

Zárójelentés az OTKA K60365 pályázathoz

Bevezető

Kutatócsoportunk létrehozása óta molekulaszervezet kutatással foglalkozik. Meghonosítottuk a gázfázisú elektrondiffrakciós (ED) módszert és kifejlesztettük azokat a metodikákat, amelyekkel magas hőmérsékleteken is lehet kísérleteket végezni. Fokozatosan világviszonylatban is egyedülálló minőségű technikát alakítottunk ki, ami lehetővé tette a többségében kis illékonyaságú fém-halogenid gőzeinek vizsgálatát. Többek között ennek a technikának köszönhető, hogy laboratóriumunk a fém-halogenid szerkezetkutatásában világviszonylatban fontos központtá vált.

Az elmúlt tizenöt év alatt egyre inkább kvantumkémiai számításokkal egészítettük ki vizsgálatainkat. Azon rendszerek esetében, amelyeknél a gőzfázis komplex összetételű, és ezért több molekulafajta együttes jelenlétével kellett számolnunk a gőzben, a kvantumkémiai számítások fontos információ-forrás voltak az ED mellett. Több esetben rezgési spektroszkópiai (gázfázisú és mátrix izolációs infravörös és Raman) kísérleteket is végeztünk. Ezen komplex vizsgálatokkal a molekulák geometriáját és dinamikáját leíró minden fontos paramétert, valamint a rendszerek termodinamikai jellemzőit nagy pontossággal meg tudtuk határozni. A kvantumkémiai számítások lehetővé tették, hogy kísérletileg nem vagy csak nehezen vizsgálható, kis stabilitású rendszerek szerkezetét is meghatározzuk.

Kutatási eredményeinkről publikációinkban számoltunk be. Az alábbiakban témák szerint csoportosítva foglalom össze be a pályázat keretében elért eredményeinket. A megjelent cikkeket csatoljuk a beszámolóhoz.

A kutatás célja

Célunk elsősorban fém-halogenid rendszerek szerkezetének meghatározása volt, gázfázisú ED-val, kvantumkémiai számításokkal, és egyes esetekben rezgési spektroszkópiai vizsgálatokkal. Noha kutatásunk alapkutatás, mindig szem előtt tartottuk a lehetséges gyakorlati alkalmazhatóságot.

Eredmények

1. Lantanida-halogenid szerkezetvizsgálata

Ebben a témában három diszprózium-trihalogenid komplex szerkezetvizsgálatával foglalkoztunk (DyCl₃: *J. Chem. Phys.* 2008; DyBr₃: *Inorg. Chem.* 2009; DyI₃: *Dalton Trans.* 2010). Kvantumkémiai számításokat valamint gázfázisú ED és többféle rezgési spektroszkópiai kísérleteket végeztünk. Vizsgáltuk a spin-pálya csatolást, a Jahn-Teller hatás esetleges jelentkezését és a 4f elektronhéj részleges betöltöttségének hatását a molekulaszervezetre. Meglepő eredmény annak kimutatása, hogy az f-elektronhéj betöltöttségétől függően a dimer molekulák molekulageometriája változik.

Megállapítottuk azt is, hogy a mátrix-izolációs kísérletek körülményei között kölcsönhatás lépett fel a DyBr₃ és különösen a DyI₃ molekula és a mátrix atomjai között, ami, legalábbis részben, a gázfázisban sík lantanida-trihalogenid molekula alakjának megváltozásához vezetett a mátrixban.

2. Lantanida-halogenidek alkáli-halogenidekkel képzett vegyes komplexei

Ezek a komplex vegyületek a fém-halogenid lámpák működése közben a lámpák gőzterében képződnek a lámpák több ezer fokos működési hőmérsékletén. Szerkezetük és termodinamikai tulajdonságaik ismerete ezért hasznos.

A NaDyBr_4 komplexről (*Struct. Chem.* 2007) jelent meg cikkünk. Az AlkDyX_4 ($\text{Alk} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ és $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) komplexekre végzett számításaink alapján meghatároztuk a különböző lehetséges szerkezeti izomerek stabilitását és kiszámítottuk teljes potenciális-energia felületüket. Megállapítottuk, hogy amíg a számítások 0 K hőmérsékletén a háromfogú szerkezet felel meg az alapállapotnak, a lámpák működési hőmérsékletén már a kétfogú szerkezet a stabilisabb és a gőzfázis 80%-át már az alkotja.

A cikkhez a kvantumkémiai számítások készen vannak, de úgy döntöttünk, hogy értékesebb lesz eredményeinket kísérleti spektroszkópiai vizsgálatokkal együtt tárgyalni és ezért kiegészítettük azokkal, holland együttműködésben. Ennek első lépéseként a tiszta CsBr és CsI mátrix-izolációs spektrumát értékeltük, hogy megkönnyítsük a vegyes komplex spektrumok értelmezését (*Vibr. Spectr.* 2010).

3. A fém-halogenid lámpák korróziója során képződő kismolekulák szerkezetének és termodinamikai tulajdonságainak vizsgálata kvantumkémiai számításokkal

Ezen program keretében az alumínium-oxihalogenideket, AlOX ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) vizsgáltuk (*Struct. Chem.* 2008). Meghatároztuk a monomer és dimer molekulák szerkezetét és termodinamikai tulajdonságait. Megállapítottuk, hogy a dimer molekulák szerkezete hidas és a hidas helyzetet az oxigénatom foglalja el.

4. A periódusos rendszer egyes oszlopaiban lévő fémek halogenidjeinek átfogó szerkezetvizsgálata és szerkezetváltozások trendjeinek megállapítása

4.1. A 2. csoport dihalogenidjei

Az alkáliföldfém-halogenideket már korábban vizsgáltuk, egy különösen problémás eset, a stroncium-diklorid kivételével. Ez a molekula ún. kvázilineáris szerkezetű, nagyon kis pontenciálgáttal a lineáris állapotban. Ezért, valamint a különösen magas, 1500 K kísérleti hőmérséklet miatt korábban nem tudtuk a szerkezetet kizárólag a diffrakciós adatok alapján meghatározni. A már az előző OTKA pályázat alatt elkezdett kvantumkémiai számításaink szintén problémásnak bizonyultak, mert az eredményeket erősen módszer- és bázisfüggőnek találtuk. Végül, az ED adatok és a kvantumkémiai számítások együttes feldolgozásával sikerült a molekula szerkezetét megbízhatóan meghatározni (*Chem. Eur. J.* 2006).

4.2. A 13. csoport trihalogenidjei

E csoporton belül az alumínium trihalogenidjeit már korábban vizsgáltuk ED-val, kivéve az alumínium-trijodidot. Ez utóbbi szerkezetmeghatározása a korábbi OTKA pályázat alatt indult, a publikálásra került sor ezen pályázat ideje alatt (*J. Phys. Chem. A*, 2006).

Elkezdtük a teljes AlX_3 sor ($\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) együttes ED és kvantumkémiai vizsgálatát, hogy erről a fontos molekulacsoportról végre pontos képet kapjunk—különösen, mivel az irodalomban található információ nem kielégítő. Erre a feladatra csak mi vállalkozhattunk, mert egyedül mi tudtunk róluk olyan ED kísérleteket végezni, ahol a monomer és dimer molekulák nem együtt voltak jelen a gőzben. A vizsgálatot

befejeztük, kiegészítve a kristály és gőzfázisú szerkezet kapcsolatának, valamint a kötéshosszak hőmérsékleti megnyúlásának vizsgálatával. A dolgozat 90%-ban elkészült.

4.3. A 14. csoport dihalogenidjei

Meghatároztuk az SnI_2 molekula szerkezetét és termodinamikai tulajdonságait (*Struct. Chem.* 2007). Elvégeztük továbbá a monomer és dimer szilícium-, germánium-, és ólom-dihalogenidek szerkezetének kvantumkémiai vizsgálatát is. A tervezett összefoglaló dolgozatot mégis elhalasztottuk, mert szeretnénk a lehető legteljesebben leírni ezeket a rendszereket és ehhez a gáz/szilárd szerkezetek közti kapcsolatot és a fázisváltozás folyamatának szerkezeti vonatkozásait is meg kívánjuk vizsgálni. Ehhez újabb kvantumkémiai programra volt szükségünk, amelyet be is szereztünk. A munka nagy része már készen van, az eredmények feldolgozása folyik.

5. Előre nem tervezett elvégzett munkák

5.1. A 12. csoport dihalogenidjei

A gáz/szilárd szerkezetek kapcsolatának feltárása céljából meghatároztuk a 12. csoport dihalogenidjeinek szerkezetét kvantumkémiai számításokkal. Megállapítottuk, hogy a higany-dihalogenidek szerkezete mind a gáz-, mind a szilárd fázisban eltér a cink- és kadmium-dihalogenidek szerkezetétől. Érdekes, hogy a fém-halogenidekre általában jellemző ionkristályok helyett a higany-dihalogenidek (a HgF_2 kivételével) molekularácsot alkotnak, ami a relativisztikus hatás szerepére vezethető vissza (*Chem. Eur. J.* 2009).

5.2. A Jahn–Teller és a Renner–Teller effektus vizsgálata

Munkán során felmerültek olyan feladatok, amelyeket fontosnak találtunk, annak ellenére, hogy nem szerepeltek az eredeti tervben. Különösen érvényes ez a Renner–Teller hatásra, amely kimutatására fém-halogenidekben ED-vel még nem volt példa. Befejeztük a CrCl_2 szerkezetvizsgálatát, saját ED adataink újraértelmezésével. Megállapítottuk, hogy a monomer molekula alapállapotban hajlított a Renner–Teller hatás következtében. Az analízist bonyolította a komplex gőzösszetétel; azonban az ED és magas-szintű kvantumkémiai számítások együttes analízisével a feladatot sikerült megoldanunk. A dimer molekula szerkezete a pszeudo-Jahn–Teller hatásra utal. Megállapítottuk, hogy a gőzben létező oligomerek szerkezete szoros kapcsolatban áll a kristályszerkezettel. A króm-diklorid különleges molekula, amennyiben az összes elektron-rezgési kölcsönhatás jelentkezik benne; a Renner–Teller hatás a monomer, a pszeudo-Jahn–Teller hatás a dimer molekulában és a Jahn–Teller hatás a kristályban. A CrCl_2 oligomerjeiben antiferromágneses csatolást is megfigyeltünk, hasonlóan a kristályszerkezethez (*Chem. Eur. J.* 2008).

Két összefoglaló dolgozatot készítettünk a Jahn–Teller és Renner–Teller hatásról; azok felfedezéséről, eredetéről (*Struct. Chem.* 2009, *Fizikai Szemle* 2009) és jelentkezésükről a fémek halogenidjeiben (*Struct. Chem.* 2009).

Megvizsgáltuk a CrF_2 szerkezetét is kvantumkémiai számításokkal és mások korábbi ED adatainak újraértelmezésével. A molekula dinamikus Renner-Teller hatást mutat és gőzében több elektronállapotnak megfelelő molekula van egyidejűleg jelen (*Chem. Phys. Lett.* 2009).

A VCl_2 25 évvel ezelőtt végzett szerkezetanalízisét megismételtük annak az új információknak a birtokában, hogy a molekula könnyen vált oxidációs állapotot magas hőmérsékleten. Kvantumkémiai számításokat végeztünk a VCl_2 és VCl_3 molekulák különböző elektronállapotaira. Mindkét molekulában nagyon kicsi az energiakülönbség az egyes elektronállapot között. Ezzel összhangban azt találtuk, hogy 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, a kvantumkémiai számítások eredményeinek bevonásával végzett közös analízissel megbízható eredményre jutottunk, ami jól demonstrálta a többféle módszer együttes alkalmazásának az előnyeit bonyolult rendszerek esetében. A VCl_2 alapállapotában lineáris, míg a VCl_3 dinamikus Jahn–Teller hatást mutat (*Inorg. Chem.* 2010).

5.3. Molekulacsoportok átfogó szerkezetvizsgálata

A 4. pontban leírt témában vizsgáltuk meg terven felül a vas-trihalogenideket, FeX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) és a vas-dihalogenideket, FeX_2 ($X = F, Cl, Br, I$). Mindkét csoportban a hányzó ED vizsgálatok elvégzése mellett ($FeCl_3$ és FeI_2) kvantumkémiai számításokat végeztünk a monomer és kisebb oligomer molekulákra. A molekulageometriák és rezgési frekvenciák mellett termodinamikai paramétereiket is meghatároztunk, valamint feltártuk a gáz és szilárd szerkezet kapcsolatát. Ugyancsak megállapítottunk szerkezeti és stabilitásra vonatkozó trendeket (FeX_3 : *Inorg. Chem.* 2010; FeX_2 : *Struct. Chem.* 2011).

5.4. Szerkezetvizsgálattal kapcsolatos általános kérdések

A fém-halogenideken végzett kvantumkémiai számításaink során tapasztaltuk, hogy a kvantumkémiai kódok és publikált báziskészletek automatikus alkalmazása könnyen hibás eredményekhez vezethet. Ezt mutattuk be az alumínium-monohalogenidek példáján (*J. Phys. Chem.* 2007).

Több évtizedes megfigyelés, hogy a molekulák hő hatására kiterjednek és ezáltal kötéshosszuk megnő. Mégis, az elmúlt években cikkek jelentek meg arról, hogy bizonyos molekulacsoportokra ez nem érvényes. Amerikai együttműködésben végzett munkánkkal bebizonyítottuk, hogy a fent említett állítás téves; a molekulák kötéshosszának megnövekedése hőmérséklet hatására általános jelenség (*Struct. Chem.* 2011)

5.5. Aktinida elemek vegyületeinek vizsgálata

Kovács Attila tudományos tanácsadó bekapcsolódása révén terven felül sor került aktinida elemek vegyületeinek kvantumkémiai vizsgálatára. Az atomreaktorokban használt tórium karbid gőzében létező molekulák szerkezetét és termodinamikai paramétereit határoztuk meg (*J. Nucl. Mater.* 2007). Meghatároztuk az amerícium és kurium releváns oxidjainak (AmO , AmO_2 , CmO , CmO_2) molekulageometriáját és az alap- és alacsonyabb energiájú gerjesztett elektronállapotok jellemzőit (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008).

5.6. Általános összefoglaló cikkek

Felkérésre (HM) az elmúlt tíz év során a fém-halogenidek szerkezetvizsgálata terén végzett munkánkról összefoglaló készült az *Account of Chemical Research* számára (*Acc. Chem. Res.* 2009). Egy másik összefoglalóban a BME Szervetlen Kémiai Tanszékén és

kutatócsoportunkban végzett szerkezetvizsgálati munkákról számoltunk be (*Magy Kém. Foly.*, 2008). Hargittai Magdolna MTA rendes taggá választása nyomán tartott székfoglaló előadásából is készült összefoglaló (*Magy. Kém. Foly.* 2011).

Eltérések a tervtől

Bármilyen gondos is a tudományos kutatás tervezése, éppen a tudományos kutatás természetéből következik, hogy a betű szerinti megvalósítás többéves távlatban nem feltétlenül várható el. Munkánk során több olyan kérdés merült fel, amelyeket nem lett volna helyes elhanyagolni csak azért, mert nem szerepeltek a tervekben. Így, korábbi vizsgálatainkhoz kapcsolódóan, kimutattuk a Jahn–Teller és Renner–Teller hatást több molekulában. Ugyancsak felmerült a gáz/szilárd szerkezetek kapcsolatának vizsgálata a már tervezett általános, a szerkezeti és termodinamikai tulajdonságok változásában megvalósuló trendek megállapítására irányuló vizsgálatok mellett (például a 12. csoport halogenidjei és a vas halogenidek).

Éppen a gáz- és szilárdfázisú szerkezetek kapcsolatának feltárására irányuló vizsgálataink bevezetése miatt egyes tervezett témákban (a 11. és 14. csoport fém-halogenidjeinek átfogó vizsgálata) a számításokat már elvégeztük, de az új, szerkezeti kapcsolatok feltárására irányuló vizsgálatok még folynak.

Elmaradtak a fém-halogenid lámpákkal kapcsolatos egyes vizsgálatok; így a lámpákban végbemenő szerkezeti változások modellezése és a bonyolult vegyeskomplexek vizsgálata. Ezeket a jülichi Forschungszentrum munkatársával, Prof. Klaus Hilperttel tervezett együttműködésben kívántuk vizsgálni, de ezt Hilpert professzor váratlan halála megakadályozta.

Együttműködés

Munkánkat szoros nemzetközi együttműködés keretében végeztük; olasz, új-zélandi, holland és amerikai kutatócsoportokkal, akik kvantumkémiai számításokkal és rezgési spektroszkópiai vizsgálatokkal egészítették ki munkánkat.

Összefoglalás

OTKA pályázatunk ideje alatt fém-halogenidek stabilitásának, gőz-összetételének, szerkezetének, dinamikájának és termodinamikai jellemzőinek meghatározásával foglalkoztunk. Pontos szerkezeti adatok meghatározása mellett szerkezeti változásokban megvalósuló trendeket állapítottunk meg. Foglalkoztunk a gáz és kristályos fázisú szerkezetek közötti kapcsolat meghatározásával is. Kutatásaink alap kutatások, de valamennyi általunk vizsgált rendszer ipari folyamatokban szerepel; lámpaipar (lantanida halogenidek és azok vegyes komplexei, SnI_2), redukálószeres (vanádium és króm halogenidek), pirotechnika (SrCl_2), elektrotechnika (SnI_2 , FeI_2), szennyvízkezelés, katalizátor (FeCl_3 , ZnCl_2), hogy csak néhány példát említsünk. Reméljük, hogy munkánk az izgalmas alap kutatási eredményesség mellett hozzájárul különböző ipari folyamatok tudományos hátterének kialakításához is.