbf{c} = \Delta \mathbf{V}^T (\Delta \mathbf{V}^T \Delta \mathbf{V})^{-1} \Delta \mathbf{E}, \quad (7)$$

míg az utóbbi a

$$\mathbf{c} = \mathbf{A}^{-1} \Delta \mathbf{V}^T (\Delta \mathbf{V}^T \mathbf{A}^{-1} \Delta \mathbf{V})^{-1} \Delta \mathbf{E} \quad (8)$$

megoldást adja, ahol $\mathbf{A}$ a regularizációs operátor mátrixa az $\{u_i\}_{i=0}^N$ bázison. A regularizációs operátort úgy választjuk, hogy a potenciális energia korrekciós függvény sima legyen. A legegyszerűbb esetben a regularizációs operátor differenciál operátorok lineáris kombinációja [30]. A c sorfejtési együtthatók kiszámításával egyben a potenciális energia függvény korrekcióját (lásd (4) egyenlet) is meghatároztuk. Látni kell azonban, hogy a potenciálkorrekció, mivel elsőrendű perturbációs számításból ered, a kívánt ΔE -től némileg eltérő energiakorrekcióhoz vezet. Ezért az (1)–(8) számításokat meg kell ismételni, mégpedig úgy, hogy kiindulási potenciálként az előző ciklusban kapott, ΔV függvénnyel korrigált potenciált vesszük. Az iterációt a kívánt pontosság eléréséig kell folytatni.

Perturbációs számítást nem alkalmazó, de DVR alapú a [33–37] munkákban közölt inverziós módszer. A DVR-t felhasználó módszerekkel a potenciális energia függvény értéke DVR pontokban kiszámítható közvetlenül a kísérleti adatokból analitikus függvény forma előírása nélkül, ha a DVR-t megfelelő regularizációs (Tikhonov-, általánosított inverz vagy szinguláris érték felbontás [32]) módszerrel kombináljuk. A GDVR és regularizációs módszerek kombinálása elvileg lehetővé teszi a potenciális energia felület teljes, pontonkénti feltérképezését a rendelkezésre álló kísérleti és elméleti adatok által meghatározott konfigurációs tér tartományban. Miután a potenciálfelület már legalább pontonként ismert, ismét megpróbálkozhatunk a potenciálfüggvény analitikus megadásával. A GDVR és a DAF, valamint kombinációjuk ennek a feladatnak a megoldásában is fontos szerepet játszhat.

Újabbán egy nagyon érdekes, a gerjesztett elektronállapotok potenciális energia felületeinek meghatározására alkalmas inverziós módszer [38] is a rendelkezésünkre áll.

Végül szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy a legkézenfekvőbb megoldás a potenciális energia felület meghatározásával kapcsolatos problémákra az lenne, ha egyáltalán nem lenne szükség potenciálfelületekre, azaz ha a molekula Schrödinger-egyenletét az elektron és magok mozgásai közelítő szétválasztása nélkül oldanánk meg. Az ilyen megoldást esetleg lehetővé tevő direkt módsze-

rek [39] a különböző elméleti eredményeknek (mint például DAF, GDVR) köszönhetően a nem túl távoli jövőben lényeges szerephez juthatnak a kémiai reakciók és a molekulák rezgési mozgásainak kutatásában.

IRODALOM

- [1] Y. P. VARSHNI: *Rev. Mod. Phys.* **29**, 664 (1957) és a benne közölt hivatkozások.
- [2] (a) R. RYDBERG: *Z. Phys.* **73**, 376 (1931); **80**, 514 (1933). (b) O. KLEIN: *ibid* **76**, 226 (1932). (c) A. L. G. REES: *Proc. Phys. Soc.* **59**, 998 (1947).
- [3] J. L. DUNHAM: *Phys. Rev.* **41**, 713 (1932).
- [4] J. E. KILPATRICK: *J. Chem. Phys.* **30**, 801 (1959).
- [5] G. SIMONS – R. G. PARR – J. M. FINLAN: *J. Chem. Phys.* **59**, 3229 (1973).
- [6] H. MARGENAU – G. M. MURPHY: *The Mathematics of Physics and Chemistry*. Van Nostrand, New York 1956.
- [7] M. P. FERNANDEZ-LIENCRES – A. NAVARRO – J. J. LOPEZ – M. FERNANDEZ – V. SZALAY – T. DE LOS ARCOS – J. V. GARCIA-RAMOS – R. M. ESCRIBANO: *J. Phys. Chem.* **100**, 16058 (1996).
- [8] G. C. SCHATZ: *Rev. Mod. Phys.* **61**, 669 (1989).
- [9] T.-S. HO – H. RABITZ: *J. Chem. Phys.* **104**, 2584 (1996).
- [10] N. E. KLEPEIS – A. L. L. EAST – A. G. CSÁSZÁR – W. D. ALLEN – T. J. LEE – D. W. SCHWENKE: *J. Chem. Phys.* **99**, 3865 (1993).
- [11] J. N. MURREL – S. CARTER – S. C. FARANTOS – P. HUXLEY – A. J. C. VARANDAS: *Molecular Potential Energy Surfaces*. Wiley, New York 1984.
- [12] W. C. STWALLEY: *Chem. Phys. Lett.* **19**, 337 (1973).
- [13] W. C. STWALLEY: *J. Chem. Phys.* **63**, 3062 (1975).
- [14] W. C. STWALLEY: *Contemp. Phys.* **1**, 65 (1978).
- [15] (a) G. HERZBERG: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, New York 1945; (b) G. HERZBERG: *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, New York 1950.
- [16] J. TELLINGHUISEN: *J. Mol. Spectrosc.* **44**, 194 (1972).
- [17] S. M. KIRSCHNER – J. K. G. WATSON: *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 321 (1974).
- [18] J. N. HUFFAKER: *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 1 (1977).
- [19] A. W. MANTZ – J. K. G. WATSON – K. N. RAO – D. L. ALBRITTON – A. L. SCHMETEKOPF – R. N. ZARE: *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 180 (1971).
- [20] R. J. LEROY: *Semiclassical methods in molecular scattering and spectroscopy*. (ed. M. S. CHILD), NATO ASI Series C, Ch. 3, Reidel, Dordrecht 1980.
- [21] P. PAJUNEN – M. S. CHILD: *Mol. Phys.* **40**, 597 (1980).
- [22] M. S. CHILD – D. J. NESBITT: *Chem. Phys. Lett.* **149**, 404 (1988).
- [23] V. FAIREN – V. LOPEZ: *J. Chem. Phys.* **88**, 7572 (1988).
- [24] H. ROMANOWSKI – R. B. GERBER – M. A. RATNER: *J. Chem. Phys.* **88**, 6757 (1988).

- [25] M. S. CHILD – D. J. NESBITT: Chem. Phys. Lett. **149**, 404 (1988).
- [26] W. C. STWALLEY: Chem. Phys. Lett. **19**, 337 (1973).
- [27] J. R. STINE – D. W. NOID: J. Chem. Phys. **78**, 3647 (1983).
- [28] W. M. KOSMAN – J. HINZE: J. Mol. Spectrosc. **56**, 93 (1975).
- [29] I. P. HAMILTON – J. C. LIGHT – K. B. WHALEY: J. Chem. Phys. **85**, 5151 (1986).
- [30] D. H. ZHANG – J. C. LIGHT: J. Chem. Phys. **103**, 9713 (1995).
- [31] Q. WU – J. Z. H. ZHANG: Chem. Phys. Lett. **252**, 195 (1996).
- [32] W. H. PRESS – B.P. FLANNERY – S. A. TEUKOLSKY – W. T. VETTERLING: Numerical Recipes. Cambridge University Press, Cambridge 1989.
- [33] H. HEO – T.-S. HO – K. K. LEHMANN – H. RABITZ: J. Chem. Phys. **97**, 852 (1992).
- [34] T.-S. HO – H. RABITZ: J. Phys. Chem. **97**, 13447 (1993).
- [35] R. BOYD – T.-S. HO – H. RABITZ – D. A. PADMAVATHI – M. K. MISHRA: J. Chem. Phys. **101**, 2023 (1994).
- [36] T.-S. HO – H. RABITZ – S.E. CHOI – M. I. LESTER: J. Chem. Phys. **102**, 2282 (1995).
- [37] T.-S. HO – H. RABITZ: J. Chem. Phys. **89**, 5614 (1988); **90**, 1519 (1989); **91**, 7590 (1989); **94**, 2305 (1991); **96**, 7092 (1992).
- [38] (a) M. SHAPIRO: J. Chem. Phys. **103**, 1748 (1995); (b) M. SHAPIRO: J. Phys. Chem. **100**, 7859 (1996); (c) M. SHAPIRO: Chem. Phys. Lett. **242**, 548 (1995).
- [39] (a) R. CAR – M. PARRINELLO: Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985); (b) D. K. REMLER – P. A. MADDEN: Mol. Phys. **70**, 921 (1990); (c) M.C. PAYNE – M. P. TETER – D. C. ALLAN – T. A. ARIAS – J. D. JOANNOPOULOS: Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992); (d) E. DEUMENS – A. DIZ – R. LONGO – Y. ÖHRN: Rev. Mod. Phys. **66**, 917 (1994); (e) D. MARX – M. PARRINELLO: J. Chem. Phys. **104**, 4077 (1996); (f) S. SHIN – H. METIU: J. Phys. Chem. **100**, 7867 (1996).

8. EREDMÉNYEK, PÉLDÁK

A molekularezgések elméletének áttekintése után szeretnénk az olvasó figyelmébe ajánlani néhány olyan, a szakirodalomban megjelent munkát, melyek jól szemléltetik az elméleti módszerek fejlődését, azok alkalmazásait, valamint az elméleti és gyakorlati módszerek egymás folyamatos fejlődését elősegítő kölcsönhatását.

8.1. HÁROMATOMOS MOLEKULÁK SPEKTROSKÓPIÁJA

A háromatomos molekulák forgási-rezgési színképének számítása [1–49] – jöllehet számos programcsomagot [36–44] fejlesztettek ki erre a célra – még a mai napig sem tekinthető minden részletében megoldottnak. Óriási előrelépésnek számít, hogy egyes háromatomos molekulák esetében, mint például a H_3^+ [18], az FHF^- anion [45], amely egyike a legerősebb hidrogénkötést tartalmazó specieszeknek, a HO_2 [46–47], illetve a LiCN [48], valamennyi, a disszociációs gát alatti kötött rezgési állapot energiáját, sőt az ArHCl [49] és a HO_2 [46] specieszeknél egyes rezonancia (nem kötött) állapotokat is sikerült kiszámítani.

8.1.1. A H_3^+ MOLEKULAION

Az X_3 általános összegképletű molekulák a legegyszerűbb véges, magasabb rendű szimmetriatengellyel rendelkező molekulák. Szimmetriájuk és egyszerűségük miatt az elméleti kutatók kedvenc példáiává váltak olyan fogalmak szemléltetésére, mint degenerált

szimmetria specieszek, degenerált normálkoordináták, többszörös disszociációs csatornák, valamint a Jahn–Teller-effektus.

Rengetegen vizsgálták a legegyszerűbb többatomos molekulát, a mindössze két elektront tartalmazó H_3^+ molekulaiont (és izotóphyettesített származékait). A H_3^+ fontos szerepet játszik az asztrofizikában, az úgynevezett fémmentes csillagok viselkedésének modellezésénél, ahol partíciós függvényének számításához szükség van a 2000 K fölött betöltött összes rezgési-forgási állapot ismeretére. A H_3^+ molekulaionnak fontos szerepet tulajdonítanak a csillagközi kémiában is, ahol a $H_3^+ + X \rightarrow HX^+ + H_2$ reakcióban a molekulaion partnere például a CO vagy az N_2 molekula lehet. A H_3^+ laboratóriumi nagy felbontású IR színeképének felvétele elsőként OKA-nak sikerült [2]. Megjegyzendő, hogy már az első színekép elemzésénél fontos szerep jutott az akkor elérhető legjobb elméleti eredményeknek [3]. CARNEY és PORTER [3] számításaikban (a) a rezgési potenciális energia felületet ötödrendű SPF sorfejtéssel közelítették; (b) bázisfüggvényekként Morse, valamint harmonikus oszcillátor sajátfüggvényeket használtak; és (c) a Hamilton-mátrix elemeit a DVR módszert megalapozó HEG (HARRIS–ENGERHOLM–GWINN) [6] transzformációs módszerrel számították ki. Míg CARNEY és PORTER a rezgési feladat variációs megoldására törekedett, addig WATSON [7], valamint MAJEWSKI és munkatársai [8] perturbáció számítással – pontosabban a kontakt transzformáció és a Padé-közelítés alkalmazásával – effektív energia operátor modelleket dolgoztak ki.

A releváns kísérleti adatok számának drasztikus növekedésével szükségessé vált egyre pontosabb, és így egyre bonyolultabb számítások elvégzése [4,5,11–18]. A H_3^+ molekulaion ezzel véglegesen az elméleti molekulaszpektroszkópia egyik legfontosabb teszt molekulájává vált. Itt csupán néhány modellt említünk, melyek mindegyike hozzájárult a H_3^+ molekulaion forgási-rezgési színeképének és dinamikájának megértéséhez. A Morse-oszcillátor alapú

modellben a kinetikus és a potenciális energiában egyaránt közelítő, az $y_i = 1 - \exp(-a\Delta r_i)$ koordináták (ahol r_i ($i = 1, 2, 3$) az X_3 háromszög oldalainak hossza és a egy paraméter) szerint sorba fejtett forgási-rezgési energia operátor sajátérték feladatát oldották meg variációs módszerrel [9–10]. Számos, különböző koordináta-rendszereket (hipergömbi, Jacobi) felhasználó, DVR [11–15] és szigorúan vett variációs [16] számítást is végeztek.

A rendelkezésre álló elméleti módszerek elvben lehetővé teszik, míg a kísérleti eredmények megkövetelik az alapállapottól a disszociációs gát magasságáig terjedő energiatartomány és részben a disszociációs gát fölötti energiatartomány kötött és rezonancia állapotainak tanulmányozását. Bár nagyszámú pontos kvantumkémiái számítás jelent meg a H_3^+ molekulaion potenciális energia felületére vonatkozóan [19,20], a legtöbb kvantummechanikai alapú rezgési-forgási energiaszint számítás MEYER és munkatársai (MBB) *ab initio* potenciális energia felületét [19a] alkalmazta. Ez a PES a minimum fölött 25.000 cm^{-1} -ig 69 pontban határozza meg a potenciális energiát, a kvantumkémiái számítások a teljes konfigurációs kölcsönhatás (FCI) módszere, valamint egy $[10s4p2d]$ kontrahált Gauss-típusú bázis (CGTF) segítségével történtek. A legtöbb publikált PES közös jellemzője, hogy bár rendkívül pontosak az egyensúlyi molekulageometria közelében, ahogy a molekulaion a disszociáció felé halad, úgy egyre kevésbé biztosítanak pontos leírást. Ahhoz ugyanis, hogy a H_3^+ disszociációs viselkedését jól jellemző PES-t állíthassunk elő, két disszociációs csatornát is figyelembe kell venni: $H_2(X^1\Sigma_g^+) + H^+$, illetve $H_2^+(X^2\Sigma_g^+) + H(X^1\Sigma_g^+)$. Ennek az oka, hogy egyes nagy H_2/H_2^+ távolságokra valójában a $H_2 + H^+$ rendszer az alacsonyabb energiájú, azaz a valódi PES egy elkerült kereszteződést tartalmaz. A kételektronos H_3^+ rendszerre az egyik legpontosabb globális felületet SCHINKE, DUPUIS, és LESTER (SDL) [19b] számolta a FCI módszer, valamint egy $[5s3p]$ GTF bázis segítségével. A kvantumkémiái számítást 650 pontban végezték el, a

pontokat szisztematikusan választották meg az $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Theta\}$ Jacobi-koordináták alapján, ahol R az egyik proton távolsága a H–H kötés középpontjától, r a H–H kötéshossz, míg Θ az $\mathbf{R}$ és $\mathbf{r}$ vektorok által bezárt szög. Az egyes geometriai paraméterekre alkalmazott tartományok a következők voltak: $0 < R < 10a_0$, $0,6a_0 < r < 2,6a_0$, és $0^\circ < \Theta < 90^\circ$. Az *ab initio* eredmények korrigálásával határoztak meg egy globális PES-t, azonban felületük több kívánnivalót is hagy maga után: (a) az általuk alkalmazott függvényalak hiányosságai folytán a felület nem-folytonos deriváltakkal rendelkezik; (b) a felület nagyobbik részén a PES nem tükrözi a H_3^+ rendszer szimmetriáját; és (c) bizonyos alacsony energiájú geometriákra a PES fizikailag nem értelmezhető, mély lokális minimumokat szolgáltat. A potenciálfelület ezen problémáinak kiküszöbölése folyamatban van, a kutatások még nem zárultak le [18], már csak amiatt sem, mert a H_3^+ molekulaion híres CARRINGTON–KENNEDY-színképét [1c,d] még távolról sem sikerült teljesen megérteni. A H_3^+ molekulaion kutatás eredményeit legújabban TENNYSON és MILLER foglalta össze [20], bár 1995 óta is számos érdekes kutatási eredményt közöltek a H_3^+ rendszerre [5,18].

8.1.2. A VÍZMOLEKULA

A vízmolekula forgási-rezgési tulajdonságai megismerésére irányuló kutatások fontosságát aligha lehet túlbecsülni. Bőséges, és egyre növekvő mennyiségű kísérleti adat [50] áll rendelkezésre, melyek értelmezésére, valamint a vízmolekula forgási-rezgési dinamikájára vonatkozó ismeretek megszerzésére az elméleti módszerek teljes tárházát bevetették [21–35]. Ez a kutatási irány új lendületet kapott azt követően, hogy a egyes napfoltokon felfedezték a víz jelenlétét [33b], hiszen a Nap spektrumában az észlelt vonalsűrűség megközelíti az 50 vonal/cm^{-1} -et, ami azt jelenti, hogy az észlelt sávok azonosításához a $0,1 \text{ cm}^{-1}$ -t jelentősen meghaladó elméleti pontosságot kell elérni.

A H_2O molekula első viszonylag pontosnak vehető, negyedrendű anharmonikus erőter számítását egy ma már klasszikusnak számító közleményben MILLS és munkatársai végezték el [21]. A színkép magasan gerjesztett kötésszög deformációs és kötésnyújtási rezgési tartományainak elemzésére tett erőfeszítések új elméleti modelleket – például a merev, félmerev, és nem merev nagy amplitúdójú kötésszög deformációs modelleket [22–24], a lokális rezgési (local mode) modelleket [26–29], valamint a perturbáció-rezonancia modellt [35] – eredményeztek.

Vitathatatlan, hogy a valamennyi belső szabadsági fokot közelítések nélkül figyelembe vevő variációs számítások a legalkalmasabbak az összes kísérleti adatot magában foglaló elemzésekhez. Fontos ugyanakkor megemlíteni, hogy egyszerű közelítő módszerek, mint például az alacsony rendű perturbáció számítás [25], valamint a perturbáció-rezonancia számítás [35] alkalmasak lehetnek meglepően széles színeképtartományok leírására (lásd a 4. táblázat eredményeit).

4. táblázat

Számított (PERES) és mért rezgési energiaszintek (cm^{-1}) a víz három izotopomerjére^a

<i>P</i>	H_2^{16}O		H_2^{18}O		D_2^{16}O	
	PERES	kís.	PERES	kís.	PERES	kís.
1	1599,2	1594,7	1592,7	1588,3	1181,1	1178,4
2	3151,9	3151,6	3139,5	3139,1	2336,0	2336,8
	3662,9	3657,1	3655,1	3653,2	2675,3	2671,6
	3747,0	3755,9	3732,8	3741,6	2781,8	2787,7
3	4662,4	4666,8	4644,7	4648,5	3467,2	–
	5264,7	5235,0	5250,1	5221,3	3860,5	–
	5326,2	5331,2	5305,4	5310,5	3952,6	3956,2

^a *P* = polyad pszeudokvantumszám. PERES = számítások a perturbáció-rezonancia modell keretein belül [35b]; a felhasznált negyedrendű erőter az aug-cc-pVQZ CCSD(T) szinten került számításra. kís. = kísérleti adatok [50].

A vízmolekula forgási–rezgési színeképének számítására a variációs módszerek különböző változatai kerültek felhasználásra. Különösen LIGHT [30] és TENNYSON [31–33] DVR alapú számításai figyelemre méltóak. A jelenleg elérhető legpontosabb, a kísérleti adatokat legjobban reprodukáló háromdimenziós potenciál felület TENNYSON és kollégái munkájának [33] eredménye, így ezt az alábbiakban részletesebben is tárgyaljuk. A H_2O molekula forgási–rezgési színeképének legújabb számításaiban [33] már a Born–Oppenheimer- és a nem-relativisztikus közelítésen is túlléptek, mivel a kísérleti színekép értelmezésére a BO-modell keretében számított nem-relativisztikus PES nem bizonyult elegendően pontosnak.

POLYANSKI, JENSEN és TENNYSON (PJT) számításaikban különösen nagy pontosságot értek el az egzakt kinetikus energia (EKE) operátor, valamint egy flexibilis potenciális energia függvény alkalmazásával [31–33]. A potenciális energia függvénynek a kötéshosszaktól való függését Morse-típusú koordinátákkal reprezentálták. Úgy találták [32a], hogy ha a Morse-kordinátákbeli sorfejtést csupán negyedik rendig végzik el, úgy a PES nem kellően pontos reprezentációját állítják elő. Ennek megfelelően a későbbi munkákban [32b] hetedrendű tagokat is figyelembe vettek. Így az általuk alkalmazott globális PES a következő alakú:

$$V(\Delta r_1, \Delta r_2, \bar{\rho}) = V_0(\bar{\rho}) + \sum_j F_j(\bar{\rho}) y_j + \sum_{j \leq k} F_{jk}(\bar{\rho}) y_j y_k + \\ + \sum_{j \leq k \leq l} F_{jkl}(\bar{\rho}) y_j y_k y_l + \sum_{j \leq k \leq l \leq m} F_{jklm}(\bar{\rho}) y_j y_k y_l y_m + V_1 \quad (1)$$

ahol a j , k , l , és m indexek értéke 1, illetve 3 lehet, $y_j = 1 - \exp(-a_j \Delta r_j)$, $\Delta r_j = r_j - r_j^e$, és r_j^e ($j=1,3$) az egyensúlyi O–H kötéshossz. Bár a V_1 hozzájárulás általános alakja,

$$V_1 = \sum_{j \leq k \leq l \leq m \leq n} f_{jklmn} y_j y_k y_l y_m y_n + \sum_{j \leq k \leq l \leq m \leq n \leq o} f_{jklmno} y_j y_k y_l y_m y_n y_o + \\ + \sum_{j \leq k \leq l \leq m \leq n \leq o \leq p} f_{jklmnop} y_j y_k y_l y_m y_n y_o y_p \quad (2)$$

meglehetősen bonyolult, modell számítások azt mutatták, hogy elegendő a következő tagok figyelembevétele a PES-ben:

$$V_1 = f_{11111}(y_1^5 + y_3^5) + f_{111111}(y_1^6 + y_3^6) + f_{1111111}(y_1^7 + y_3^7). \quad (3)$$

A fenti kifejezésekben $\bar{\rho}$ a HOH kötésszög kiegészítő szöge, az $F_{jkm...}$ koeficiensek (kifejtési együtthatók) az egyensúlyi (ρ_e) és pillanatnyi ($\bar{\rho}$) kötésszögek függvényei, míg a molekula hajlítási mozgását leíró $V_0(\bar{\rho})$ függvény,

$$V_0(\bar{\rho}) = \sum_{i=1}^{12} f_0^{(i)} (\cos \rho_e - \cos \bar{\rho})^i, \quad (4)$$

választásánál PJT a kötéshosszakat az egyensúlyi értékeiknél rögzítettnek választotta.

Minthogy PJT az egzakt kinetikus energia operátort alkalmazták számításaikban, így a számított rezgési-forgási szintek pontossága igazából a PES analitikus reprezentálására választott függvény flexibilitásától függött. Bár a PES finomítása során 3200 kísérletileg észlelt szintet vettek figyelembe, a számított és kísérleti szintek átlagos eltérése mindössze $0,6 \text{ cm}^{-1}$ volt, a (000) rezgési szint közelében észlelt 221 forgási szintet pedig mindössze $0,087 \text{ cm}^{-1}$ -es hibával számították. Megjegyzendő még, hogy a víz modern potenciális energia függvényeinek alakja olyan, hogy már figyelembe veszi az inverziós mozgás lehetőségét, hiszen a szabad vízmolekula inverziós gátmagassága mindössze $\approx 11000 \text{ cm}^{-1}$.

8.2. HÁROMNÁL TÖBB ATOMOS MOLEKULÁK SPEKTROSKÓPIÁJA

Háromnál több atomos molekuláknál – amennyiben a kísérleti színképek értelmezése a normálkoordináta modell segítségével már nem lehetséges – a forgási-rezgési energiaszintek számítása nem sorolható a rutin jellegű kutatási feladatok közé. Valamennyi belső szabadsági fokot figyelembe vevő számításokat végeztek ugyanakkor például a H_2CO [51], a CH_2O [52], a H_2O_2 [52–53], a $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ [54], a CD_3H [55], a C_2H_2 [56] és a pirazin [57] molekulákra.

A számítási nehézségek jelentősen mérsékelhetők a redukált (csökkentett) dimenziójú modellek [58] segítségével, melyek lehetővé teszik nagy molekulák bizonyos rezgési-forgási tulajdonságainak megértését. MANDZIUK és BACIC ilyen redukált dimenziójú modell segítségével tanulmányozta komplexek és a fullerénekbe zárt neon atom van der Waals rezgési állapotait [59–60].

Különösen nagy kihívást jelentenek a molekulák forgási-rezgési dinamikáját kutatók számára a van der Waals klaszterek (például He_3 , He_{20} , H_2He_n , ahol $n = 4\text{--}14$). Ennek oka egyrészt az, hogy ezek a klaszterek igen sok atomból is állhatnak, másrészt pedig az ilyen klaszterek potenciális energia felületének igen sok lokális, alacsony energiagáttal elválasztott minimuma van. Ezek a klaszterek rendkívül flexibilisek, és ezért is nagyon nehéz a rezgési sajátfüggvények közelítésére jól felhasználható bázisfüggvényeket találni. Mindezen nehézségek leküzdésére a Monte Carlo-módszerek tűnnek a legalkalmasabbnak. WHALEY és BARNETT sikerrel alkalmazták a Monte Carlo-módszereket különböző He_n klaszterek tanulmányozására [61–63]. Ennek ellenére a kisebb klaszterekre a DVR módszer is sikerrel alkalmazható [64]. Kémiai kötésekkel felépített többatomos molekulák rezgési energiaszintjeinek számítására WATTS és munkatársai, illetve LESTER és munkatársai dolgoztak ki Monte Carlo-módszereket [65–68].

A C_2H_3^+ molekulaion egy szokatlan szerkezetű, rendkívül flexibilis speciesz [69–74]. Legjellegzetesebb belső mozgása első közelítésben úgy írható le, mint egy, a C_2 kétatomos molekula körül for-

gő egyenlő oldalú háromszög, melynek csúcsaiban a H atomok ülnek [73]. A Car–Parrinello-módszer alkalmazásának szép példája MARX és CAR munkája [75]. Ezek a kutatók a potenciális energia felületet expliciten nem használó számításaikban rámutattak a r_i ($i = 1, 2, 3$) Coulomb robbanási kísérleti eredmények korábbi értelmezésének [76] jelentős ellentmondásaira.

8.3. POTENCIÁLIS ENERGIA FELÜLETEK FINOMÍTÁSA

A forgási-rezgési modell – azaz a forgási-rezgési Hamilton-operátor – egyetlen bizonytalan eleme (a Born–Oppenheimer-közelítés érvényességét feltételezve) a potenciális energia operátor, hiszen egzakt megadásához, ellentétben a kinetikus energia operátorával, nem elegendő a molekulát felépítő részecskék tulajdonságainak (tömeg, töltés stb.) ismerete. Ha a potenciális energia modell rossz vagy nem megfelelően pontos, akkor még az egzakt kinetikus energia (EKE) operátorral számított színekép is jelentősen eltér a kísérletileg megfigyelhetőtől. A potenciális energia függvény javítása (finomítása) ezen eltérések felhasználásával történik, és megkívánja az elméleti színekép ismételt, többszöri kiszámítását mindaddig, amíg a kísérleti eredményeket a megkívánt vagy elérhető pontossáig nem reprodukáljuk. A háromatomos molekulákra elérhető pontosságot jól mutatják a víz molekulájára megadott adatok (lásd 8.1.2 fejezet). Négyatomos molekulák rezgési (és forgási) energiáinak a variációs, valamennyi belső szabadsági fokot figyelembe vevő kiszámítása már önmagában is rendkívül számítógépidő igényes feladat. Ennek megfelelően négyatomos molekulákra a PES finomítására ritkán került sor. Többatomos molekulákra a legtöbb, a potenciális energia felület finomítására írt program egyszerűbb, például redukált dimenziójú, modell Hamilton-operátort használ, vagy a potenciális energia sorfejtésén (anharmonikus erőter) alapul.

8.3.1. ANHARMONIKUS ERŐTEREK

WATSON normálkoordináta Hamilton-operátorán és a belőle levezetett spektroszkópiai állandók illesztésén alapuló anharmonikus erőter meghatározó eljárások [21,35,77] talán a legegyszerűbbek, használhatóságuk azonban korlátozott. Először is, a meghatározandó erőállandók száma többnyire nagyobb az illesztendő kísérleti adatok számánál. Másodszor, számos kísérleti adat olyan energiatartományba eshet, ahol a normálkoordináta modell érvényét veszti, nem használható fel. E módszer alkalmazásánál fellépő problémákat jól tükrözik a háromatomos HCN/HNC [78], illetve a HOCl [79] molekulákkal kapcsolatos legújabb számítások.

Mindazonáltal az erőállandó modellek, elsősorban egyszerűségük miatt, továbbra is fontos szerepet töltenek be a molekulák rezgési, rezgési-forgási színeképeinek elemzésénél. Ennek egyik oka, hogy legegyszerűbben segítségükkel lehet a PES-t közelíteni, valamint becslést adni adott szintű kvantumkémiai számítások hibájára a VPT2 módszer, illetve variánsai segítségével számított különböző molekulaállandókon keresztül. Ennek megfelelően többben is szisztematikusan vizsgálták a negyedrendű erőterek, valamint a belőlük számítható spektroszkópiai állandók pontosságát különböző kvantumkémiai szinteken (például HF, CISD, CCSD és CCSD(T)) [80–85]. A VPT2 modellen alapuló részletes kvantumkémiai számítások világosan megmutatták, hogy már Hartree–Fock (HF) szinten is általában megfelelő pontossággal számíthatók a molekulaállandók, míg a korrelációs energiát is figyelembe vevő számítások pontos állandókat eredményeznek, amennyiben az egyszerű VPT2 modell alkalmazható. A harmonikus és anharmonikus alapfrekvenciák számítása során szokásos pontosságot jól tükrözik a 5. táblázat adatai. Természetesen, ha a CISD-nél magasabb szintű kvantumkémiai módszereket, pl. CCSD(T), alkalmazunk az anharmonikus erőter számításokra, úgy a számítási hiba is jelentősen tovább csökken. A CCSD(T) módszer, valamint *spdf*, illetve *spdfg* bázisok alkalmazása esetén az alapfrekvenciák számításának hibája általában kisebb 10 cm^{-1} -nél.

5. táblázat

Negyedrendű erőterekből VPT2 módszerrel számítható harmonikus (ω) és anharmonikus (ν) rezgési alapfrekvenciák cm^{-1} egységekben

mole- kula	DZ	RHF	TZ2P	RHF	TZ2P	CISD	Kís.	
	ω_i	ν_i	ω_i	ν_i	ω_i	ν_i	ω_i	ν_i
HCN	2327	2304	2408	2385	2239	2213	2127	2097
	883	874	868	853	779	762	727	714
	3697	3565	3603	3488	3496	3372	3443	3312
CO ₂	1400	1376	1507	1486	1426	1406	1354	1333
	717	711	768	757	706	704	673	668
	2385	2326	2551	2503	2469	2423	2397	2349
OCS	797	781	887	873	892	880	875	863
	535	531	583	579	551	547	524	521
	2170	2136	2297	2266	2196	2164	2093	2060

Megjegyzendő, hogy a negyedrendű erőterek és a VPT2 módszer azon egyszerű alkalmazása, mely alap- és felhang rezgések meghatározására irányul, különösen fontos lehet azokban az esetekben, amikor új, reaktív vagy rövid életű molekulaspecíeszek keresésére, illetve azonosítására kívánjuk felhasználni a számítások eredményeit.

8.4. NAGY AMPLITÚDÓJÚ REZGÉSEK

A normálkoordináta modell alkalmazásával kapcsolatos nehézségek egy része feloldható, ha egy vagy több nagy amplitúdójú belső mozgás (rezgés) leírására görbe vonalú belső koordinátákat vezetünk be, míg a többi rezgést továbbra is normálkoordinátákkal írjuk le. A nagy amplitúdójú belső mozgások (vetődés, belső forgás, inverzió) és a normálkoordinátákkal leírt rezgések kölcsönhatását perturbáció számítással vesszük figyelembe. Az így kapott effektív nagy amplitúdójú belső mozgási energia operátor [85–88] lényegében egy csökkentett dimenziójú Hamilton-operátor. Ezen operátor különböző változatai, mint például a merev, félmerev és nem merev

modellek, számos fizikai és/vagy kémiai szempontból érdekes és fontos molekula potenciál felületének és geometriájának meghatározásához vezettek [89]. Például a propadienon molekula mikrohullámú színképének egy ilyen félmerev modellel véghezvitt elemzésével megállapították, hogy a molekula, jóllehet kettős kötésekkel összekapcsolt atomokból áll, nem lineáris, hanem cikcakk szerkezetű [90]. Ezt az eredményt elméleti, *ab initio* szintű kvantumkémiai számítások is alátámasztották [91].

8.5. POTENCIÁL INVERZIÓS ELJÁRÁSOK

A legújabb (G)DVR alapú potenciál inverziós eljárásokkal a többatomos molekulák rezgési potenciális energia felülete analitikus függvény forma feltételezése nélkül is meghatározható. Ilyen számításokkal határozta meg az ArHCl molekula kétdimenziós felületét (az OH kötéshossz került rögzítésre) ZHANG és LIGHT [92], illetve ZHANG és WU [93]. Mivel a potenciál inverziós eljárások a felületet pontonként adják meg és további dinamikai számításokban szükség lehet a potenciális energia értékére a konfigurációs tér más pontjaiban is, felmerül a kérdés, hogy milyen módon lehetne egy, a valódi felületet hűen közelítő modell potenciál felületet megszerkeszteni a felület adott pontjainak ismeretében. A szétosztott köze-lítő funkcionálok és a GDVR módszerek ennek a feladatnak a megoldásában is eredményesen alkalmazhatók [94–98].

IRODALOM

- [1] (a) P. DROSSART – J. P. MAILLARD – J. CALDWELL – S. J. KIM – J. K. G. WATSON – W. A. MAJEWSKI – J. TENNYSON – S. MILLER – S. K. ATREYA – J. T. CLARKE – J. H. WAITE Jr. – R. WAGNER: *Nature* **340**, 539 (1989); (b) A. CARRINGTON – I. R. MCNAB – Y. D. WEST: *J. Chem. Phys.* **98**, 1073 (1993); (c) A. CARRINGTON – J. R. BUTTENSCHAW – R. A. KENNEDY: *Mol. Phys.* **45**, 753 (1982); (d) A. CARRINGTON – R. A. KENNEDY: *J. Chem. Phys.* **81**, 91 (1984).
- [2] T. OKA: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 531 (1980).

- [3] (a) G. D. CARNEY – R. N. PORTER: *J. Chem. Phys.* **60**, 4251 (1974); (b) G. D. CARNEY – R. N. PORTER: *J. Chem. Phys.* **65**, 3547 (1976); (c) G. D. CARNEY – R. N. PORTER: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 537 (1980).
- [4] (a) J. R. HENDERSON – J. TENNYSON: *Chem. Phys. Lett.* **173**, 133 (1990); (b) J. R. HENDERSON – J. TENNYSON – B. T. SUTCLIFFE: *J. Chem. Phys.* **96**, 2426 (1992); (c) B. M. DINELLI – O. L. POLYANSKI – J. TENNYSON: *J. Chem. Phys.* **103**, 10433 (1995).
- [5] V. A. MANDELSHTAM – H. S. TAYLOR: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 847 (1997).
- [6] (a) D. O. HARRIS – G. G. ENGERHOLM – W. D. GWINN: *J. Chem. Phys.* **43**, 151 (1965); (b) J. C. LIGHT – I. P. HAMILTON – J. V. LILL: *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [7] J. K. G. WATSON: *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 350 (1984).
- [8] W. A. MAJEWSKI – M. D. MARSHALL – A. R. W. MCKELLAR – J. W. C. JOHNS – J. K. G. WATSON: *J. Mol. Spectry.* **122**, 341 (1987).
- [9] V. SPIRKO – P. JENSEN – P. R. BUNKER – A. CEJCHAN: *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 183 (1985).
- [10] P. JENSEN – V. SPIRKO – P. R. BUNKER: *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 269 (1986).
- [11] R. M. WHITNELL – J. C. LIGHT: *J. Chem. Phys.* **90**, 1774 (1989).
- [12] J. TENNYSON – J. R. HENDERSON: *J. Chem. Phys.* **91**, 3815 (1989).
- [13] Z. BACIC – J. Z. H. ZHANG: *Chem. Phys. Lett.* **184**, 513 (1991).
- [14] J. TENNYSON – B. T. SUTCLIFFE: *Mol. Phys.* **58**, 1067 (1986).
- [15] (a) J. R. HENDERSON – J. TENNYSON – B. T. SUTCLIFFE: *J. Chem. Phys.* **98**, 7191 (1993); (b) M. J. BRAMLEY – J. W. TROMP – T. CARRINGTON Jr. – G. C. COREY: *J. Chem. Phys.* **100**, 6175 (1994); (c) J. K. G. WATSON: *Can. J. Phys.* **72**, 702 (1994).
- [16] (a) S. CARTER – W. MEYER: *J. Chem. Phys.* **93**, 8902 (1993); (b) S. CARTER – W. MEYER: *J. Chem. Phys.* **96**, 2424 (1992).
- [17] G. D. CARNEY – S. M. ADLER – GOLDEN – D. C. LESSESKI: *J. Chem. Phys.* **84**, 3921 (1986).
- [18] J. R. HENDERSON – J. TENNYSON: *Mol. Phys.* **89**, 953 (1996).
- [19] (a) W. MEYER – P. BOTSCHWINA – P. BURTON: *J. Chem. Phys.* **84**, 891 (1986); (b) R. SCHINKE – M. DUPUIS – W. A. LESTER, Jr.: *J. Chem. Phys.* **72**, 3909 (1980); (c) G. C. LIE – D. FRYE: *J. Chem. Phys.* **96**, 6784 (1992); (d) R. RÖHSE – W. KUTZELNIGG – R. JAQUET – W. KLOPPER: *J. Chem. Phys.* **101**, 2231 (1994); (e) R. K. PRESTON – J. C. TULLY: *J. Chem. Phys.* **54**, 4297 (1971); (f) P. G. BURTON – E. I. VON NAGY-FELSÖBÜKI – G. DOHERTY – M. HAMILTON: *Mol. Phys.* **55**, 527 (1985); (g) A. PREISKORN – G. C. LIE – D. FRYE – E. CLEMENTI: *J. Chem. Phys.* **92**, 4948 (1990).
- [20] J. TENNYSON: *Rep. Prog. Phys.* **57**, 421 (1995).
- [21] A. R. HOY – I. M. MILLS – H. M. STREY: *Mol. Phys.* **24**, 1265 (1972).
- [22] J. T. HOUGEN – P. R. BUNKER – J. W. C. JOHNS: *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136 (1970).

- [23] P. R. BUNKER – J. M. R. STONE: *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 310 (1972).
- [24] (a) A. R. HOY – P. R. BUNKER: *J. Mol. Spectry.* **52**, 439 (1974); (b) A. R. HOY – P. R. BUNKER: *J. Mol. Spectry.* **74**, 1 (1979).
- [25] A. B. MCCOY – E. L. SIBERT, III: *J. Chem. Phys.* **92**, 1893 (1990).
- [26] (a) K. K. LEHMANN: *J. Chem. Phys.* **79**, 1098 (1983); (b) K. K. LEHMANN: *Mol. Phys.* **66**, 1129 (1989).
- [27] T. CARRINGTON, Jr.: *J. Chem. Phys.* **86**, 2207 (1987).
- [28] M. E. KELLMAN – L. XIAO: *Chem. Phys. Lett.* **162**, 486 (1989).
- [29] I. M. MILLS – A. G. ROBIETTE: *Mol. Phys.* **56**, 743 (1985).
- [30] S. E. CHOI – J. C. LIGHT: *J. Chem. Phys.* **97**, 7031 (1992).
- [31] J. A. FERNLEY – S. MILLER – J. TENNYSON: *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 597 (1991).
- [32] (a) O. L. POLYANSKI – P. JENSEN – J. TENNYSON: *J. Chem. Phys.* **101**, 7651 (1994); (b) O. L. POLYANSKI – P. JENSEN – J. TENNYSON: *J. Chem. Phys.* **105**, 6490 (1996); (c) N. F. ZOBOV – O. L. POLYANSKY – C. R. LESUEUR – J. TENNYSON: *Chem. Phys. Lett.* **260**, 381 (1996).
- [33] (a) O. L. POLYANSKY – N. F. ZOBOV – S. VITI – J. TENNYSON – P. F. BERNATH – L. WALLACE: *Science* **277**, 346 (1997); (b) A. G. CSÁSZÁR – J. S. KAIN – O. L. POLYANSKY – N. F. ZOBOV – J. TENNYSON: *Chem. Phys. Lett.* **293**, 317 (1998).
- [34] P. JENSEN: *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 438 (1989).
- [35] (a) W. S. BENEDICT – N. GAILAR – E. K. PLYLER: *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 (1956); (b) A. G. CSÁSZÁR – I. M. MILLS: *Spectrochim. Acta* **53A**, 111 (1997).
- [36] R. J. WHITEHEAD – N. C. HANDY: *J. Mol. Spectry.* **55**, 356 (1975).
- [37] S. CARTER – N. C. HANDY: *Mol. Phys.* **47**, 1445 (1982).
- [38] S. CARTER – N. C. HANDY: *Mol. Phys.* **57**, 175 (1986).
- [39] S. CARTER – N. C. HANDY: *Comp. Phys. Rep.* **5**, 115 (1986).
- [40] S. CARTER – P. ROSMUS – N. C. HANDY – S. MILLER – J. TENNYSON – B. T. SUTCLIFFE: *Comp. Phys. Commun.* **55**, 71 (1989).
- [41] M. J. BRAMLEY – T. CARRINGTON, Jr.: *J. Chem. Phys.* **101**, 8484 (1994).
- [42] (a) J. TENNYSON: *Comp. Phys. Commun.* **29**, 307 (1983); (b) J. TENNYSON: *Comp. Phys. Commun.* **32**, 109 (1983).
- [43] J. TENNYSON – J. R. HENDERSON – N. G. FULTON: *Comp. Phys. Commun.* **86**, 175 (1995).
- [44] J. TENNYSON – S. MILLER: *Comp. Phys. Commun.* **55**, 149 (1989).
- [45] M. J. BRAMLEY – G. C. COREY – I. P. HAMILTON: *J. Chem. Phys.* **103**, 9705 (1995).
- [46] V. A. MANDELSHTAM – T. P. GROZDANOV – H. S. TAYLOR: *J. Chem. Phys.* **103**, 10074 (1995).
- [47] A. J. DOBBYN – M. STUMPF – H. M. KELLER – R. SCHINKE: *J. Chem. Phys.* **103**, 9947 (1995).
- [48] J. R. HENDERSON – J. TENNYSON: *Mol. Phys.* **69**, 639 (1990).
- [49] S. E. CHOI – J. C. LIGHT: *J. Chem. Phys.* **92**, 2129 (1990).

- [50] L.S. ROTHMAN – R. R. GAMACHE – R. H. TIPPING – C. P. RINSLAND – M. A. H. SMITH – D. C. BENNER – V. MALATHY DEVI, J.–M. FLAUD – C. CAMY–PEYRET – A. PERRIN – A. GOLDMAN – S. T. MASSIE – L.R. BROWN – R.A. TOTH: *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer* **48**, 469 (1992).
- [51] (a) A. McNICHOLS – T. CARRINGTON, Jr.: *Chem. Phys. Lett.* **202**, 464 (1993);
(b) N. M. POULIN – M. J. BRAMLEY – T. CARRINGTON, Jr. – H. G. KJAERGAARD – B. R. HENRY: *J. Chem. Phys.* **104**, 7807 (1996).
- [52] (a) M. J. BRAMLEY – T. CARRINGTON, JR.: *J. Chem. Phys.* **99**, 8519 (1993);
(b) J. ANTIKAINEN – R. FRIESNER – C. LEFORESTIER: *J. Chem. Phys.* **102**, 1270 (1995).
- [53] M. J. BRAMLEY – N. C. HANDY: *J. Chem. Phys.* **98**, 1378 (1993).
- [54] R. E. WYATT: *J. Chem. Phys.* **103**, 8433 (1995).
- [55] C. IUNG – C. LEFORESTIER – R. E. WYATT: *J. Chem. Phys.* **98**, 6722 (1993).
- [56] J. A. BENTLEY – R. E. WYATT – M. MENOU – C. LEFORESTIER: *J. Chem. Phys.* **97**, 4255 (1992).
- [57] G. A. WORTH – H. D. MEYER – L. S. CEDERBAUM: *J. Chem. Phys.* **105**, 4412 (1996).
- [58] J. M. BOWMAN: *J. Phys. Chem.* **95**, 4960 (1991).
- [59] M. MANDZIUK – Z. BACIC: *Faraday Discu.* **97**, 265 (1994).
- [60] M. MANDZIUK – Z. BACIC: *J. Chem. Phys.* **101**, 2126 (1994).
- [61] M. A. MCMAHON – K. B. WHALEY: *J. Chem. Phys.* **103**, 2561 (1995).
- [62] R. N. BARNETT – K. B. WHALEY: *J. Chem. Phys.* **96**, 2953 (1992).
- [63] R. N. BARNETT – K. B. WHALEY: *Phys. Rev.* **47A**, 4082 (1993).
- [64] (a) D. M. LEITNER – R. S. BERRY – R. M. WHITNELL: *J. Chem. Phys.* **91**, 3470 (1989); (b) D. M. LEITNER – J. D. DOLL – R. M. WHITNELL: *J. Chem. Phys.* **94**, 6644 (1991).
- [65] M. LEWERENZ – R. O. WATTS: *Mol. Phys.* **81**, 1075 (1994).
- [66] M. A. SHUM – R. O. WATTS: *Physics Reports* **204**, 293 (1991).
- [67] B. BERNU – D. M. CEPERLEY – W. A. LESTER, Jr.: *J. Chem. Phys.* **93**, 552 (1990).
- [68] W. R. BROWN – W. A. GLAUSER – W. A. LESTER, Jr.: *J. Chem. Phys.* **103**, 9721 (1995).
- [69] M. W. CROFTON – M. F. JAGOD – B. D. REHFUSS – T. OKA: *J. Chem. Phys.* **91**, 5139 (1989).
- [70] M. BOGEY – M. CORDONNIER – C. DEMUYNCK – J. L. DESTOMBES: *Asrophys. J.* **399**, L103 (1992).
- [71] R. ESCRIBANO – P. R. BUNKER: *J. Mol. Spectrosc.* **122**, 325 (1987).
- [72] R. ESCRIBANO – P. R. BUNKER – P. C. GOMEZ: *Chem. Phys. Lett.* **150**, 60 (1988).
- [73] J. T. HOUGEN: *J. Mol. Spectry.* **123**, 197(1987).
- [74] M. CORDONNIER – L. H. COUDERT: *J. Mol. Spectrosc.* **178**, 59 (1996).
- [75] D. MARX – M. PARRINELLO: *Science* **271**, 179 (1996).

- [76] Z. VAGER – D. ZAJFMAN – T. GRABER – E. P. KANTER: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4319 (1993).
- [77] L. HEDBERG – I. M. MILLS: *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 117 (1993).
- [78] M. QUAPP: *J. Mol. Spectry.* **125**, 122 (1987).
- [79] R. M. ESCRIBANO – G. DiLONARDO – L. FUSINA: *Chem. Phys. Lett.* **259**, 614 (1996).
- [80] W. D. ALLEN – Y. YAMAGUCHI – A. G. CSÁSZÁR – D. A. CLABO, Jr. – R. B. REMINGTON – H. F. SCHAEFER III: *Chem. Phys.* **145**, 427 (1990).
- [81] D. A. CLABO, Jr. – W. D. ALLEN – R. B. REMINGTON – Y. YAMAGUCHI – H. F. SCHAEFER III: *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).
- [82] P. PULAY – J. G. LEE – J. E. BOGGS: *J. Chem. Phys.* **79**, 3382 (1983).
- [83] J. F. GAW – N.C. HANDY: *Chem. Phys. Lett.* **121**, 321 (1985).
- [84] J. M. L. MARTIN – T. J. LEE – P. R. TAYLOR: *J. Chem. Phys.* **97**, 8361 (1992).
- [85] P. JENSEN: *Comput. Phys. Rep.* **1**, 1 (1983).
- [86] G. O. SORENSEN: in *Topics in Current Chemistry*. Vol. 82, pp. 97–175, Springer-Verlag, New York, Berlin 1979.
- [87] C. R. QUADE: *J. Chem. Phys.* **65**, 700 (1976).
- [88] V. SZALAY: *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 24 (1988).
- [89] J. LAANE – M. DAKKOURI – B. VAN DER VEKEN – H. OBERHAMMER, Eds.: *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*. Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1993.
- [90] R. D. BROWN – P. D. GODFREY – R. CHAMPION – D. E. MCNAUGHTON: *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5711 (1981); **104**, 6167 (1982).
- [91] R. D. BROWN: *J. Mol. Struct.* **97**, 293 (1983).
- [92] D. H. ZHANG – J. C. LIGHT: *J. Chem. Phys.* **103**, 9713 (1995).
- [93] Q. WU – J. Z. H. ZHANG: *Chem. Phys. Lett.* **252**, 195 (1996).
- [94] A. M. FRISHMAN – D. K. HOFFMAN – R. J. RAKAUSKA – D. J. KOURI: *Chem. Phys. Lett.* **252**, 62 (1996).
- [95] D. K. HOFFMAN – A. FRISHMAN – D. J. KOURI: *Chem. Phys. Lett.* **262**, 393 (1996).
- [96] A. FRISHMAN – D.K. HOFFMAN – D.J. KOURI: *J. Chem. Phys.* **107**, 804 (1997).
- [97] V. SZALAY: work in progress.
- [98] T.-S. HO – H. RABITZ: *J. Chem. Phys.* **104**, 2584 (1996).

TÁRGYMUTATÓ

- ab initio 221, 267
- aktív tér 297, 298, 305
- aliasing
 - függvény 300, 301
 - hiba 300, 303
- állapotszelektív folyamat 218
- általánosított DVR 297
- anharmonicitási állandó 287, 289
- anharmonikus erőter 271, 272, 287, 339, 343
- aszimmetrikus pörgettyű 287
- bázisfüggvény
 - Born–Oppenheimer 306
 - kontrakció 305
 - primitív 296, 302
 - szimmetrizált 296
- belső koordináták 238
- Bohr-frekvencia 220
- Born–Oppenheimer-közelítés 228, 306, 343
- brace formalizmus 273, 274, 275, 278
- Brillouin–Wigner perturbációs elmélet 282
- B-tenzor formalizmus 277
- Car–Parinello-módszer 343
- Casimir-feltétel 251
- Cayley–Klein-paraméterek 234
- centrifugális torzulás 257
- Coriolis-csatolás 251, 257, 259, 286
- Darling–Dennison-rezonancia 289
- Davidson-algoritmus 307
- Davidson-mátrix 308
- Descartes-koordináták 231, 233, 234
 - tömegsúlyozott 232
- Dirac-delta 220, 312, 313
- direkt szorzat 305
- diszkrét változójú reprezentáció (DVR) 297
- Dunham-kifejtés 322, 328
- Eckart-feltételek 251
- effektív energia operátor 336
- egzakt kinetikus energia (EKE) operátor 257, 340, 343
- Einstein-féle összegzési konvenció 271, 273, 276
- elektronDIFFRAKCIÓ 272
- empirikus potenciálfüggvény 322
- Euler-szögek 234, 235, 262
- Fermi-rezonancia 289
- filterdiagonalizáció 305
- forgási impulzus momentum 240
- forgási mátrix 235
- Fourier-bázis 295
- funkcionál 292, 293, 294
- Gauss-függvény 295
- Gauss-kvadratura 298, 300, 302, 304, 309
- gyors Fourier-transzformáció (FFT) 303
- gyors Legendre-transzformáció (FLT) 304

- Hamilton-mátrix 293, 294, 296, 301, 307
 Hamilton-operátor 217, 292
 harmonikus oszcillátor 271
 határozatlansági összefüggés 298
 HEG 336
 Hermite-polinom 295
 hipergömbi koordináták 246, 337
 hullámcsomag 217, 311
 hullámfüggvény 294, 296, 316, 317, 318, 319, 320

 időfejlesztő operátor 315, 316
 inverz spektroszkópiai feladat 322
 iránykoszinusz 235
 irreducibilis ábrázolás 296, 297
 iteratív szekuláris egyenlet módszer 310

 Jacobi-determináns 264, 265
 Jacobi-koordináták 239, 337, 338
 Jacobi-polinom 295
 Jacobi-vektor 241

 kanonikus transzformáció 282
 kinetikus anharmonicitás 223
 kollokáció 304
 kontakt transzformáció 287, 336
 kontrahált Gauss-bázis 337
 kontravariáns metrikus tenzor 262
 koordináta-rendszerek
 – heliocentrikus 240, 245
 – hipergömbi 247, 248
 – Pekeris 249
 – poligömbi 248
 koordináta-transzformáció 272
 Kratzer-potenciál 268
 kvadratúra 291, 298
 kvantum Monte-Carlo-módszer
 – diffúziós 317
 – variációs 316, 317

 L^2 függvénytér 291, 293

 l_N^2 vektortér 293
 l_∞^2 vektortér 292
 Lagrange-függvény 252
 Laguerre-polinom 295
 Lánczos-algoritmus 310, 311
 Lennard-Jones-potenciál 269
 L-tenzor formalizmus 278

 másodrendű rezgési perturbáció számítás (VPT2) 285
 mátrix diagonalizáció
 – Davidson-módszer 307
 – filter 311
 – iteratív 307
 – Lánczos-algoritmus 310
 – standard 304
 merev rotátor 271
 minimális energiájú út (MEP) 270
 molekulán belüli energiaátadás 217
 Monte-Carlo (MC)-integrálás 301
 Morse-koordináta 239, 340
 Morse-potenciál 239, 268, 337

 nagy amplitúdójú rezgés 345
 normálkoordináta
 – dimenziómentes 236
 – egyenesvonalú 236
 – görbevonalú 237

 ortogonális polinomok 313
 – Hermite 295
 – Jacobi 295
 – Laguerre 295

 Padé-közelítés 336
 Pekeris-koordináták 248
 permutációs csoport 275, 276
 perturbáció-rezonancia modell 289, 339
 Planck-állandó 220
 Podolsky-formalizmus 253, 254
 poligömbi koordináta 247
 polyad kvantumszám 290

potenciális energia felület (PES) 217, 267
pszeudopotenciál 259
Radau-koordináták 243
Rayleigh–Schrödinger
 perturbációszámítás 281, 285, 323
regularizáció 331, 332
rezgési energia operátor 222
rezgési-forgási csatolási állandó 287, 289
rezgési-forgási operátor 230
rezgési Hamilton-operátor 223, 292, 294, 298, 299, 303
rezgési Schrödinger-egyenlet 291, 303, 304, 306
rezonancia 289
RRKM-elmélet 218
Rydberg-függvény 268
Rydberg–Klein–Rees (RKR)-módszer 322, 324
Schrödinger-egyenlet
 – időfüggő 218
 – időtől független 219
Simons–Parr–Finlan (SPF)-koordináta 239, 323, 336
stacionárius állapot 219
statisztikus módszerek 315
stimulált emissziós színekép 220
Stockmayer-potenciál 270
súlyfüggvény 295
sűrűségfüggvény 219

számítógépes algebra rendszer (CAS) 265
szétosztott közelítő függvények 317, 346
szimmetria csoport 296
szinguláris érték felbontási (SVD) módszer 332
szuperpozíció 292, 293, 314

Tait–Bryan-szögek 235
tehetetlenségi nyomaték tenzor 286
teljes energia módszerek 316
teljes konfigurációs kölcsönhatás 337
többfotonos gerjesztés 218
többtest sorfejtési (MBE) módszer 269, 324

unitér transzformáció 283, 284

van der Waals-molekula 342
van Vleck-transzformáció 282
variációs bázis reprezentáció (VBR) 299
variációs módszer 291
véges bázis reprezentáció (FBR) 299
vegyérték-koordináták 238, 239, 240

Watsonian 259, 281
Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) kvantálás 324

x-konvenció 235
y-konvenció 235



A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó Rt. ügyvezető igazgatója
A nyomást és a kötést a DABAS JEGYZET Kft. végezte

Budapest, 1998

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

Műszaki szerkesztő: Marton Andor László

Megjelent 22,25 (A/5) ív terjedelemben

Kiadványszám: A-98-20

HU ISSN 0075-5397

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

83. kötet

SZERKESZTI

CSÁKVÁRI BÉLA

E kötet három elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt aktuális kémiai monográfiát tartalmaz.

Pungor Ernő akadémikus *Az ionszelektív elektródok elmélete* c. munkájában elsősorban az általa vezetett, világszerte elismert tudományos iskola eredményeire építve elvi síkon tisztázza az ionszelektív elektródok működését.

Csákvári Béla és Pongor Gábor *Az átmenetifémek és fémorganikus vegyületek sztereokémiája* c. munkája a klaszterkémia speciális ágazatát, az elektronhiányos Wade-féle klaszterek kötési és szerkezeti értelmezését foglalja össze az átmenetifémek teljes spektrumára, azok gyakorlati alkalmazásának tervezéséhez jelentős hozzájárulást nyújtva.

Császár Attila és Szalay Viktor *Molekularezgések elméleti vizsgálata* c. tanulmányukban a molekulaspecieszek szerkezetét és dinamikáját vizsgáló spektroszkópiai módszereket tekintik át.

Az új „fényforrások”, főleg a nagy energiájú és hangolható lézerek, az egyre jobb detektorok nagyobb érzékenységet és felbontást eredményeznek. A modern spektroszkópiai vizsgálatok megkövetelik olyan elméleti kémiai módszerek (modellek) kidolgozását és alkalmazását, melyek messze túlmutatnak a hagyományos harmonikus oszcillátor/merev rotátor közelítésen.

ISBN 963-05-7549-3



9 789630 575492

A kézműia újabb eredményei

883

018.584