

Zárójelentés az OTKA T037978 pályázathoz

Bevezetés

Kutatócsoportunkban 1965 óta foglalkozunk molekulaszervezet kutatással. Meghonosítottuk a gázfázisú elektrondiffrakciós módszert és kezdetben ez volt a fő módszerünk. A hetvenes években fejlesztettük ki azt a metodikát, amellyel magas hőmérsékleten is tudtunk kísérleteket végezni, és világviszonylatban is egyedülálló minőségű magashőmérsékletű technikát alakítottunk ki. Ez tette lehetővé a fém-halogenidek gőzeinek vizsgálatát; amennyiben a legtöbb fém-halogenid vizsgálatához, kis illékonyáguk miatt, magas kísérleti hőmérsékletre van szükség. Az elmúlt három évtized során laboratóriumunk a fém-halogenidek szerkezetkutatásában világviszonylatban az egyik, ha nem a fő központtá vált.

Az elmúlt évtized alatt fokozatosan kiterjesztettük vizsgálatainkat kvantumkémiai számításokkal, ami, tekintve a fém-halogenideket felépítő általában nagy és sokszor nyílthéjú atomokat, nem volt triviális feladat. Ezek a számítások lehetővé tették ezen rendszerek egyre teljesebb és behatóbb vizsgálatát; az elektrondiffrakció és a kvantumkémiai számítások együttes alkalmazásával. Különösen fontos volt ez olyan rendszerek esetében, ahol a gőzfázis komplex összetételű, és ezért több molekula együttes jelenlétével kellett számolnunk a gőzben – ez a tisztán elektrondiffrakciós vizsgálatot megnehezíti és sok esetben reménytelenné is teszi. Ezeket a problémákat sikeresen meg tudtuk oldani a számítási módszereknek a szerkezetanalízisbe történő bekapcsolásával.

Az évek során kutatásainkat kiterjesztettük olyan rendszerekre is, amelyek kísérletileg nem vagy csak nehezen vizsgálhatók kis stabilitásuk miatt. Ugyancsak sikerült új, eddig ismeretlen, de elvileg előállítható rendszereket találnunk kvantumkémiai számításokkal.

Kutatási eredményeinkről rendszeresen publikációinkban számolunk be. Ebben az összefoglalóban tematikailag csoportosítva számolok be a pályázat keretében elért eredményeinkről. A megjelölt cikkeket csatoljuk a beszámolóhoz.

A kutatás célja

Célunk különböző fém-halogenidek szerkezetének meghatározása volt, gázfázisú elektrondiffrakcióval, és magasszintű kvantumkémiai számításokkal; egyre nagyobb hangsúlyt fektetve az utóbbira. Kutatásunk alapkutatás, de szem előtt tartva a lehetséges gyakorlati alkalmazhatóságot mindazonon a területeken, ahol fém-halogenideket alkalmaznak. Konkrét céljaink között szerepeltek a következő rendszerek:

- A 14. csoport dihalogenidjeinek és azok dimerjeinek, valamint a gőz összetételének vizsgálata
- A 11. csoport halogenidjeinek vizsgálata
 - A réz-klorid gőzének és a gőz összetevőinek vizsgálata

- Az ezüst-halogenidek átfogó vizsgálata
- Az ittrium-triklorid gőzében levő molekulák szerkezetmeghatározása
- A 13. csoportból az alumínium-halogenidek vizsgálata
- A króm-diklorid gőzéről készült elektrondiffrakciós adatok feldolgozása, összekapcsolva magasszintű kvantumkémiai számításokkal
- A Jahn-Teller hatás tanulmányozása különböző molekularendszerekben
- Lantanida halogenidek vizsgálata

Eredmények

A 14. csoport dihalogenidjeinek vizsgálata

Elvégeztük a periódusos rendszer 14. csoportjába tartozó elemek dihalogenidjeinek szisztematikus szerkezetvizsgálatát magasszintű kvantumkémiai számításokkal. Összefüggéseket állapítottunk meg a csoporton belül mind a központi atom, mind pedig a ligandumok fokozatos változásának követésével. A dolgozat a *Journal of Physical Chemistry* című folyóiratban jelent meg.

Elvégeztük a monomer és dimer ón-diklorid molekulák szerkezetének kvantumkémiai vizsgálatát, kiegészítve termodinamikai számításokkal. Ennek a munkának egyik érdekessége, hogy az irodalomban már hosszú idő óta a dimerre egy téves szerkezet szerepelt, amit most korrigáltunk. Cikkünk a *Journal of Physical Chemistry*-ben jelent meg.

Az ón-dibromid molekula elektrondiffrakciós és kvantumkémiai analízisével meghatároztuk a monomer és dimer molekulák geometriai és rezgési paramétereit, kiegészítve termodinamikai számításokkal. Megállapítottuk, hogy a dimer molekula szerkezete lényegesen eltér attól, ahogy azt az irodalomban általánosan feltételezik. A közlemény a *Journal of Physical Chemistry*-ben publikáltuk.

A 11. csoport halogenidjeinek vizsgálata

A réz-klorid gőzének és a gőz összetevőinek vizsgálata

Magashőmérsékletű gázfázisú elektrondiffrakcióval, két különböző hőmérsékleten végzett kísérletek alapján, valamint magasszintű kvantumkémiai számítások bevonásával, meghatároztuk a réz(I)-klorid gőzének összetételét és a gőzben levő különböző molekulák szerkezetét. Háromféle összetevőt találtunk, dimer, trimer és tetramer molekulákat, amelyek geometriai paramétereit és rezgési frekvenciáit meghatároztuk. Valamennyi molekulát síkgyűrűs felépítésűnek találtuk, és számításaink valamint az elektrondiffrakciós kísérlet egyaránt elvetette a tetramer esetében a tetraédres szerkezet lehetőségét, szemben korábbi irodalmi javaslatokkal. A munkáról szóló közlemény a *Chemistry A European Journal*-ban jelent meg.

Az ezüst-halogenidek átfogó vizsgálata

Széleskörű vizsgálatot végeztünk az ezüst-halogenid-szerkezetek tanulmányozásában. Ez a munka a korábbi, az arany halogenidjeire irányuló vizsgálataink szerves folytatása. A feladat a vártnál jóval bonyolultabbnak és hosszabbnak bizonyult a különböző oxidációs állapotú ezüstöt tartalmazó halogenidek nagyszámú lehetséges szerkezeti izomérje miatt. Csupán az első lépésként vizsgált monomerek esetében 40 különböző molekuláról volt szó. Tanulmányoztuk mind a relativisztikus, mind pedig a Jahn-Teller effektus szerepét ezen molekulák szerkezetének kialakításában. A vizsgálatokról készült cikkünk a *Journal of the American Chemical Society*-ben jelent meg.

Az ezüst szubhalogenidek és az ezüst-dihalogenidek monomerjeinek szerkezetvizsgálatával több érdekes új eredmény született. Megállapítottuk, hogy az ezüst szubhalogenidek alapállapotú molekulái a gázfázisban V alakúak és ez a szerkezet egy kovalensen kötött Ag_2^+ egység és egy halogén ion elektrosztatikus kölcsönhatásának az eredménye. Az ezüst dihalogenidek lineárisak, de számításaink szerint gázfázisban csak az AgF_2 stabilis.

Az ittrium-triklorid gőzében levő molekulák szerkezetmeghatározása

Meghatároztuk az ittrium-klorid magashőmérsékletű gőzében levő molekulák szerkezetét, elektrondiffrakcióval és kvantumkémiai számításokkal. A molekula nagy mozgékonyasága miatt a monomerre számított hajlítási és a dimerre számított vetődési potenciálok alkalmazása a kísérleti adatok analízisében döntő fontosságú volt. A dolgozat különös értéke annak a messzemenő vizsgálata, hogy milyen szintet kell elérnie egy kvantumkémiai számításnak ahhoz, hogy a fém-halogenidekre megbízható és a kísérleti eredményekkel összhangban levő és azokkal azonos értékű eredményt nyújtsanak. A témáról szóló dolgozat a *Journal of Physical Chemistry* folyóiratban jelent meg.

A 13. csoport trihalogenidjei

Folytattuk az alumínium-halogenidek szerkezetének vizsgálatát. A munkát azért végeztük el, mert az irodalomban megjelent egy kísérleti munka, amelynek az eredményeit nem tudtuk elfogadni és ezért egy átfogó újvizsgálatra szántuk el magunkat, hogy egy ilyen alapvető molekulacsoportról, mint az alumínium halogenidjei, végre egységes és pontos képet kapjunk. Elvégeztük (már korábban) az általunk kialakított sokkal jobb kísérleti lehetőségekkel az összes alumínium-trihalogenid elektrondiffrakciós kísérleteit oly módon, hogy a gőzben lehetőleg csak egyféle alkotóelem legyen. Ehhez mindegyik esetben két kísérletet kellett végezni a változó gőzösszetétel miatt. Az alacsonyabb hőmérsékleten a gőz tisztán dimer molekulákból áll. A monomerek szerkezetének meghatározásához a gőzt túl kellett hevíteni; amire a csoportunkban kialakított speciális kettős kamrás elpárologtató rendszert használtuk. Jelenleg a kísérletek kiértékelése és minden eddiginél magasabb szintű kvantumkémiai számítások végzése volt a cél.

Az első lépésként az alumínium-trijodid szerkezetét határoztuk meg és publikáltuk a *Journal of Physical Chemistry*-ben. A többi három alumínium-trihalogenid monomerjének és dimerjének szerkezetanalízisét és a kvantumkémiai számításokat elvégeztük, jelenleg folyik a cikk összeállítása.

A króm-diklorid szerkezetvizsgálata

Ez a munka jelenleg is folyik, új-zélandi együttműködés keretében. A feladat rendkívül bonyolult, mivel a számítások során megállapítottuk, hogy a króm-diklorid monomer gerjesztett elektronállapotai közül több is viszonylag közel van energetikailag az alapállapothoz. Ez azt jelenti, hogy a gőzben a kísérleti körülmények között valószínűleg nemcsak különböző oligomerek léteznek a monomer mellett, hanem a monomer molekula több gerjesztett elektronállapotú formája is. Ez a szerkezetanalízist nagyon megnehezíti. Ugyanakkor, a krómatom elektronpályáinak részleges betöltöttsége miatt maguk a kvantumkémiai számítások is nehezek és speciális programokat igényelnek.

Lantanida halogenidek vizsgálata

Ebben a témában elvégeztük a diszpróziom-tribromid teljeskörű szerkezetvizsgálatát kísérleti és elméleti módszerekkel egyaránt. A kísérleti módszerek között szerepelt a gázfázisú elektrondiffrakció, gázfázisú infravörös, valamint mátrix izolációs infravörös és Raman spektroszkópia. Ezeket magasszintű kvantumkémiai számításokkal egészítettük ki. A munkát holland együttműködésben végezzük és jelenleg kb. 90%-ban van készen.

Megállapítottuk, hogy a magashőmérsékletű gőzben a monomer molekulák mellett dimerek is vannak jelen; mind az elektrondiffrakciós, mind pedig a spektroszkópiai adatok erre utalnak. A kvantumkémiai vizsgálat számára komoly kihívást okozott a részlegesen és nem szimmetrikusan betöltött f-pályával rendelkező diszpróziom atomot tartalmazó rendszer vizsgálata. Az irodalom tanúsága szerint a hasonló rendszerekre végzett legtöbb eddigi kvantumkémiai számítás un. „nagy törzsű” számítás volt, ami azt jelenti, hogy a részlegesen betöltött f elektronok a törzsben voltak – így azoknak a szerkezetre gyakorolt hatását nem lehetett vizsgálni. Mi un. „kistörzsű” törzspotenciállal írtuk le a diszpróziom atomot, és ezáltal lehetőség nyílt az f-elektronok szerepének a vizsgálatára.

Azt tapasztaltuk, hogy amíg a nagytörzsű számításokban a molekula sík szerkezetűnek adódik, D_{3h} szimmetriával, addig a molekula kismértékben torzul és C_{2v} szimmetriájúvá válik, amikor az f-elektronokat is a vegyértékhéj részeként kezeljük. Ez a torzulás a Jahn-Teller hatás következménye és elsőként mutattuk ki ezt a jelenséget hasonló molekularendszerekben. Azt is megállapítottuk, hogy több, energetikailag az alapállapottól csak kissé különböző gerjesztett elektronállapota van a molekulának. Jelenleg a számított szerkezetek figyelembevételével folyik a rezgési spektrumok analízise és ezután következik a cikk összeállítása.

Eltérések a tervtől

Elmaradt vizsgálatok

Az egyetlen téma, amivel nem foglalkoztunk, a rénium-hexa és -heptafluorid kvantumkémiái számítása volt. Ahhoz, hogy ezeket a rendszereket hatásosan vizsgálhassuk, speciális kvantumkémiái programokat kellett volna vennünk, de ezt a rendelkezésünkre álló csökkentett összegből nem tudtuk megtenni. Választanunk kellett, hogy a gépparkunkat fejlesszük-e vagy a programjainkat, mert mindkettőt együtt nem lehetett. A géppark növelését választottuk, mert ez a többi vizsgálataink szempontjából is döntő fontosságú volt. Ugyanakkor több, a pályázat témájába beleillő témában folytattunk vizsgálatokat, lásd a részletes beszámolót.

Előre nem tervezett elvégzett munkák

A fém-halogenid vizsgálataink nyomán német felkérést kaptunk a lámpaiparban felmerült problémák megoldásával kapcsolatos néhány alapkutatói kérdés vizsgálatára. Ezzel kapcsolatban elkezdtek a SiOX_2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) molekulák geometriájának és termodinamikai paramétereinek kvantumkémiái számítását. E munka melléktermékeként elvégeztük a dihaloszilanon (SiOX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$)) molekulák szerkezeti izomérjeinek a vizsgálatát. Meghatároztuk a szerkezetüket, spektroszkópiái állandóikat, relatív stabilitásukat és különböző termodinamikai függvényeiket. Az erről készült közlemény megjelent a *Journal of Physical Chemistry* folyóiratban.

Rövid összefoglaló dolgozatot készítettünk az elektrondiffrakciós módszer jubileumára készült ünnepi számba a *Structural Chemistry* folyóiratba, a magashőmérsékletű elektrondiffrakciós vizsgálatokról, amelyeknek vezető csoportjává váltunk az évek során.

Elvégeztük a MgBr_2 molekula gőzében található molekulák szerkezetének meghatározását elektrondiffrakcióval és kvantumkémiái számításokkal és vizsgáltuk a dimer molekulák jelenlétének szerepét a monomer szerkezetmeghatározás pontosságára. Az eredményeket a *Journal of Physical Chemistry*-ben publikáltuk.

Az irodalomban megjelent egy cikk a vas-trifluorid szerkezetéről és úgy találtuk, hogy a cikk bizonyos téves következtetéseket közöl, ezért hozzászóltunk saját korábbi elektrondiffrakciós vizsgálataink alapján. A cikk „note” formájában a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban jelent meg.

Az alumínium-trihalogenid vizsgálatok kapcsán magasszintű kvantumkémiái számításokat végeztünk az alumínium-monohalogenidekre. Ezen számítások során megállapítottuk egyrészt, hogy a rendelkezésre álló bázisfüggvényekkel bizonyos problémák vannak, másrészt pedig, hogy az általánosan alkalmazott Gaussian03 programnak is vannak problémái, ha olyan atomokból álló molekulákat számolunk velük, amelyeket pszeudopotenciálokkal kell leírni. A témát részletesen megvizsgáltuk és javaslatot fogunk adni arra, hogy milyen megoldást kell választani, ha nagy atomokat tartalmazó molekulák szerkezetét kívánjuk a Gaussian programcsomaggal számítani. A cikk jelenleg készül.

Újra kézbevevünk egy évvel ezelőtt megkezdett és az akkori rendelkezésre álló számítástechnikai lehetőségek miatt félretett témát, a stroncium-diklorid szerkezetének a vizsgálatát. A molekula rendkívül fluxionális és ezért alakjának a meghatározása eddig mindenütt problémákba ütközött. Most a korábbi igen magas hőmérsékletű elektrondiffrakciós kísérleteink és új, különleges anharmonikus effektusokat is figyelembevevő kvantumkémiai számítások alapján oldottuk meg a kérdést. A munka olasz együttműködés keretében folyt. A cikket a *Chemistry A European Journal* elfogadta közlésre, és már a kefelevonatot is kijavítottuk.

A jelen pályázat ideje alatt felmerült a halogénlámpa iparban fontos vegyes halogenidek vizsgálatának a szükségessége és ezeket a vizsgálatokat terven felül megkezdtuk. Az első idetartozó munka, a NaDyBr_4 vegyes komplex szerkezetének és termodinamikai jellemzőinek a vizsgálata már befejeződött és ezt a munkát a *Structural Chemistry* című folyóiratban publikáltuk is. További hasonló rendszereket is vizsgálunk, különös tekintettel a halogénlámpa ipar részéről felmerülő igényekre.

Együtműködések

Vizsgálataink nagy részét nemzetközi együttműködésben folytattuk, különösen német, holland, olasz és új-zélandi csoportokkal; akik részben rezgési spektroszkópiai vizsgálatokkal egészítették ki a munkánkat, részben pedig magasszintű kvantumkémiai számításokat nyújtottak. Ezek az együttműködések megsokszorozták a munka hatékonyságát.

Összefoglalás

Az OTKA pályázat ideje alatt a tervnek megfelelően különböző fém-halogenidek szerkezetének, stabilitásának és termodinamikai jellemzőinek meghatározásával foglalkoztunk. Célunk a munkával kettős volt. Egyrészt általános trendeket kívántunk megállapítani ezen molekulacsoportok szerkezetének és tulajdonságainak változásában. Másrészt, olyan rendszerek alapkutatásával – a kötésviszonyok és a szerkezet feltárásával – foglalkoztunk, amelyeknek gyakorlati szerepe van. Az általunk vizsgált fém-halogenideket alkalmazzák a lámpagyártásban (vegyes halogenidek, ónhalogenidek), a kémiai transzportfolyamatokban (aluminium-halogenidek), a fényképezésben (ezüst-halogenidek), a szintetikus kémiában (MgBr_2 , AlX_3), és száloptikás technológiákban (ezüst-halogenidek). Reményeink szerint eredményeink hozzájárulnak a fontos ipari feladatok megoldásához szükséges tudományos háttér kialakításához.