

Változatos szerkezetek*

Hargittai Magdolna

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

*MTA-BME Anyagszerkezeti és Modellezési Kutatócsoport,
BME Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1111 Budapest, Gellért tér 4.*

Az alábbi összefoglalóban a levelező taggá választásom óta végzett munkánkról számolok be. Egy-két esetben, amikor az új eredmények szorosan kapcsolódnak korábbi munkákhoz, a teljesebb kép kedvéért a korábbi munkát is megemlítem.

Bevezetés

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

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

Az alumínium-halogenidek jól példázzák a fém-halogenidekre jellemző leggyakoribb kristályszerkezeteket. Az alumínium-trifluorid kristályában az alumínium iont 6 fluorid ion veszi körül, oktaéderes elrendeződésben. A koordináció ugyanilyen az alumínium-triklorid esetében is, azzal a különbséggel, hogy az már rétegrácsos szerkezet. Nyilvánvaló, hogy egyikben sem lehet közvetlenül molekulákat felismerni. Végül az alumínium-tribromid azon ritka fém-halogenidek egyike, amelyeknek molekuláris kristályai vannak; dimer egységekből felépülve.

A szervetlen vegyületek kristályainak térrácsos vagy rétegrácsos felépítése miatt a fázisváltozás drasztikus szerkezeti változással jár együtt. Tekintsük például a rétegrácsos vas-trikloridot, amelyben a kloridionok hatos koordinációban veszik körül a vasiont. Viszonylag alacsony hőmérsékleten szublimál, dimer molekulákként. Ezek a dimer molekulák további néhány száz fokkal magasabb hőmérsékleten disszociálnak monomer FeCl_3 molekulákká. Számításaink azt mutatják, hogy a nagyobb gázfázisú oligomerek

* A 2010 szeptember 21-én elhangzott székfoglaló előadás nyomán

között azok a stabilisabbak, amelyek szerkezetében fellelhető a szerkezeti kapcsolat a kristályéval, tehát tekinthetők mintegy átmenetnek a kristályszerkezet felé.²

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

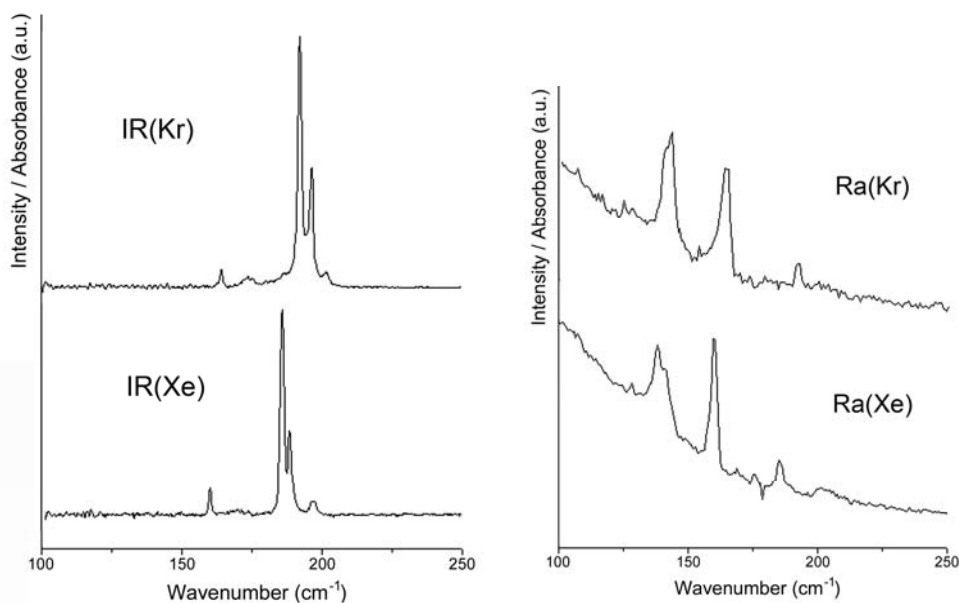
Bizonytalan szerkezetek

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

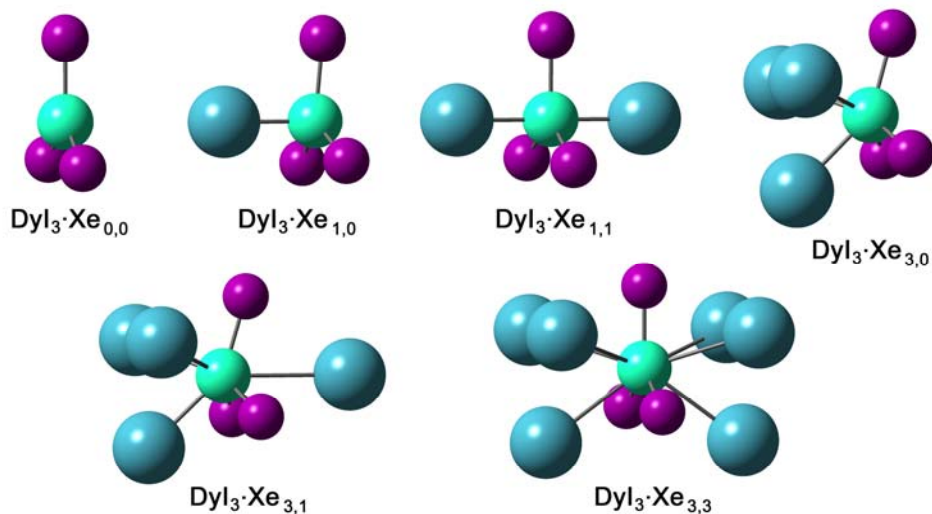
Az irodalmi adatok ellentmondásosak abban, hogy ezeknek a molekuláknak az alakja sík vagy piramisos. Saját számításaink szerint, legalábbis a DyCl_3 ,⁵ a DyBr_3 ,³ és a DyI_3 ,⁴ síkbeliek. Rezgési spektroszkópiai adataink viszont ellentmondásosnak bizonyultak. Az 1. ábrán bal oldalon látható a DyI_3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

Ugyanakkor, a mátrix-izolációs Raman spektrumokban egy másik erős sáv is megjelenik 140 cm^{-1} körül, amely a számított sík molekulához tartozó szimmetrikus nyújtási frekvenciának felel meg (lásd az 1. ábrán jobb oldalon). Lehetséges akkor, hogy mind sík, mind pedig piramisos DyI_3 molekulák léteznek a mátrixokban? Számításokat végeztünk a DyI_3 molekula és különböző számú nemesgáz atomok által képzett komplexekre, amelyek azt mutatták, hogy ezek a komplexek meglehetősen stabilisak és ezért valószínű, hogy a mátrixban valóban létrejönnek. Azt találtuk, hogy amennyiben a nemesgáz atomok két oldalról szimmetrikusan kapcsolódnak a DyI_3 molekulához az síkbeli marad, míg aszimmetrikus kapcsolódás esetén piramisossá válik. A 2. ábra mutat néhány ilyen komplex molekulát; stabilizációs energiáikat az ábraalírásban adtuk meg. Ez a megfigyelés arra figyelmeztet, hogy a mátrix-izolációs spektroszkópiában nem szabad a mátrixként szolgáló nemesgáz atomokat teljesen közömbösnek tekinteni.

Mátrixhatást már korábban is megfigyeltek; esetünkben az volt a különleges, hogy a mátrix anyagával létrejött komplexek képződése kétféle szerkezethez vezetett. Vizsgálatunk alapján érthető, hogy miért számolhattak be sokféle spektroszkópai kísérlet nyomán piramisos szerkezetekről egyébként síkbeli lantanida-trihalogenid molekulák esetében.



1. ábra. A DyI_3 mátrix izolációs spektrumai Kr és Xe mátrixokban.⁴

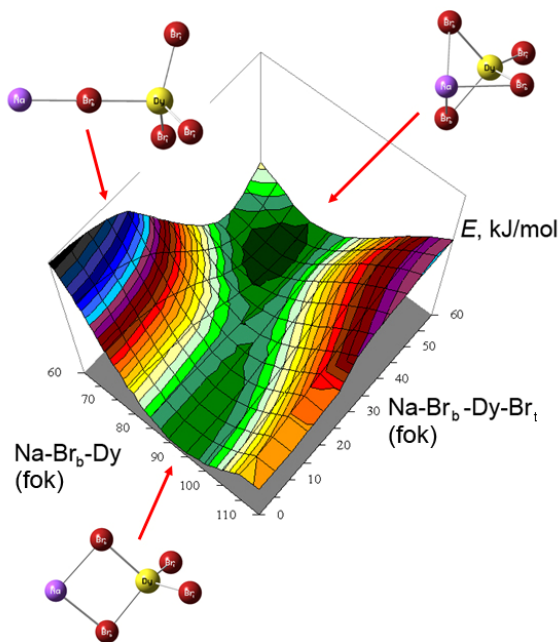


2. ábra. A DyI_3 mátrix-izolációs rezgési spektroszkópai vizsgálata során a nemesgáz mátrixban képződő komplexek néhány lehetséges szerkezete.⁴ Stabilizációs energiák, első sor: 0, -29, -50, -45 kJ/mol és második sor: -53 and -51 kJ/mol (a különálló DyI_3 egységek és az n darab nemesgáz atom összenergiájához viszonyítva)

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

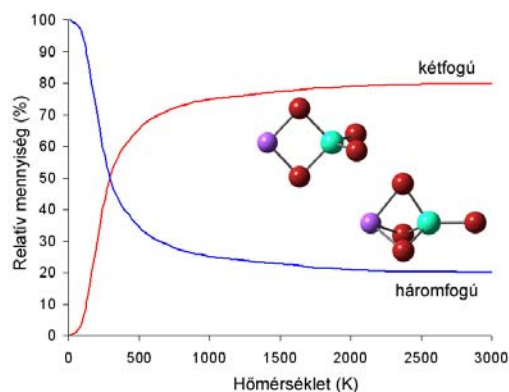
„Mozgékony” molekulák

Mozgékónynak („floppy”) azokat a molekulákat nevezzük, amelyek könnyen változtatják alakjukat. Ezeknek a molekuláknak a körébe sok iparilag fontos rendszer tartozik. A lantanida-halogenideknek alkáli-halogenidekkel képzett komplexei gyakorlati szempontból azért fontosak, mert a fém-halogenid-lámpákban is képződnek a lámpa magas, esetleg több ezer fokok működési hőmérsékletén. A molekula alapegysége az LnX_4^- anion, amely körül az alkáli ion könnyen mozog, ezért többféle szerkezet is elképzelhető.^{6,7,8} A 3. ábra egy ilyen molekula potenciális-energia felületét mutatja; ezen látszik, hogy a legkedvezőbb szerkezet az, amelyben az alkáli ion három halogénatomhoz kapcsolódik. Azonban a rendszer nagyon kis (kisebb, mint $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) energia-befektetéssel átfordulhat a kétfogú szerkezetbe, amely szintén stabilis. Az a szerkezet azonban, amelyben az alkáli atom csak egy halogénhez kapcsolódik, nem stabilis.



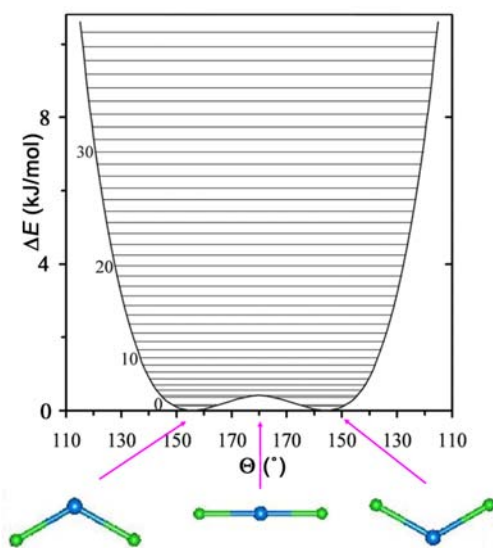
3. ábra. A NaDyBr_4 vegyes complex potenciális-energia felülete a lehetséges szerkezetek helyének bejelölésével.

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



4. ábra. A NaDyBr_4 komplex szerkezetének változása a hőmérséklettel.¹

„Mozgékony molekulának” tekinthetők a stroncium-diklorid és a stroncium-dibromid is, mivel behajlításukhoz (vagy kiegyenesítésükhöz) nagyon kis energia is elégséges. Ezért nevezik a SrCl_2 és SrBr_2 molekulát gyakran „kvázilineárisnak”. A kvázilineáris elnevezést olyan molekulákra alkalmazzák, amelyekben a lineáris állapotnak megfelelő energiáját kisebb mint a molekula hajlítási frekvenciája vagy nagyjából azzal azonos mértékű; ezért a valódi alapállapot igen nehezen észlelhető. Elektron diffrakcióval vizsgáltuk mindkét molekulát,^{9,10} és a SrCl_2 -t magas szintű kvantumkémiai számításokkal is. Az 5. ábra a molekula láthatóan erősen anharmonikus hajlítási potenciálfüggvényét mutatja be.



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

A SrCl_2 elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklete 1500(50) K volt. Ezen a hőmérsékleten a molekulák többsége hajlított, ezért ilyen esetben a kísérlet a sokféle „hajlítottságú” molekula átlagát észleli. Ugyanakkor, a számítások szempontjából is nehéz feladatot jelent egy ilyen változékony rendszer, mert a nagyon kis energiakülönbségek miatt a számítás eredménye erősen módszer- és bázis-függő. Végül, a kísérlet és a számítások együttes alkalmazásával sikerült megbízhatóan meghatározni a molekula szerkezetét és a kétféle módszer eredményei—természetesen azonos fizikai tartalomra konvertálva—egyeznek. Az egyensúlyi Sr–Cl kötéshossz 2.606 Å a sűrűségfüggvény számításból és 2.607(13) Å a kísérletből. A kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötéshossz 2.625(10) Å, és az ugyancsak kísérleti hőmérsékletre átlagolt kötésszög pedig 142(4)° a kísérletből és 145° a számításból. A magas szintű számítások alapján a SrCl_2 molekula egyensúlyi állapotában is hajlított, 153.5(2.6)°-os kötésszöggel.⁹

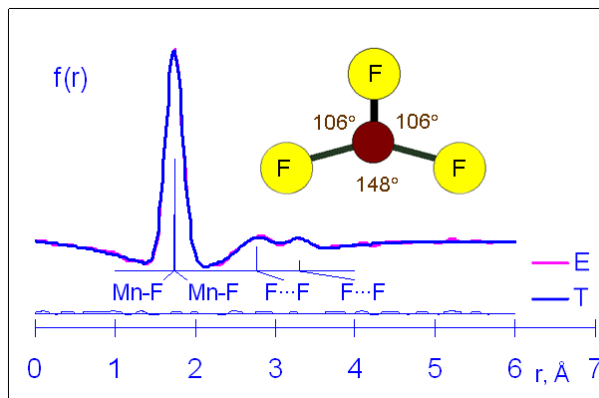
A Jahn-Teller hatás

A Jahn–Teller effektus eredeti megfogalmazása szerint egy nem lineáris, szimmetrikus, elfajult elektronállapotú molekula nem stabilis és ezért kisebb szimmetriájú szerkezetű torzul, miáltal az elfajultság megszűnik.^{11,12,13} Úgy is leírhatjuk ezt, hogy ha egy nagyon szimmetrikus molekulának vannak részlegesen betöltött elfajult elektronpályái, akkor az elektronehéj szimmetriája kisebb, mint a magkonfiguráció szimmetriája. Emiatt a rendszer nincs egyensúlyban és ezért a magok kimozdulnak a nagy szimmetriájú állapotból; kisebb energiájú állapotba kerülnek és a rendszer ily módon stabilizálódik.^{14,15}

A réz-klorid és a mangán-trifluorid kristályai a Jahn–Teller effektus tipikus példái. Mindkettőben a fémion hatos koordinációban veszik körül a halogenid ionok, de nem egyforma távolságban, mint ahogy ezt egy szabályos oktaéderes elrendeződésben várnánk, mert a hat halogenid ion közül két egymással szemközti halogenid ion jóval távolabb van, mint a másik négy, tehát a szerkezet tetragonálisan megnyúlt, D_{4h} szimmetriájú. Gázfázisú elektrondiffrakcióval és kvantumkémiai számításokkal meghatároztuk a mangán-trifluorid molekulaszervezetét.¹⁶ Megállapítottuk, hogy a MnF_3 szabad molekuláiban is történik Jahn–Teller torzulás, és ennek következtében a molekula a várható legnagyobb (D_{3h}) szimmetria helyett csak C_{2v} szimmetriájú. Mindez szépen látszik a molekula ún. radiális eloszlásán (a gőzben levő molekulák atom-atom távolságainak valószínűségi sűrűségeloszlásán, 6. ábra): a $\text{F}\cdots\text{F}$ nem-kötő távolságnak megfelelő csúcs felhasad, annak következtében, hogy a molekula szögei a 120°-hoz képest erősen torzulnak (két 106°-os és egy 148°-os szög); emellett a Mn–F kötések is felhasadnak egy rövidebb és két hosszabb kötésre. A szimmetria-csökkenés stabilizálja a molekulát.

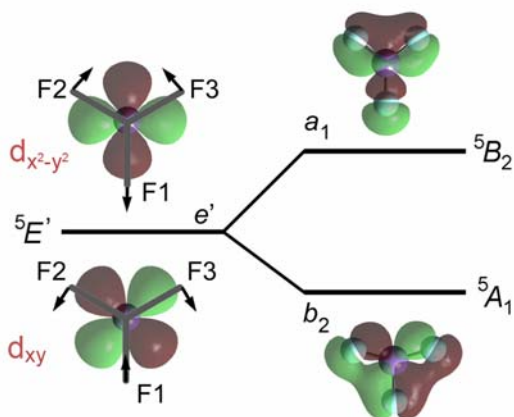
A Jahn–Teller hatás fellépését bizonyos csoportelméleti megfontolásokkal valószínűsíthetjük. Az effektus valójában nem más, mint a molekula elektron hullámfüggvényének és rezgési hullámfüggvényének a csatolása és ezért kivételt képez az egyébként általánosan érvényesülő Born-Oppenheimer közelítés alól.¹⁷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

szimmetriájú, és a megfelelő rezgés olyan torzuláshoz vezet, amely a molekula D_{3h} szimmetriáját C_{2v} szimmetriára csökkenti.



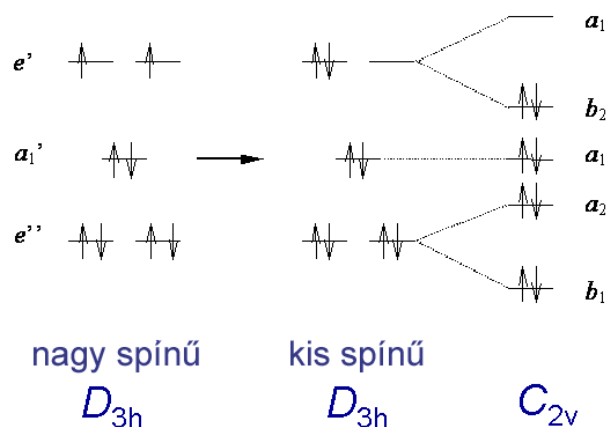
6. ábra. A MnF_3 molekula elektrondiffrakciós radiális eloszlásgörbéje. A görbe egyértelműen illusztrálja azt, hogy a Jahn–Teller hatás következtében a molekulában a $F\cdots F$ távolságok felhasadnak.¹⁶

Más módon is beláthatjuk a Jahn–Teller torzulás okát, ahogy ezt itt a MnF_3 példájával illusztrálom (7. ábra).^{1,14} A torzulatlan szerkezetben egy elektron van egy kétszeresen elfajult δ pályán és attól függően, hogy a két idetartozó pálya (a d_{xy} és a $d_{x^2-y^2}$) közül melyikre kerül az elektron, más szerkezet várható. Ha az elektron a d_{xy} pályán van (lásd a 7. ábra alsó részén), ennek a pályának a töltéssűrűsége és az erősen negatívan töltött fluorid ionok taszítják egymást, aminek következtében a két érintett kötés, a $Mn-F_2$ és a $Mn-F_3$ kötés, megnyúlik és a köztük levő szög kinyílik, miközben a harmadik, a $Mn-F_1$ kötés, kissé megrövidül. Ez elvezet a C_{2v} szimmetriájú 5A_1 alapállapothoz, ahogy az ábrán látható. Ugyanakkor, ha az elektron a $d_{x^2-y^2}$ pályán van (7. ábrán felül), a fent említett elektrosztatikus taszítás miatt a $Mn-F_2$ és a $Mn-F_3$ kötés közti szög bezárul és a kötések rövidek, míg az ebben az esetben kedvezőtlen helyzetű $Mn-F_1$ kötés megnyúlik. Ennek a változatnak az 5B_2 átmeneti állapot felel meg.



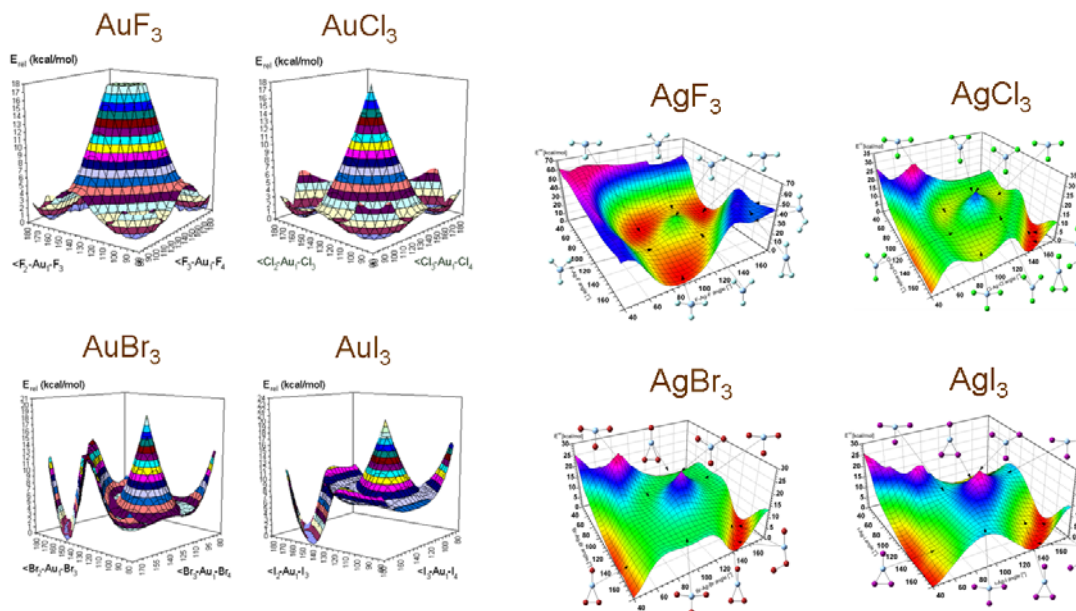
7. ábra. A Jahn–Teller hatás illusztrálása a MnF_3 molekula példáján.^{1,14}

Erős és az előbbihez hasonló jellegű Jahn–Teller hatást figyeltünk meg az arany- és az ezüst-trihalogenidekben is.^{18,19,20,21} Érdekes különbség van azonban a MnF_3 és a 11. csoport trihalogenidjei között, ami elektronszerkezetük különbözőségére vezethető vissza. A mangán-trifluoridnak 4, míg az arany és ezüst-trihalogenideknek 8 d elektronja van. Ezért, amíg a MnF_3 -ban egyértelműen várható a pályafelhasadás, ez kevésbé egyértelmű a 11. csoport elemeinél. Ahogy a 8. ábra mutatja, az utóbbinál a Hund-szabállyal összhangban nagy spinű D_{3h} szerkezet várható és ennél az elektroneloszlásnál nem számíthatunk Jahn–Teller torzulásra, hiszen az nem okozna energia nyereséget. Ezekben a szerkezetekben Jahn–Teller torzulás csak a kis spinű szerkezetre várható, ami viszont magasabb energiájú, mint a nagy spinű szerkezet. Számításaink viszont azt mutatták, hogy a Jahn–Teller torzulás nyújtotta energianyereség olyan nagy, hogy ez bőven „fedezze” a spin párosodást és még így is energianyereség következik be. Ezt az érdekes jelenséget Jahn–Teller hatás által kiváltott „spin crossover”-nek, spin-váltásnak nevezzük.



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

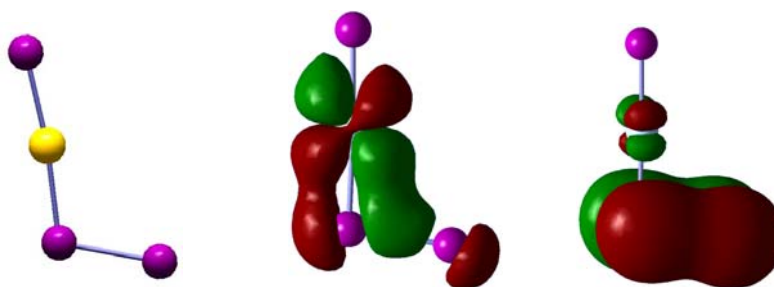
Kiszámítottuk az arany- és ezüst-trihalogenidek teljes potenciális-energia felületét.^{20,21} Ezeket a 9. ábra mutatja. Az AgF_3 és különösen az AuF_3 és AuCl_3 esetében tipikus, ún. mexikói kalap alakú potenciálfelületet kapunk, amely jól érzékelteti, hogy a nagy-szimmetriájú D_{3h} szerkezet nagyon magasan helyezkedik el és a minimum szerkezetnek három egyforma mélységű völgy felel meg, köztük kissé nagyobb és egyforma energiájú átmeneti szerkezetekkel. Az AuF_3 , AuCl_3 és AgF_3 esetében ez az átmeneti szerkezeteknek megfelelő gát elég magas ahhoz, hogy egy kísérlet külön érzékelhesse a minimum szerkezeteket. Ezt a viszonylag ritka jelenséget *statikus Jahn–Teller hatásnak* nevezzük. Ha a gát a minimumok között alacsony és a rendszer ezért könnyen átfordul, dinamikus Jahn–Teller hatásról beszélünk és ilyen esetben egy kísérlet nagy valószínűséggel csak a szerkezetek átlagát érzékeli, ami elképzelhető, hogy a torzulatlan nagy szimmetriájú szerkezetnek felel meg. Ezért is voltunk különösen szerencsések a MnF_3 molekulával, amelyben elektrondiffrakciós kísérletünkkel egyértelműen kimutathattuk a statikus Jahn–Teller hatást.



9. ábra. Az AuX_3 és AgX_3 molekulák potenciális-energia felületei.^{20,21}

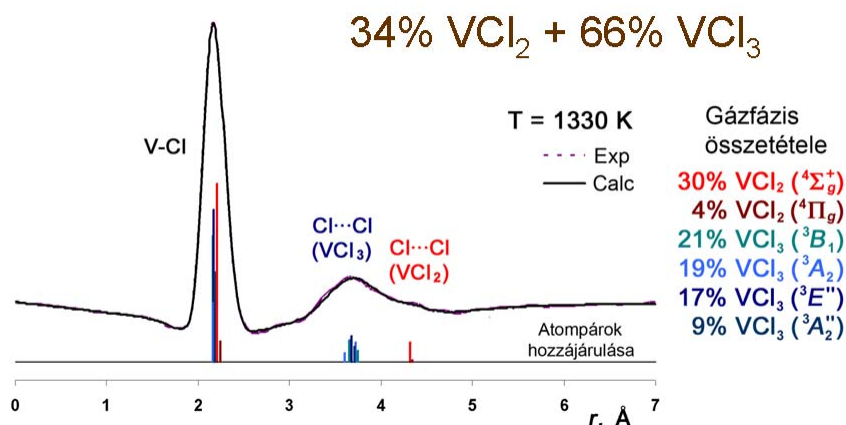
Az AuBr_3 és az AuI_3 molekulákban, valamint az AuF_3 kivételével az összes ezüst-trihalogenid esetében egy újabb, eddig ismeretlen szerkezethez tartozó minimumot találtunk a potenciális-energia felületen. Ez a minimum a Jahn–Teller felületen kívül van és mélyebb, mint annak bármelyik pontja (lásd 9.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

A mély minimumnak megfelelő szerkezetet a 10. ábra mutatja; ez a molekula valójában a nemesfém-monohalogenid és egy halogén molekula donor-akceptor komplexe. A szintén bemutatott két molekulapálya jól illusztrálja a valóságos trihalogenidektől eltérő kötésviszonyokat. A termodinamikai számítások az $\text{AgI}\cdot\text{I}_2$ és $\text{AuI}\cdot\text{I}_2$ molekulákat stabilisnak mutatják.^{20,21} A jód molekula gyakran képez donor-akceptor komplexeket, amelyekben általában akceptorként szerepel, gondoljunk csak a trifenilfoszfínnal alkotott komplexére. Itt azonban más a helyzet. Számításaink egyértelműen azt mutatják, hogy ebben a rendszerben a jód a donor és az AuI vagy AgI molekula az akceptor.



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

Visszatérve a Jahn–Teller hatásra; megvizsgáltuk a vanádium-halogenideket is.²² Eredetileg a VCl_2 vizsgálatával foglalkoztunk, de annak elpárologtatásakor kiderült, hogy a vegyület a magas, 1060 K hőmérsékleten részben elbomlott VCl_3 -ra és klórra. A bonyolult gőzösszetétel miatt az elektrondiffrakciós kísérlet alapján egyedül lehetetlen lenne megbízhatóan meghatározni a molekulák szerkezetét. Ezért kvantumkémiai számításokat végeztünk mind a di-, mind a trihalogenidre. A VCl_2 -ben három, a VCl_3 -ban mindössze két elektron van a 10 elektront befogadni képes 3d pályán. Ez az egyik oka annak, hogy a különböző elektronállapotok között nagyon kicsi az energiakülönbség. Multireferenciás számításaink ezt igazolták is, különösen a VCl_3 -ra. Ezért arra kellett számítanunk, hogy a gőzfázisban az alapállapotú molekulák mellett többféle gerjesztett elektronállapotú molekula is jelen van. Valóban, ahogy a 11. ábrán a radiális eloszlási görbe mutatja, négyféle VCl_3 és kétféle VCl_2 molekula jelenléte várható a gőzben. Nyilvánvaló, hogy ilyen sokféle és nagyon hasonló atom-atom távolságokat tartalmazó molekulára csak átlagszerkezetet lehetne a kísérletből meghatározni. Ugyanakkor, bizonyos paramétereket, így például a különböző molekulák kötэшosszainak a különbségét, átvéve a számításból az analízis jó egyezést eredményezett a kísérleti és elméleti eloszlások között, ami alátámasztja a többféle módszer együttes alkalmazásának az előnyeit különösen bonyolult rendszerek esetében.



11. ábra. A VCl_2 elpárologtatásakor képződő gőz összetétele az elektrondiffrakciós vizsgálat és kvantumkémiai számítások alapján.²²

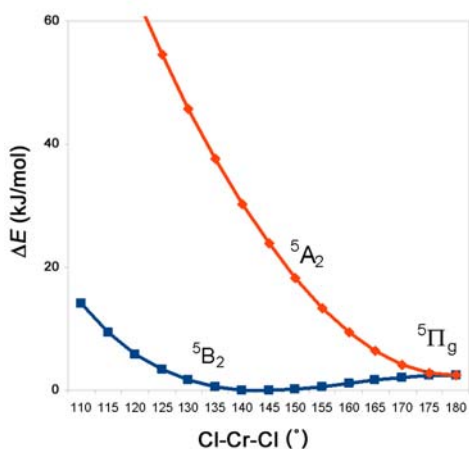
Renner–Teller hatás

A Renner–Teller hatás szorosan kapcsolódik a Jahn–Teller hatáshoz.^{14,15} Az utóbbi jellemzésekor mindig megemlítjük, hogy „nem-lineáris molekulákra” érvényes. Könnyű belátni, hogy miért van ez a megkötés. Tekintsünk egy lineáris háromatomos molekulát, mint amilyen például a $CrCl_2$. Ebben a króm d elektron konfigurációja d^4 , a lehetséges elektronállapotok közül a Π elektronállapotban várhatnánk Jahn–Teller hatást. Az egyetlen normálrezgés, amely csökkentheti a molekula szimmetriáját, a degenerált π szimmetriájú hajlítás. Azonban, a csoportelmélet szabályai szerint nincs lehetőség torzulásra, mivel nincs megfelelő— π szimmetriájú—irreducibilis reprezentáció a Π

elektronállapotnak önmagával való direktszorzatában. Ezért az elektron-rezgési kölcsönhatásban a lineáris tag eltűnik. Ugyanakkor, ez nem jelenti azt, hogy nem lehetnek akár jelentős négyzetes tagok; és ha igen, bekövetkezhet torzulás—és ez a Renner–Teller hatás. Egyszerű megfontolásokkal is könnyű ezt belátni. A Π elektronállapotban egy elektron van egy elfajult π pályán; ami ebben az esetben vagy a d_{xz} vagy a d_{yz} pálya. Egy lineáris háromatomos molekula esetében a molekula szimmetriáját a hajlítási rezgés csökkentheti, amely egy kétszeresen degenerált rezgés. Nyilvánvaló, hogy ha abban a síkban próbáljuk a molekulát behajlítani, amelyben az elektron van, ez nehezebb lesz, és nem ugyanakkora energiát igényel, mint az arra merőleges síkban—amelyikben a d pálya üres. Ezáltal a hajlítási rezgés többé már nem elfajult és a molekula behajlik, szimmetriája csökken.

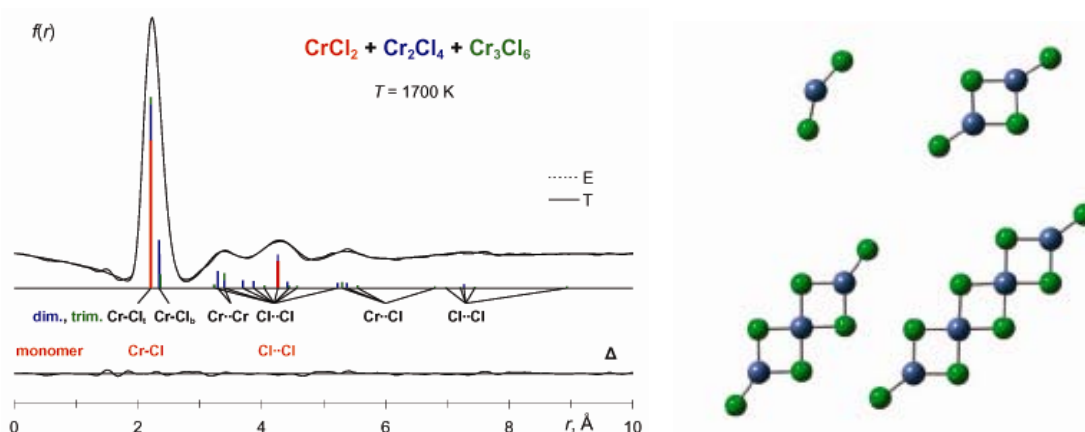
A Renner–Teller hatás természeténél fogva gyengébb, mint a Jahn–Teller hatás és ezért sokszor csak dinamikus jellegű és ezáltal kísérleti módszerekkel nehezen érzékelhető. Szerencsések voltunk, hogy két rendszerben is ki tudtuk mutatni. A CrF_2 molekulára végzett kvantumkémiai számításaink igazolták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

A króm-diklorid valamivel szerencsésebb eset.²⁴ Itt a különböző szintű számítások egyértelműen jelzik a Renner-Teller torzulást (lásd 12. ábra), a számított kötésszög 147° . Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis szintén bizonyította, hogy a CrCl_2 molekula hajlított, amennyiben a lineáris molekulára számított modell nem egyezik a kísérleti eloszlásokkal (a kísérleti adatok szerint a kötésszög $149(9)^\circ$). A számított és kísérleti kötéshosszak is jól egyeznek, az egyensúlyi kötéshossz a számításból 2.193 \AA , a kísérletből pedig $2.196(20) \text{ \AA}$, míg a hőmérsékletre átlagolt kötéshossz $2.214(13) \text{ \AA}$.



12. ábra. A CrCl_2 molekula Renner-Teller torzását mutató potenciálgörbéje.²⁴

A króm-diklorid elektrondiffrakciós kísérletének analízise szerint a gőzben többféle molekula van jelen, a monomer mellett dimerek és trimerek is (lásd 13. ábra). A dimer két-halogén-hidas szerkezet, amely a várható D_{2h} szimmetria helyett kisebb, C_{2v} szimmetriájú, feltehetően az ún. pszeudo-Jahn–Teller hatás következtében. Erről a jelenségről akkor beszélünk, ha egy molekula két elektronállapota kerül közel egymáshoz és azok keverednek. A trimer molekulára végzett számításaink szokatlan szerkezethez vezettek, a megszokott hatos gyűrű helyett két négyes gyűrű összekapcsolódásával alakul ki a szerkezet. Ez a négyes gyűrűkből álló egység szerepel ezután a nagyobb oligomerekben és végül a króm-diklorid kristályrácsában is, amely ilyen négyes-gyűrűs láncokból épül fel. Így a monomer molekulától kezdve a kristályig a kapcsolat egyértelmű. A kristály, éppen a láncszerkezet miatt, amint az várható, Jahn–Teller hatást mutat. Ezáltal a króm-diklorid rendszer egészen különleges annyiban, hogy az összes elektron-rezgési kölcsönhatás megjelenik benne: a Renner–Teller hatás (monomer molekula), a pszeudo-Jahn–Teller hatás (dimer) és végül a Jahn–Teller hatás (kristály). Még egy érdekességet érdemes megemlíteni: a dimerektől kezdve a kristályszerkezetig, a króm-atomok 4 azonos spinű d elektronjának iránya a szomszédos króm atomokon ellentétes, antiferromágneses csatolást mutatva.



13. ábra. (Balra): a CrCl_2 gőzében levő molekulák radiális eloszlásgörbéje és (jobbra): a monomer és kisebb oligomerek szerkezete.²⁴

Relativisztikus hatás

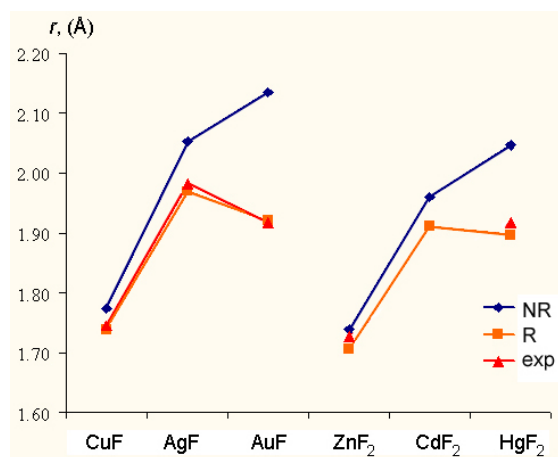
Három módon jelentkezik a relativisztikus hatás a molekulákban; az s pályák összehúzódásában, a d pályák kiterjedésében és a spin-pálya-csatolásban. Az elektron tömegének relativisztikus növekedése folytán az $1s$ pálya—és az ortogonalitás következtében az összes többi héj s pályája is—összehúzódik, ez az elsődleges effektus. Az s pályák, összehúzódásuk következtében, közelebb kerülnek a maghoz, ezáltal jobban árnyékolják a magtöltést, ami arra vezet, hogy a d , és kisebb mértékben az f pályák is lazulnak, energetikailag destabilizálódnak, és kiterjednek—ez a másodlagos hatás. Végül a harmadik következmény a spin-pálya-csatolás.

Természetesen, nincs szó valóságos összehúzódásról és kiterjedésről, hiszen a valóságban nem-relativisztikus atom nem létezik. Amiről itt szó van az csak a nem-

relativisztikus Schrödinger-féle és a relativisztikus Dirac-féle *leírás különbsége*; tehát az egyszerűsített nem-tökéletes leíráshoz képest beszélhetünk csak az s-pályák összehúzódásáról és a d-pályák kiterjedéséről.

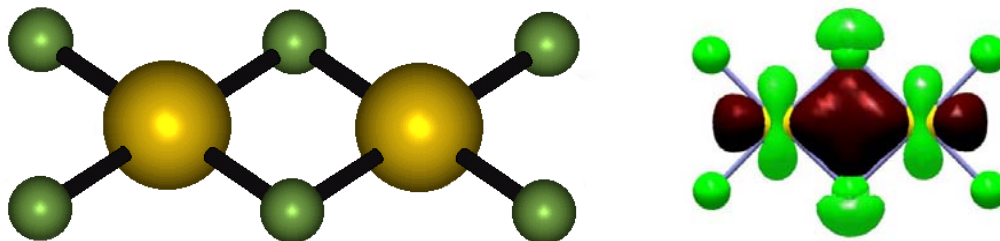
Talán a legnyilvánvalóbb jelentkezése a jelenségnek az arany sárga színe, ami annak a következménye, hogy az aranyban az 5d-6s átmenet sokkal kisebb energiájú, mint az ezüstben a 4d-5s átmenet. Relativisztikus hatás nélkül az arany ugyanúgy szürkészürkésfehér lenne, mint az ezüst. Hasonlóan, a higany halmazállapota is a 6s héj összehúzódásának tulajdonítható.

Molekulák szerkezetében a relativisztikus hatás legegyszerűbb megnyilvánulása a kötések rövidülése a nem-relativisztikus elképzeléshez képest. A periódusos rendszer oszlopaiban lefelé haladva azt várjuk, hogy az atomok méretnövekedésével együtt azok kötéshossza is nő különböző molekuláikban. A 14. ábra a 11. és 12. csoport mono- és dihalogenidjeiben mutatja a kötéshossz változását. A réztől az ezüstig valóban nő a kötéshossz. Ugyanez történik az ezüst és az arany viszonyában, ha nem-relativisztikus számításokat végzünk. Azonban a relativisztikus számítások mást mutatnak—és ezek egyeznek meg a kísérleti értékekkel. A jelenség hasonló a 12. csoportban is, ha nem is ennyire erősen jelentkezik (az arany különleges helyet foglal el a legnagyobb mérvű relativisztikus hatással; az effektus nő a 4f [lantanida kontrakció] és az 5d pályák [3. átmeneti-fém-sor kontrakció] feltöltődésével, ami az aranytól fejeződik be).



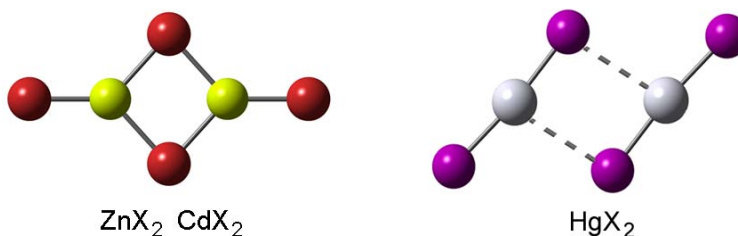
14. ábra. A Cu-Ag-Au és a Zn-Cd-Hg sorban a kötéshosszak változása. NR: nem-relativisztikus számítás, R: relativisztikus számítás, exp: kísérlet.

Néhány egyéb példa a relativisztikus hatás geometriai jelentkezésére: elektrondiffrakcióval és kvantumkémiai számításokkal is meghatároztuk az arany trihalogenidek dimerjeinek szerkezetét,^{18,19,20} amelyek felépítése a 15. ábrán látható; két halogén-hidas sík szerkezet. Ez eltér a fém-trihalogenidekre általában jellemző két torzult tetraéder összekapcsolódásával létrejövő szerkezettől és az eltérést a relativisztikus hatással magyarázhatjuk. A hatás következtében az arany 6s héja összehúzódik, az 5d héj viszont kitágul és így a kettő közeledik egymáshoz, miáltal az 5d pályák a vegyértékhéj részévé válnak. Ezt az ún. NBO (Natural Bond Orbital vagy természetes kötés pálya) vizsgálatunk is alátámasztotta. A d pályák alakja jobban kedvez a sík elrendezésnek, mint a tetraéderesnek.



15. ábra. Az arany-tifluorid és –triklorid dimerjeinek szerkezete és a d-pályák kötésben való részvételének illusztrálása egy molekulapályával.^{18,19}

A higany-dihalogenidek dimerjei is „szokatlan” szerkezetűek. Hasonló dimerek általában D_{2h} szimmetriájú molekulák, ahogy a Zn_2X_4 és Cd_2X_4 szerkezetek mutatják (16. ábra).²⁵ A higany-dihalogenidek dimerjei ugyanakkor C_{2h} szimmetriájúak, viszonylag gyenge kölcsönhatással (16. ábra). Ennek is a relativisztikus hatás az oka; a higany elektronegativitása jóval nagyobb, mint a cinké és a kadmiumé, ezért kötése nagyobb mértékben kovalens jellegűek, ugyancsak rövidebbek és erősebbek, a monomerjeik pedig sokkal merevebbek, mint a cink- és kadmium-dihalogenidek esetében. Ennek következtében kevésbé hajlamosak arra, hogy dimereket képezzenek. Ugyanezen okok miatt nem alkotnak ionos kristályrácsot (kivéve a higany-difluoridot) és a fém-halogenideknél meglehetősen ritka molekuláccsal kristályosodnak.²⁵



16. ábra. A cink- és kadmium-dihalogenidek és a higany-dihalogenidek dimerjeinek szerkezete.²⁵

Befejező gondolatok

Kutatásaink alap kutatások. Ugyanakkor, munkánk egyáltalán nem csak önmagáért való tevékenység. A fém-halogenid gőzöknek igen szerteágazó szerepe van különböző ipari folyamatokban. Sok helyen szerepelnek, közvetlenül (lámpaipar, halogén metallurgia, kémiai gőz transzport) vagy közvetve, mint köztes vagy melléktermékek (pl. fémek viselkedése halogének jelenlétében, égési folyamatokban). Bármelyik esetről is van szó, a gőzben jelenlevő vagy ott képződő molekulák szerkezetének és termodinamikai viselkedésének ismerete fontos és eredményeinket a gyakorlatban is alkalmazzák.

Előadásomban változatos molekulaszervezetekről beszéltem. Az itt szereplő hatások között vannak olyanok, mint például a relativisztikus hatás, amelyek jelentősen befolyásolják a molekulageometriát. Mások, mint a Renner–Teller hatás, vagy sokszor még a Jahn–Teller hatás is, sokkal finomabb változásra vezetnek az egyébként várható szerkezethez képest. Kérdezhetnénk; miért érdekes vagy érdemes egyáltalán ilyen kismértékű szerkezeti változásokkal foglalkozni? Csak egy példát említek röviden annak

illusztrálására, hogy ezek a kis szerkezeti változások is mennyire fontos következményekkel járhatnak. A Jahn–Teller hatást felfedezésekor szerkezeti „különcségnak” tekintették, és hosszú évekig alig jelentek meg róla közlemények. Később is főleg csak kismolekulákban, a vártnál bonyolultabb spektrumok magyarázatára, vagy az átmenetifém vegyületek kristályaiban a vártnál alacsonyabb szimmetriájú szerkezetek magyarázatára alkalmazták. Mindez gyökeresen megváltozott az 1980-as években, amikor Alexander Müller és Georg Bednorz felfedezték a magashőmérsékeli szupravezetést bizonyos kuprátokban—és rámutattak arra, hogy a jelenséget a Jahn–Teller effektus okozza. A felfedezés jelentőségét mi sem mutatja jobban, mint az, hogy a Nobel-díjak történetében ritka esetként, a felfedezés után egy évvel már Nobel-díjjal tüntették ki a két felfedezőt.²⁶

Köszönetnyilvánítás

A modern szerkezetkutatás elképzelhetetlen tudományos együttműködések nélkül. A különböző szerkezetvizsgálati módszerek a molekulák más és más tulajdonságairól adnak információt, ezért hatékonyan kiegészítik egymást. Csak akkor tudjuk a molekulák szerkezetét és az azokat meghatározó természeti törvényeket megismerni és megérteni, ha minél több módszert alkalmazunk egyidejűleg. Megköszönöm munkatársaim és diákjaim lelkes és odaadó munkáját. Az elmúlt hat évben végzett munkánkban való részvételéért köszönetet mondok különösen Varga Zoltánnak és Kolonits Ferencnének, valamint a következő munkatársaimnak itthon és külföldön: Donald Kelling, Peter Groen, Roald Hoffmann, Jancsó Gábor, Giuseppe Lanza, Joel Liebman, Hans-Christian Müller-Rösing, Neizer Zita, Kirk Peterson, Axel Schulz, Peter Schwerdtfeger és Brian Vest. Megköszönöm Hargittai István tanácsait és azokat az izgalmas és nagy kihívást jelentő, gyakran a közvetlen kutatómunkánkon kívüli projekteket, amelyek egész életünket végigkísérik.

Hivatkozások

- 1 Hargittai, M. *Accounts Chem. Res.* 2009, 42, 453-462.
- 2 Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1039-1045.
- 3 Groen, C. P.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Peterson, K. A.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 4143-4153.
- 4 Varga, Z.; Groen, C. P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Dalton Transactions* 2010, 39, 6221-6230.
- 5 Lanza, G.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 14.
- 6 Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* 2006, 17, 225-233.
- 7 Liebman, J. F.; Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* 2007, 18, 269-271.
- 8 Groen, C. P.; Kovacs, A.; Varga, Z.; Hargittai, M. In preparation.
- 9 Varga, Z.; Lanza, G.; Minichino, C.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* 2006, 12, 8345-8357.

- 10 Hargittai, M.; Kolonits, M.; Knausz, D.; Hargittai, I. *J. Chem. Phys.* 1992, *96*, 8980-8985.
- 11 Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1937, *161*, 220-235.
- 12 Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect*; Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 13 Bersuker, I. B. *Chem. Rev.* 2001, *101*, 1067-1114.
- 14 Hargittai, M. *Struct. Chem.* 2009, *20*, 21-30.
- 15 Hargittai, M.; Hargittai, I. *Struct. Chem.* 2009, *20*, 537-540.
- 16 Hargittai, M.; Reffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C. J.; Heully, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 9042-9048.
- 17 Hargittai, M.; Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist, 3rd Edition*; Springer, London, 2009.
- 18 Reffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapotke, T. M.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 3127-3134.
- 19 Hargittai, M.; Schulz, A.; Reffy, B.; Kolonits, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, *123*, 1449-1458.
- 20 Schulz, A.; Hargittai, M. *Chem.-Eur. J.* 2001, *7*, 3657-3670.
- 21 Muller-Rosing, H. C.; Schulz, A.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 8133-8145.
- 22 Varga, Z.; Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Hargittai, M. *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 2816-2821.
- 23 Vest, B.; Schwerdtfeger, P.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *Chem. Phys. Lett.* 2009, *468*, 143-147.
- 24 Vest, B.; Varga, Z.; Hargittai, M.; Hermann, A.; Schwerdtfeger, P. *Chem.-Eur. J.* 2008, *14*, 5130-5143.
- 25 Donald, K. J.; Hargittai, M.; Hoffmann, R. *Chem.-Eur. J.* 2009, *15*, 158-177.
- 26 Bednorz, J. G.; Müller, K. A. In *Nobel Lectures, Physics 1981-1990*; Frangsmyr, T., Ekspang, G., Eds.; World Scientific Co.: Singapore, 1993.