

**Fém-halogenid rendszerek
szerkezetvizsgálata**

Ph.D. értekezés

Réffy Balázs
okleveles vegyészmérnök

BME Vegyészmérnöki Kar, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport

Budapest

2003

Témavezető:

Dr. Hargittai Magdolna
tudományos tanácsadó,
a kémiai tudomány doktora

Konzulens:

Dr. Hargittai István,
az MTA r. tagja, egyetemi tanár

Köszönetet mondok Dr. Hargittai Istvánnak, hogy részt vehettem az ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportjának munkájában.

Köszönöm Dr. Hargittai Magdolnának a szerkezetvizsgálatok, a publikációk és a disszertáció elkészítése során nyújtott segítségét; ötleteit, példaadó alaposágát és türelmét.

Köszönöm továbbá Kolonits Máriának a páratlan gonddal és rutinnal elvégzett elektrondiffrakciós kísérleteket, valamint Fábri Istvánnak a mindennapi munkát megkönnyítő számtalan segítséget.

Végül köszönöm a Varga József Alapítvány támogatását.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Elméleti áttekintés.....	6
2.1. Az elektrondiffrakciós módszer.....	6
2.2. Az elektrondiffrakció során meghatározott paraméterek.....	7
2.3. A rezgési spektroszkópiai adatok felhasználása az elektrondiffrakciós kísérlet kiértékelésében	8
2.4. A kvantumkémiái számítások eredményeinek felhasználása	9
2.5. Komplex gőzösszetételű fém-halogenid rendszerek szerkezetvizsgálata	9
2.6. A Jahn-Teller effektus	12
3. A kísérleti eredmények ismertetése.....	15
3.1. Egy szokásos eset: a gallium-tribromid elektrondiffrakciós vizsgálata	16
3.1.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet	16
3.1.2. Kvantumkémiái számítások	17
3.1.3. Szerkezetvizsgálat	19
3.1.4. Az eredmények összefoglalása	21
Dinamikus modell.....	25
3.1.5. A munka fontosabb tanulságai	25
3.2. Amikor nincs mód független kísérletekre: az ittrium-triklorid szerkezetvizsgálata	27
3.2.2. Az elektrondiffrakciós kísérlet	28
3.2.3. Kvantumkémiái számítások	30
3.2.4. Normálkoordináta analízis.....	34
3.2.5. A szerkezetvizsgálat	35
3.2.6. Az elméleti eredmények értékelése	37
3.2.7. Az elektrondiffrakciós kísérlet értékelése	38
3.3. Egy igazi próbatétel: réz-klorid oligomerek gázállapotú vizsgálata	41
3.3.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet	42
3.3.2. Kvantumkémiái számítások	45
3.3.3. Eredmények	47
3.4. Egy különleges Jahn-Teller rendszer – a mangán-trifluorid molekula elektrondiffrakciós és kvantumkémiái vizsgálata	52
3.4.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet	54
3.5.2. Kvantumkémiái számítások	55
3.4.3. A kísérleti rezgési spektrum azonosítása	57
3.4.4. Normálkoordináta analízis.....	59
3.5.5. Az elektrondiffrakciós vizsgálat.....	60
3.4.6. Az eredmények értékelése	63
3.5. Jahn-Teller effektus a komplex gőzben: az arany-trifluorid szerkezetvizsgálata	67
3.5.1. Az elektrondiffrakciós vizsgálat	67
3.5.2. Kvantumkémiái számítások	70
3.5.3. Normálkoordináta analízis.....	74
3.5.4. Elektrondiffrakciós vizsgálat – az alacsonyabb hőmérsékletű kísérlet.....	74
3.5.5. Elektrondiffrakciós vizsgálat – a magasabb hőmérsékletű kísérlet	77
3.5.6. Az eredmények értékelése	80
3.6. Mi marad a bomlás után? Az arany-triklorid elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálata.....	83
3.6.1. A kísérlet leírása	83
3.6.1. Elméleti számítások	86
3.6.2. Elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat	87
3.6.3. Az eredmények értékelése	91
4. A kutatómunka eredményeiből levonható általános következtetések	94
4.1. Komplex gőzelegyek elektrondiffrakciós vizsgálata	94
4.2. A Jahn-Teller torzult molekulák szerkezetmeghatározásának általános tanulságai	96

1. Bevezetés

A dolgozatomban összegyűjtött kutatási eredmények alapjául szolgáló munkát az ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportjában végeztem Dr. Hargittai Magdolna irányításával. A csoport több évtizedes tapasztalattal rendelkezik a gázfázisú elektrondiffrakciós kutatások területén és ezalatt az idő alatt teljesítményével osztatlan nemzetközi elismerést vívott ki magának.

Doktori munkám során fém-halogenidek gázfázisú molekulaszervezetét vizsgáltam. A magas hőmérsékletű, gázfázisú elektrondiffrakciós kísérleti eredményeken túl az irodalomban található rezgési és tömegspektrometriai adatokat használtam. A kísérleti eredmények mellett minden esetben alapos elméleti számításokat is végeztem, részben önállóan, részben különböző nemzetközi együttműködések keretében.

A dolgozat első részében áttekintem a használt szerkezetvizsgálati módszereket és azok kombinált alkalmazásának lehetőségeit. Ezt követően röviden ismertetem azokat az általános problémaköröket, melyekkel több molekula esetén is találkoztam.

2. Elméleti áttekintés

2.1. Az elektrondiffrakciós módszer^{1,2}

Az elektrondiffrakciós kísérlet segítségével közvetlen információ nyerhető, egyebek közt a vizsgált molekulát alkotó atommagok közti távolságokról. Mivel gázfázisú vizsgálatról van szó, a molekulajellemzők a szabad molekulára vonatkoznak. A mintát elpárologtatjuk és a fűvőkán kiáramló gőzt rá merőleges elektronsugárral ütköztetjük. A gyors elektronok ütközéskor főleg rugalmasan szóródnak. A szórási képet az elektronsugárra merőleges fotólemezen rögzítjük. A fotólemezen kialakuló interferencia képből lehet a molekulaszervezeti paraméterekre (távolságok, rezgési amplitúdók, stb.) következtetni.

A jelenség modellezésekor az atomokat független, gömbszimmetrikus szórócentrumnak tekintjük. A molekula i -edik atomjától származó szórt hullám amplitúdója a molekula adott o pontjától (origo) R távolságra lévő megfigyelési pontban:

$$\Psi_i'(R) = KA \frac{e^{ik_o R}}{R} f_i(\vartheta) e^{isr_i}, \quad (1)$$

ahol K és A konstans, $s = k - k_0$, k_0 a beeső elektronsugár hullámvektora, k a szórt sugár hullámvektora, $f_i(\vartheta)$ az i -edik atom szórási amplitúdója, r_i az origóból a molekula i -edik atomjához mutató vektor. A teljes szórási amplitúdó így:

$$\Psi(R) = \sum_i \Psi_i(R), \quad (2)$$

A szórt elektronok tartózkodási valószínűsége arányos a $\Psi\Psi^*$ szorzattal, amelyből eljuthatunk a szórt elektronintenzitás eloszláshoz.. A kísérleti adatok feldolgozásakor a szórási intenzitás molekuláris összetevőjét a következő alakban használjuk fel:

$$I_m(s) = \frac{K^2 \cdot I_0}{R^2} \cdot \sum_{ij} g_{ij}(s) e^{-\frac{1}{2}l_h^2 s^2} \cdot \frac{\sin[s(r_a - \kappa s^2)]}{s \cdot r_e}, \quad (3)$$

ahol I_0 a beeső elektronsugár intenzitása, $g_{ij}(s) = f_i(s) \cdot f_j^*(s)$, r_e az i -edik és j -edik atom közötti egyensúlyi atomtávolság, r_a az elektrondiffrakcióval mérhető átlagos atomtávolság, l_h az ehhez tartozó közepes négyzetes rezgési amplitúdó, κ pedig az

anharmonicitással kapcsolatos aszimmetria-konstans.

A kiértékelés során a vizsgált rendszer várható geometriai és szimmetriaviszonyait feltételező modellt állítunk fel és az erre jellemző molekuláris paramétereket illesztjük a kísérleti szórás görbéjére a legkisebb négyzetes módszerrel. A molekuláris paraméterek a fenti egyenletben szereplő atomtávolságok (r), közepes négyzetes rezgési amplitúdók (l), aszimmetria-konstansok (κ) lehetnek. Többkomponensű gőzeleg esetén ugyanígy finomíthatjuk az egyes összetevők móltörtjét is.

Kísérleti információforrásként szemléletes volta miatt a molekuláris intenzitásgörbéből Fourier transzformációval számolható radiális eloszlásgörbét is használjuk. Ezt a következő módon kapjuk:

$$f(r) = \int_0^{s_{\max}} sM(s) \cdot e^{-as^2} \cdot \sin(sr) ds, \quad (4)$$

ahol e^{-as^2} a csillapítási tényező és s_{\max} -t a kísérletben elérhető legnagyobb szórási szög határozza meg. A radiális eloszlás lényegében a molekulán belül előforduló atomtávolságok valószínűségi sűrűség-eloszlását adja meg. A maximumhelyek az atomtávolságokat, félérték-szélességük pedig a közepes rezgési amplitúdókat jellemzik.

2.2. Az elektrondiffrakció során meghatározott paraméterek

Régóta ismert tény, hogy különböző körülmények között, különböző kísérleti módszerekkel megmért, illetve az elméleti úton kiszámított geometriai paraméterek elvileg különböznek egymástól; összehasonlításuk csak fenntartásokkal, illetve a megfelelő korrekciók alkalmazásával lehetséges. Az elektrondiffrakció adott hőmérsékleten megfigyelt, különböző rezgési állapotban lévő molekulák átlagát méri, így a módszerrel az ennek megfelelő, átlagos szerkezetet kapjuk. Az elektrondiffrakcióból közvetlenül nyerhető információ az r_a szerkezet, mely mögött nincs pontos fizikai tartalom. Kiszámolható belőle azonban a vele közeli kapcsolatban lévő r_g szerkezet, a termikus egyensúlyhoz tartozó átlagos atomtávolság:

$$r_g = r_a + \frac{l^2}{r_e}, \quad (5)$$

ahol r_e az egyensúlyi atomtávolság. Ennek értéke általában nem ismert, de ebben az összefüggésben használhatjuk helyette az r_a távolságot, mivel az így elkövetett hiba bőven az adott paraméterek meghatározásának mérési hibahatárán belül van.

Az r_g szerkezet is átlagos szerkezet. Nem a molekula egyensúlyi állapotát, hanem a rezgések következtében gyakran alacsonyabb szimmetriájú állapotot ír le.

Használatos ezen kívül az r_α megközelítés. Ez a molekulán belül az átlagos atommaghelyzetek közti távolságot adja meg. Az r_g értékekből lehet kiszámítani az alábbi módon:

$$r_\alpha = r_g - K - \delta r, \quad (6)$$

ahol K a merőleges rezgési amplitúdó, δr pedig a centrifugális korrekció.

Az elektrondiffrakciós kísérleti adatokat leggyakrabban kvantumkémiai számítások eredményeivel hasonlítjuk össze. Utóbbiak egyensúlyi, r_e szerkezetet szolgáltatnak, mely az eddig említettek közül legközelebbi rokonságban az r_α szerkezettel van. Az r_e -t nézve, a leghasználhatóbb becslést az alábbi anharmonikus közelítés adja meg:

$$r_e^M = r_g - \frac{3}{2} a l_T^2, \quad (7)$$

ahol a a Morse-féle konstans, l_T pedig az adott hőmérséklethez tartozó közepes négyzetes rezgési amplitúdó. Az ilyen számításhoz fontos, hogy a -t elég pontosan ismerjük, vagy valami módon a kísérletből meghatározzuk.

2.3. A rezgési spektroszkópai adatok felhasználása az elektrondiffrakciós kísérlet kiértékelésében

Az esetek többségében még a legegyszerűbb molekulák elektrondiffrakciós szerkezet-meghatározásánál is szükség van kiegészítő kísérleti információra. Kézenfekvő megoldás ilyenkor a rezgési spektroszkópia eredményeinek felhasználása. A spektrumokból a molekula szimmetriája és egyes rezgési frekvenciái olvashatók ki. A rezgési frekvenciák szoros kapcsolatban vannak a rezgési amplitúdókkal. Ha ismerjük a megfelelő erőállandókat, akkor normálkoordináta analízissel a rezgési amplitúdók

megadhatók. Ennek során azt az \mathbf{L} , nem szinguláris mátrixot keressük, melyre fennáll a következő egyenlet:

$$\mathbf{GFL} = \mathbf{LA}, \quad (9)$$

ahol a \mathbf{G} a tömegmátrix, \mathbf{F} az erőállandó mátrix, \mathbf{A} pedig a normálfrekvenciákat tartalmazó blokkdiagonális mátrix.

Kisebb molekulák kötéstávolságaira általában található az irodalomban megbízható pontosságú spektroszkópai adat.

A nagyobb molekulákra elsősorban kísérleti infravörös vagy Raman spektroszkópai frekvenciákat, vagy azok egy részét találjuk meg. Az elektrondiffrakciós analízisben a kísérleti körülmények hasonlósága miatt legjobban a gázfázisú spektroszkópai vizsgálatok eredményei használhatóak. Mátrixizolációs adatok esetén a mátrixhatással is számolni kell.

Ha nem áll rendelkezésünkre az adott molekula teljes frekvenciakészlete, akkor a normálkoordináta analízis elvégzéséhez a kvantumkémiai módszerrel számolt frekvenciákra is szükségünk van. Ezeket azonban célszerű a meglévő kísérleti adatokhoz skálázni.

2.4. A kvantumkémiai számítások eredményeinek felhasználása

A keresett szerkezeti paraméterek közül kvantumkémiai módszerekkel az egyensúlyi geometriát és a molekulák rezgési frekvenciáit tudjuk kiszámolni. A számítási módszerek és a felhasználható számítógép-kapacitás fejlődésével az elmélet egyre pontosabb adatokat szolgáltat a kísérlet számára.

2.5 Komplex gőzösszetételű fém-halogenid rendszerek szerkezetvizsgálata

A fém-halogenidek kisméretű, első ránézésre egyszerű szerkezetű, kétféle atomot tartalmazó molekulák, ennek ellenére szerkezetvizsgálatuk komoly feladat elé állítja a kutatót. A molekuláknak többnyire nincs permanens dipólusmomentumuk, így mikrohullámú forgási spektrumuk nem készíthető el. Az elektrondiffrakció az egyedüli kísérleti módszer, melytől a szabad molekula szerkezetének meghatározását várhatjuk, de ennek használatakor is számos problémával kell megküzdeni:

- A fém-halogenidek illékonysága csekély, a megfelelő kísérleti gőznyomás eléréséhez általában magas hőmérsékletre van szükség. Ilyenkor gyakran fennáll a minta bomlásának vagy nem kívánt reakciók beindulásának a veszélye.
- A minták jó része már szobahőmérsékleten is reaktív, higroszkópos, emiatt a kísérlet előkészítése is igen nagy gondosságot igényel.
- A fentiek miatt gyakran minden elővigyázatosság mellett is kénytelenek vagyunk egynél több anyagot tartalmazó, *komplex összetételű gőzök* szórási képét kiértékelni és értelmezni.
- Magas hőmérsékleten és kivált nagyobb molekulák, oligomerek esetében a nagy amplitúdójú mozgások következtében számottevő rövidülési (shrinkage) effektusra kell számítani. Ennek modellezése vagy leírása nem egyszerű feladat.
- Figyelembe kell venni, hogy bár sokszor alkalmazunk harmonikus közelítést, a kísérlet során mégis anharmonikus rezgésekkel találkozunk. Az anharmonicitás miatt egy új, κ aszimmetria-konstanst is finomítani kell.

A dolgozatomban tárgyalt esetek túlnyomó többségében komplex összetételű gőzökkel kellett dolgoznom. A gőzösszetétel ilyen esetekben hőmérsékletfüggő. Ebből egyrészt az következik, hogy mindig meg kell próbálni különböző hőmérsékleteken, több független kísérletet elvégezni, mert így remény van arra, hogy találunk olyan alacsony hőfokot, ahol még, vagy olyan magasat, ahol már csak egyféle molekula található a kísérleti elektronsugárral. Másrészt nagyon kell vigyázni arra, hogy egy adott kísérlet esetében stabil körülményeket biztosítsunk (az elektrondiffrakciós módszer perces nagyságrendű expozíciós időit figyelembe véve).

Amennyiben a kísérleti gőz igyekezetünk ellenére mégis több komponensből áll, számítani kell arra, hogy a legkisebb négyzetes finomítások során több, igen közeli atomtávolságot kell meghatározni, ami a paraméterek nagyfokú korrelációja miatt problematikus, illetve az esetek többségében kizárólag az elektrondiffrakcióra hagyatkozva lehetetlen.

Az aprólékos kísérleti munkáért és a bonyolult adatfeldolgozásért cserébe, komplex gőzök esetében a szerkezetvizsgálat “melléktermékeként” közvetlen információt kaphatunk az adott gőz adott hőmérsékletéhez tartozó összetételéről.

Bár a kvantumkémiai számítások felbecsülhetetlen értékű segítséget jelentenek, az elméleti módszerek alkalmazásának is számos kritikus pontja van:

- A fém-halogenidek szerkezet-meghatározásakor rendszeresen nagy atomokkal kell dolgozni. Már közepesen nagy atomokból álló, egyszerű molekulák esetében is könnyen előáll az a helyzet, hogy a monomer szerkezetének kellő pontossággal történő megadásához olyan nagy bázisok kellenek, melyekkel nincs remény a dimer molekula kiszámítására.
- Nagyobb atomok esetén a belső elektronokat pszeudopotenciálokkal kell helyettesíteni. Az újabb, pl. relativisztikus effektusokat leíró pszeudopotenciálok ugyan már pontosabb közelítéseket tartalmaznak, de a segítségükkel kapott geometriai paraméterek még kevésbé megbízhatók.
- Gondot jelenthetnek a már említett nagy amplitúdójú, kis frekvenciás rezgések, melyek nehezítik a potenciális energia-felület minimumának meghatározását.

A modern szerkezetvizsgálat szerencséje, s ez különösen igaz a fém-halogenidek esetére, hogy a kétféle: elektrondiffrakciós illetve kvantumkémiai megközelítés megfelelően kiegészíti egymást. Mindkettőnek más-más az erőssége és a gyengébb pontja, így kombinált alkalmazásuk javítja esélyeinket.

Az elektrondiffrakciós analízisbe beilleszthetjük a kvantumkémiai úton számított kötéstávolságok *különbségét*, amely várhatóan és jó közelítéssel mentes a különböző elméleti módszereknek a kötéstávolságokat magukat terhelő rendszeres hibáitól. Nem okoz gondot továbbá az sem, hogy a számítások eltérő fizikai tartalmú paramétereket szolgáltatnak. Ezek a hibák a különbségképzéskor jórészt kiesnek. Mint az munkám során kiderült, ilyenkor is törekedni kell a lehető legmagasabb szintű számítások elvégzésére.

Sokszor előfordul, hogy az elektrondiffrakció bizonytalan a rezgési amplitúdók meghatározásában és az irodalomban semmilyen vagy csak hiányos kísérleti frekvencia adatok találhatók. Ilyenkor, vagy ha egyszerűen ellenőrizni akarjuk az elektrondiffrakciós amplitúdókat, fontos a molekula rezgési frekvenciáinak kiszámítása. Ha a normálkoordináta analízisben vegyesen használunk kísérleti és elméleti frekvenciákat, akkor mód nyílik utóbbiak skálázására.

A nagy amplitúdójú rezgéseket a hagyományosnak mondható *statikus megközelítés* úgy modellezi, hogy a finomítandó szerkezeti paraméterek közé bevezet egy látszólagos vagy átlagos hajlítási szöget. Ezzel a szöggel így az egyensúlyi geometriánál alacsonyabb szimmetriájú rezgési átlagszerkezet adódik. A kvantumkémiai számítások lehetővé teszik az ún. *dinamikus elektrondiffrakciós analízis* elvégzését. Ilyenkor a nagy amplitúdójú mozgások hatására létrejövő kötéshossz változásokat megfelelően hajlított, merev pszeudokonformerek bevezetésével modellezzük. Kiszámítjuk az adott molekula egy nagy amplitúdójú rezgése révén keletkező pszeudokonformerjeinek szerkezetét és a molekula hajlítási potenciálját. Ezután a kapott konformereket a hajlítási potenciálból számolható eloszlással beillesztjük a legkisebb négyzetes finomításba. A kétféle módszer részleteit valamint előnyeit és hátrányait a dolgozatban részletesen tárgyalom.

Bizonyos esetekben az elektrondiffrakciós vizsgálathoz szükséges kiindulási szerkezeti modellt is csak a számítások segítségével választhatjuk ki. Nyílt héjú, bonyolult potenciálfelületű, több lokális minimummal rendelkező molekulák esetében alapvető fontosságú, hogy ismerjük a felület globális minimumához tartozó szerkezet szimmetriáját, valamint a minimum és a gerjesztett állapotok közötti energiakülönbséget. Ilyenkor mindenképpen multireferenciás számításokat kell végezni a kérdés eldöntéséhez. Példaként hozhatók fel olyan egyszerű esetnek tűnő molekulák, mint az arany-trihalogenidek, melyek a Jahn-Teller torzulás miatt igen bonyolult feladatnak bizonyulhatnak.

2.6. A Jahn-Teller effektus

A komplex gőzösszetételű rendszereken túl kutatómunkám másik, több molekula szerkezet-meghatározásán átívelő témája a Jahn-Teller effektus vizsgálata volt. A jelenség elvileg akkor figyelhető meg, ha egy nemlineáris szerkezetű, degenerált elektronállapotú, nagy szimmetriájú molekula a szimmetria csökkenésével járó torzulás révén stabilizálódik. Eközben az elektronállapot degeneráltsága megszűnik és a molekula nem-degenerált alapállapotba kerül.³ Másképpen szólva, ha egy nagy szimmetriájú molekula részlegesen betöltött, degenerált pályákkal rendelkezik, akkor az elektronsűrűség-eloszlás alacsonyabb szimmetriájú lesz, mint az atommagok együttesének szimmetriája. Az így előálló erők az atommagok

átrendeződéséhez vezetnek, s ezáltal a molekula teljes energiája csökken. Ezzel az elektron és a rezgési állapotok csatolása áll elő, amit a Born-Oppenheimer közelítés alóli kivételnek is tekinthetünk. Csak bizonyos rezgések képesek erre a csatolásra, azok, amelyek szimmetriája a molekula pontcsoportjának ugyanahhoz az irreducibilis reprezentációhoz tartozik, mint az alapállapot szimmetriájának önmagával képzett direktszorzatának egyik redukált irreducibilis reprezentációja.^{4,5,6}

A Jahn-Teller torzulás lehetősége többek között a vegyértékelektronok számától, spinállapotától és a központi atom koordinációs számától függ. Az oktaéderes d^4 és d^9 átmenti fém-komplexek esetében például mindig számítani kell a jelenség megjelenésére.

A rezgési és elektron állapotok csatolódása következtében a Jahn-Teller effektus alapvetően dinamikus természetű. Ez az egyik oka annak, hogy leginkább kristályokban lehet megfigyelni, ahol az úgynevezett Jahn-Teller kooperativitás⁷ segíti, hogy az így statikussá váló jelenség kísérletileg is mérhető legyen. A gázfázisú meghatározás jóval bonyolultabb. Itt az észlelhetőséget egyrészt az dönti el, hogy a torzulással járó stabilizációs energia elég nagy-e ahhoz, hogy a pszeudo-rotációs illetve rezgési kölcsönhatások alól kivonja a molekulát, másrészt fontos a rezgési kölcsönhatás és a kísérlet időskálájának relatív nagysága is. Utóbbi dönti el végül is, hogy statikus vagy dinamikus Jahn-Teller torzulásról van-e szó. A gyakoribb, dinamikus esetben, a molekula torzul a magas szimmetriájú kiindulási konfigurációhoz képest egy adott rezgési koordináta mentén. A torzulás révén megszűnik a degeneráció, és tipikus mexikói kalap formájú potenciálfelület alakul ki. Ha csak lineáris rezgési csatolásról van szó, az energia felület nem változik a kalap karimája mentén, vagyis a molekula szabadon mozoghat a minimum körül. Ebben a dinamikus esetben a molekula nem rendelhető a potenciálfelület egyik pontjához sem és kísérleti úton csak az átlagolt, nem torzult szerkezet mérhető.

Vannak esetek, amikor a kvadrátikus rezgési csatolás elég nagy lesz ahhoz, hogy nyeregponatok jelenjenek meg a karima mentén a minimumok között. A trigonális $E \times e$ esetben három minimum és ugyanennyi nyeregpont van. Amennyiben a minimum helyzetek és a nyeregpontok közötti energia különbség elég nagy, a molekulák mintegy befagynak a minimum helyzetekbe és ilyenkor a gázfázisú kísérlet is eséllyel pályázik a jelenség kimutatására. Ez tekinthető a statikus Jahn-Teller torzulásnak.

Egy másik megközelítés a perturbációszámítás alapján osztályozza a Jahn-Teller effektus változatait. Elsőrendű a jelenség akkor, ha a Hamilton operátor Taylor sorát felírva az energianyereség az első, míg másodrendű, ha a második tagjában jelentkezik.⁸ Az elsőrendűhöz hasonló molekulapályák, de nem degenerált elektronállapotok esetén léphet fel a pszeudo-Jahn-Teller torzulás.

Az irodalomban bőséges példa található a jelenség szilárd fázisban való előfordulására. A gázfázisú vizsgálatok közül ezzel szemben csak elvétve van olyan, amely valamilyen formában érintené a kérdést. Olyan publikáció, mely minden kétséget kizáró kísérleti geometriai bizonyítékot nyújtana a Jahn-Teller torzulás gázfázisban való előfordulására, korábban nem látott napvilágot.

3. A kísérleti eredmények ismertetése

Mint korábban említettem, munkám során túlnyomórészt olyan fém-halogenidekkel dolgoztam, amelyeknél a szerkezet-meghatározást nehezítő, komplex gőzösszetétellel találok. Ezeket az eseteket tárgyalom először, nem időrendi, inkább jellemzően a felmerült problémák nehézsége, bonyolultsága szerinti sorrendben. A dolgozat második részében a részben egykomponensű, részben komplex gőzfázisban megfigyelt Jahn-Teller torzulás vizsgálatát tárgyalom.

A szerkezeti adatokat tartalmazó táblázatokban a kötéstávolságokat és a rezgési amplitúdókat Å-ben, a kötésszögeket fokban, a κ aszimmetria paramétert Å³-ben, a rezgési frekvenciákat cm⁻¹-ben, az infravörös intenzitást km/mol-ban adtam meg.

Az atomi elektronszórási paramétereket minden esetben az irodalomból vettem.⁹

3.1 Egy szokásos eset: a gallium-tribromid elektrondiffrakciós vizsgálata

Először olyan molekulák vizsgálatát mutatom be, ahol a kísérleti gőzben egy adott fém-halogenid monomerje és dimerje a hőmérséklettől függően változó mennyiségben van jelen. Az első példa a gallium-tribromid molekula.

A gallium-tribromid elektrondiffrakciós szerkezet-meghatározására korábban három alkalommal történt kísérlet. Az első két publikáció^{10,11} a módszer hőskorában, a vizuális technika felhasználásával született. Újabb és jóval pontosabb eredményt jelentett Shen¹² kísérletsorozata, aki három különböző hőmérsékleten, mindháromszor komplex gőzösszetétel mellett próbálta meghatározni a monomer és a dimer szerkezetét.

Számosan foglalkoztak a molekula rezgési spektrumával¹³ továbbá SCF szintű, ab initio számításokat felvonultató munka¹⁴ is megjelent e tárgyban. Csoportunk azért kezdett újabb vizsgálatba, hogy két független elektrondiffrakciós kísérlettel külön-külön, pontosan sikerüljön meghatározni a monomer és a dimer szerkezetét, valamint, hogy a kísérleti eredményeket az irodalomban korábban publikáltaknál magasabb szintű kvantumkémiai számításokkal is összehasonlíthassuk.

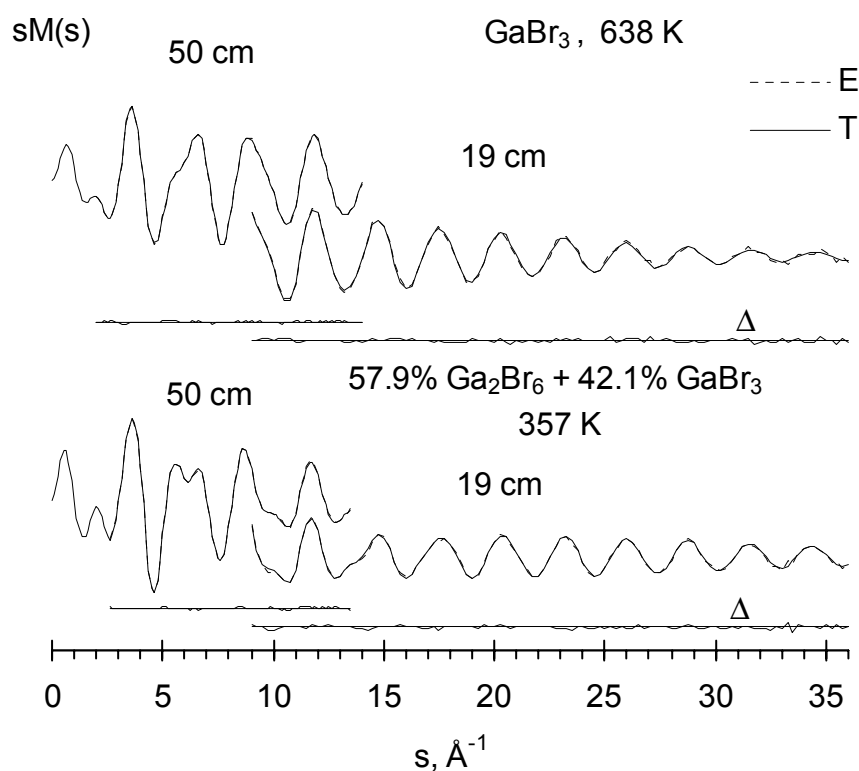
3.1.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet

A monomer és a dimer gallium-bromid szerkezetét is meg akartuk határozni, ezért két független elektrondiffrakciós kísérletet hajtottunk végre, két különböző hőmérsékleten. Kvadrupol tömegspektrométerrel végzett előzetes méréseink szerint a hőmérséklet emelésével a dimer mennyisége fokozatosan csökken és 638 K körül már csak monomer van a gőzben. Az alacsonyabb kísérleti hőmérsékletnek (357 K) azt a pontot választottuk, ahol a dimer/monomer arány a legnagyobb volt és a minta már éppen elegendő gőznyomást szolgáltatott a kísérlet elvégzéséhez.

A kísérlethez 99,999%-os tisztaságú Aldrich mintát használtunk. A 347 K-en végzett kísérlethez magas hőmérsékletű fűvókát, a 638 K-es esetében pedig egy korábban kialakított¹⁵ kettős elpárologtató rendszer¹⁶ továbbfejlesztett változatát használtuk. A fűvóka anyaga mindkét esetben molibdén volt. A kísérleti körülményeket az 1. táblázatban foglaltam össze. A kísérleti és elméleti molekuláris intenzitás-görbék az 1. ábrán láthatók.

1. táblázat. A kísérleti körülmények összefoglalása

	GaBr ₃		Ga ₂ Br ₆ / GaBr ₃	
	Fúvóka hőmérséklete (K)	638		357
Gyorsítófeszültség (kV)	60		60	
Fotólemez távolság (cm)	50	19	50	19
A felhasznált fotólemezek száma	5	5	4	4
s-tartomány (Å ⁻¹)	2,00-14,00	9,00-36,00	2,625-13,50	9,00-36,00
Lépésköz (Å ⁻¹)	0,125	0,25	0,125	0,25



1. ábra. A gallium-tribromid monomer és dimer kísérleti(E) és elméleti(T) molekuláris intenzitás-görbéi valamint azok különbségei(Δ).

3.1.2. Kvantumkémiai számítások

Az elektrondiffrakciós analízis kezdeti szakaszában kiderült, hogy a dimer molekulák egy része már a lehető legalacsonyabb kísérleti hőmérsékleten is disszociált, ezért a szerkezet-meghatározáshoz mindkét forma jelenlétét figyelembe

kellett venni. A bevezetőben leírtak szerint rögzítettük az erősen korreláló, közel eső távolságok közti különbségeket. Ezek értékét kvantumkémiai számításokkal határoztam meg. A számításokhoz különböző effektív törzspotenciálokat és vegyértékelektron-bázisokat használtam Hartree-Fock, MP2 szinten valamint B3LYP sűrűségfüggvényalkalmazásával. A használt kétféle pszeudopotenciál a Hay-Wadt¹⁷ relativisztikus double-zeta valamint a kvázi-relativisztikus Stuttgart MEFIT¹⁸ potenciál volt. Az első számításoknál nem használtunk polarizációs függvényeket. A legfontosabb két paraméter, a monomer és a dimer terminális Ga–Br kötéstávolság közül a monomeré tűnt hosszabbnak. Habár kizárólag elektrondiffrakcióval nem lehetett meghatározni e két paraméter értékét, a számítások során kapott különbséget átvéve bizonyossá vált, hogy ennek ellentétes előjelűnek kell lennie, vagyis a monomer kötéstávolság nagyobb, mint a dimer terminális kötéstávolság. Az ellentmondás tisztázása érdekében meg kellett növelni a számításokhoz használt bázisokat.

Első lépésben *d*-polarizációs függvényeket vezettem be minden atomra. Mindkét típusú pszeudopotenciálhoz HF szinten optimalizáltam a *d* exponenseket, (Ga: 0,228 és Br: 0,308 a Hay-Wadt valamint Ga: 0,189 és Br: 0,240 a Stuttgart ECP esetében). A *d*-polarizációs függvényeket használva a monomer és a dimer terminális Ga–Br kötések különbségének előjele mindkét ECP esetében megfordult a polarizációs függvények nélkül kapott eredményekhez képest. Végül lépésként az *f*-polarizációs függvények hatását is megvizsgáltam. Az exponenseket újra mindkét atomra optimalizáltam (Ga: 0,234 és Br: 0,338 a Hay-Wadt illetve Ga: 0,289 és Br: 0,321 a Stuttgart ECP-re). Az *f*-polarizációs függvények használata vegyes eredményeket hozott. A Hay-Wadt ECP-vel kapott eredmények tovább javultak a korábbiakhoz képest, ezért az elektrondiffrakciós vizsgálatban végül a B3LYP/Hay-Wadt(*d*,*f*) számításokkal kapott értékeket használtam fel. A Stuttgart ECP esetében az *f*-polarizációs függvények bevezetésével visszafordult az említett kötéstávolságok különbségének előjele.

Minden számítás a Gaussian 94¹⁹ programmal készült. Az eredmények a 2. táblázatban láthatóak.

2. táblázat. A GaBr₃ és a Ga₂Br₆ számított geometriái^a

Monomer Dimer

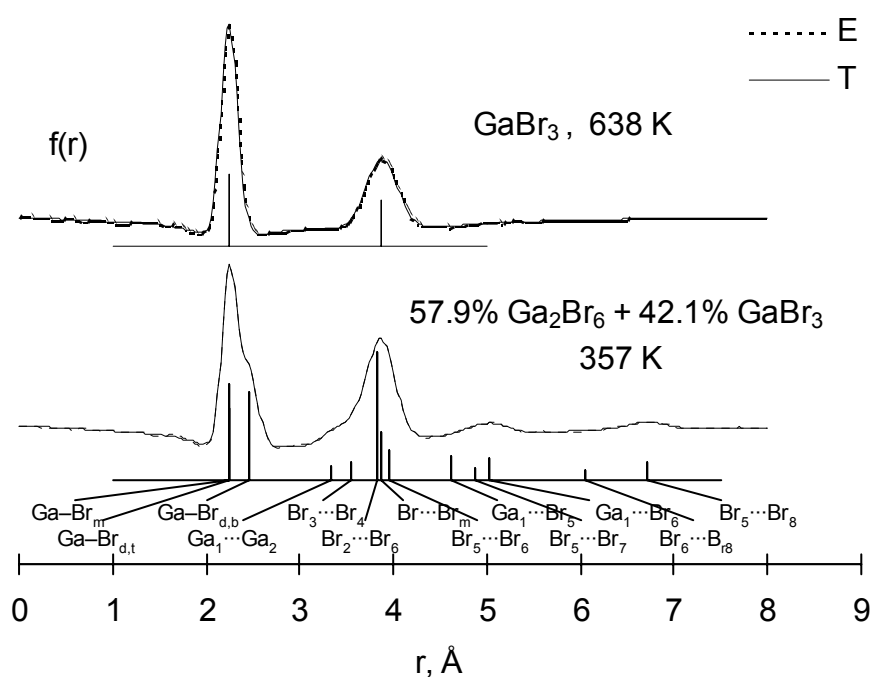
	Ga–Br	Ga–Br _t	Ga–Br _b	< Br _b –Ga–Br _b	< Br _t –Ga–Br _t
Hay-Wadt ECP					
RHF	2,330	2,326	2,589	87,3	124,2
B3LYP	2,351	2,349	2,606	89,4	123,5
MP2	2,347	2,347	2,601	88,7	123,2
RHF(d)	2,277	2,287	2,514	91,2	122,1
B3LYP(d)	2,296	2,306	2,531	92,1	122,3
MP2(d)	2,281	2,290	2,500	93,1	122,5
RHF(d,f)	2,271	2,282	2,503	91,2	121,8
B3LYP(d,f) ^b	2,288	2,299	2,521	92,0	122,0
MP2(d,f)	2,265	2,275	2,472	93,2	122,4
MEFIT ECP					
RHF	2,277	2,272	2,517	86,8	123,0
B3LYP	2,290	2,287	2,523	88,3	122,4
MP2	2,293	2,289	2,520	88,0	122,4
RHF(d)	2,277	2,278	2,490	90,7	122,8
B3LYP(d)	2,285	2,288	2,497	91,2	122,8
MP2(d)	2,287	2,287	2,483	92,4	123,5
RHF(d,f)	2,261	2,252	2,482	90,3	123,0
B3LYP(d,f)	2,268	2,260	2,491	90,7	123,6
MP2(d,f)	2,270	2,256	2,460	92,0	124,5

^a A kötéstávolságok Å-ben, a kötősszögek fokban.

3.1.3. Szerkezetvizsgálat

A magasabb hőmérsékletű kísérletben a gőz kizárólag monomer gallium-bromid molekulákból állt. Megvizsgáltam hogy esetleg más molekulák (dimer gallium-bromid vagy bróm) is vannak-e a gőzben, de ezek jelenléte kizárható volt. A radiális eloszlások a 2. ábrán láthatók.

A dimer szerkezetének meghatározásakor a kvadrupol tömegspektrometriás mérések eredményeire támaszkodva a lehető legalacsonyabb hőmérsékletre fűtöttük csak föl a mintát, ahol már éppen elegendő gőznyomás volt a mérés elvégzéséhez – ez biztosította, hogy a lehető legnagyobb mennyiségű dimer legyen a gőzben. A kísérleti és elméleti molekuláris intenzitás görbék összehasonlításakor kiderült azonban, hogy már itt is jelentős mennyiségű monomer GaBr₃ jelenik meg. A két kísérlet közti különbséget jól szemléltetik a 2. ábrán a radiális eloszlás görbék.



2. ábra. A gallium-tribromid monomer és dimer kísérleti(E) és elméleti(T) radiális eloszlás-görbéi a távolságok relatív hozzájárulásával. A $\text{Ga}-\text{Br}_m$ és $\text{Br}\cdots\text{Br}_m$ a monomer távolságokat jelentik, dimer távolságok számozása az 3. ábrán látható

A legkisebb négyzetes finomítások során a korábbi spektroszkópai vizsgálatokra, valamint régebbi és általam végzett kvantumkémiai számításokra támaszkodtunk a molekulák szimmetriáját illetően. Ezek szerint a monomer sík, D_{3h} , a dimer pedig négytagú gyűrűs, D_{2h} szimmetriájú. Ezek a megállapítások az egyensúlyi geometriára érvényesek. A valóságban azonban a rezgések miatt a szimmetria csökken és a hagyományos elektrondiffrakciós módszer közvetlenül ezt a csökkent szimmetriájú állapotot érzékeli.

Hagyományos elektrondiffrakciós módszerről akkor beszélünk, amikor egyetlen adott, a rezgésre átlagolt molekulaszervezetnek megfelelő formával helyettesítjük a gőz állapotban lévő molekulák összességét. Ez a korábban már említett *statikus modell*. Ha aránylag merev molekulákat vizsgálunk, az eljárás elég jó eredményeket szolgáltat. Hajlékonyabb, nagy amplitúdójú rezgést végző molekulák esetében azonban nem mindig bizonyul megfelelően pontosnak. Ilyenkor a dinamikus analízis, legalábbis elvileg, jobb választás lehet.

A *dinamikus modell* a gőzben lévő, nem egyensúlyi szerkezetű molekulákat merev "konformerekkel" és azok becsült eloszlásával modellezi. Ezek a különböző

molekulák, egy adott nagy amplitúdójú koordináta mentén térnek el szerkezetükben. Ami a monomert illeti, bár a molekula legalacsonyabb frekvenciája (80 cm^{-1}) jóval magasabb, mint a dimeré (20 cm^{-1}), elvileg rá is alkalmazhatnánk a dinamikus modellt. Samdal²⁰ alacsonyabb szinten elvégzett számításai során azt találta, hogy az out-of-plane rezgés hatására a kötéstávolság jelentősen változik, s erre hivatkozva kifejezetten ajánlja ezt a módszert. Később azonban, magasabb számítási szinteken kiderült, hogy ez a kötэшossz-növekedés nem igazolható²¹. A molekula szimmetriáját biztosan ismertük¹³, s ezt a statikus módszerrel, a megfelelő rezgési korrekciók felhasználásával egyértelműen meg is erősíthettük.

Normálkoordináta analízist is végeztem mindkét molekulára az ASYM20²² program segítségével, az irodalomban található gázfázisú rezgési hullámszámok^{13a,13e} alapján. A D_{3h} illetve D_{2h} szimmetriájú molekulákra kiszámított amplitúdók természetesen csak fenntartásokkal hasonlíthatók össze az elektrondiffrakciós finomításokból kapottakkal. Ez igaz a statikus módszer átlagos és a dinamikus módszer hajlított konformerjei esetére is. További problémát jelent, hogy a normálkoordináta analízis harmonikus közelítést használ, melynek legnagyobb hibája éppen a nagy amplitúdójú rezgéseknél jelentkezik.

3.1.4. Az eredmények összefoglalása

3.1.4.1. Monomer

A monomer elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai és rezgési paraméterei a 3. táblázatban láthatók. A szerkezetet mind a két kísérleti hőmérsékleten megadtam. 638 K-en a gőz csak monomert tartalmazott, így a szerkezet-meghatározás egyértelmű volt. Az átlagos kötэшszög $119,1 \pm 0,1^\circ$. A síktól való eltérés a mért rezgési átlagszerkezet következménye. Ha feltételezzük, hogy az egyensúlyi geometria D_{3h} , és az átlagos szerkezet eltérését merőleges rezgési korrekciókkal írjuk le, a kísérleti shrinkage ($0,016 \pm 0,003 \text{ \AA}$) megegyezik a normálkoordináta analízissel²³ számolt elméleti értékkel ($0,017$). Ha az r_g szerkezetet a szükséges rezgési korrekciókkal átszámoljuk r_α szerkezetté, a kötэшszög $120,0 \pm 0,1^\circ$ lesz, ami a sík szerkezet egyértelmű bizonyítéka.

A két kísérlet közül az alacsonyabb hőmérsékletű adatainak elemzését a kétkomponensű gőzelegye nehezítette. A közel eső monomer és dimer terminális Ga–Br távolságok közötti különbséget mindenképpen rögzíteni kellett. Ezt az adatot

kvantumkémiai számítások szolgáltatták. Megfontolandó volt, hogy a számolt különbség bázisfüggőnek bizonyult és d valamint f -polarizációs függvények bevezetése sem döntötte el egyértelműen a különbség előjelét. Mivel az elektrondiffrakciós finomításba egyértelműen jobban illeszkedtek azok az eredmények, ahol a dimer terminális kötés hosszabbnak adódott, végül a B3LYP/Hay-Wadt (d,f) számolás eredményét fogadtam el.

A rögzített különbség-paraméter hatását a mért paraméterek hibájába beleszámoltam. A paraméterek teljes hibáját (a szórás + rendszeres hiba + a finomításokban használt paraméter-rögzítések által okozott hiba) az alábbi összefüggéssel számoltam ki: $\sigma_{\bar{r}} = (2\sigma_{LS}^2 + (cp)^2 + \Delta^2)^{1/2}$, ahol σ_{LS} a legkisebb négyzetes finomítás szórása, p a paraméter értéke, c 0,002 a távolságok, 0,02 amplitúdók esetében, Δ pedig a rögzítéseknek a paraméterekre gyakorolt hatása.

A két adatsor közül a komplex gőzösszetételhez tartozónál a számolt teljes hibák nagyobbak, ami a lényegesen több finomítandó paraméter miatt természetes.

Párhuzamos, független kísérletek esetén mindig érdekes a hőmérséklet hatásának vizsgálata. Összehasonlítva a két mért kötéstávolságot, az r_g értéke 638 K-en 0,010 Å-mel nagyobb, mint 357 K-en. A különbség az r_α szerkezetben 0,004 Å-re csökken. A jelenség nem meglepő, magasabb hőmérsékletre ugyanis hosszabb kötések (r_g) tartoznak. Ennek oka éppen az elektrondiffrakció által mért szerkezet rezgésre átlagolt jellegében és a rezgések anharmonicitásában van. A hőmérséklettől független, úgynevezett r_e^M paramétert is kiszámítottam. Ez a Morse-féle korrekcióval becsült egyensúlyi kötéstávolság: $r_e^M = r_g - (3al^2)/2$, ahol a a Morse paraméter, l pedig az átlagos négyzetes rezgési amplitúdó. A két kísérletből egyező ($2,225 \pm 0,008$ Å illetve $2,224 \pm 0,008$ Å) $r_e^M(\text{Ga-Br})$ értéket kapunk. Mivel ebben a szerkezetben a rezgéseknek nincs szerepe, az egyezés várható, de a pontosság mértéke esetünkben részben talán a szerencse műve.

3. táblázat. A GaBr₃ geometriai és rezgési paraméterei

Paraméter ^a	357 K		638 K	
	Elektron diffrakció	NKA ^b	Elektron diffrakció	NKA ^b
$r_g(\text{Ga-Br})$	2,239±0,007 ^c		2,249±0,005	
$r_\alpha(\text{Ga-Br})$	2,232±0,007		2,236±0,005	
$r_e^M(\text{Ga-Br})$	2,225±0,008		2,224±0,008	

$l(\text{Ga}-\text{Br})$	$0,048\pm 0,001^{\text{d}}$	0,050	$0,065\pm 0,002$	0,065
$\kappa(\text{Ga}-\text{Br})$	$3,5\cdot 10^{-6}^{\text{e}}$		$1,19\cdot 10^{-5}\pm 2,1\cdot 10^{-6}$	
$r_g(\text{Br}\cdots\text{Br})$	$3,872\pm 0,029$		$3,879\pm 0,008$	
$l(\text{Br}\cdots\text{Br})$	$0,120\pm 0,007^{\text{f}}$	0,120	$0,155\pm 0,004$	0,159
$\delta_g(\text{Br}\cdots\text{Br})^{\text{g}}$	$0,006\pm 0,024$	0,010	$0,016\pm 0,003$	0,017
$\angle_a \text{Br}-\text{Ga}-\text{Br}$	$119,4\pm 1,2$		$119,1\pm 0,1$	
$\angle_\alpha \text{Br}-\text{Ga}-\text{Br}$	$120,2\pm 1,2$		$120,0\pm 0,1$	
Monomer (%)	$42,1\pm 1,2$		100,0	

^a A kötéstávolságok, a rezgési amplitúdók és a shrinkage Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben.

^b Normálkoordináta analízis, ν_1 a 13a, ν_2 , ν_3 és ν_4 a 4e hivatkozásból.

^c A monomer és a dimer kötés átlagából, a kettő közötti különbséget a számításból 0,011 Å-nek véve (B3LYP, HW(d,f)).

^d A dimer kötések amplitúdóival csatolva finomítva.

^e Becsült érték.

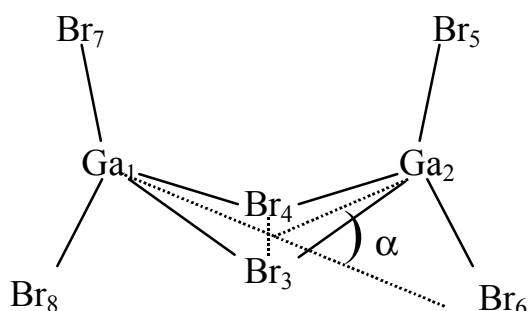
^f A dimer $\text{Br}_2\cdots\text{Br}_6$ távolság amplitúdójával együtt finomítva.

^g Shrinkage (Ref. 23).

3.1.4.2. Dimer

Statikus modell

A fém-trihalogenidek dimerjeinek négytagú, halogénhidakkal összekapcsolt gyűrűs szerkezetét sok esetben igazolták. A hagyományos, statikus modellben a nagy amplitúdójú rezgés figyelembevételére érdekében C_{2v} átlagos szerkezetű dimerrel (l. 3. ábra) számoltunk. A geometriai paraméterek az 4. táblázatban láthatóak. A rögzített paraméterekkel kapcsolatban a monomernél leírtak szerint jártam el.



3. ábra. Az atomok számozása és a gyűrűhajlítás modellezése a Ga_2Br_6 statikus modelljében

A dimer és a monomer távolságok aszimmetria paraméterét nem lehetett finomítani. Értéküket a következő módon számoltam ki: a monomer aszimmetria paramétere (κ) ismert volt a magasabb

hőmérsékletű kísérlet körülményei között. Ebből az értékből kiszámoltam a Morse konstanst, melynek segítségével a megfelelő párhuzamos rezgési amplitúdókból egy becslést adtam az alacsony hőmérsékletű kísérletben előforduló Ga-Br kötések aszimmetria paraméterére.

A dimer néhány nemkötő távolságához tartozó amplitúdón kívül minden paramétert finomítani lehetett, bár a dimer Ga–Br amplitúdóit a monomer kötéséhez csatolni kellett. A nagy amplitúdójú gyűrűrezgés által nem érintett atompárokhoz tartozó finomított kísérleti amplitúdók jó egyezést mutatnak az elméleti úton számoltakkal. A többiek elvileg sem hasonlíthatók össze a D_{2h} szimmetrián számolt értékekkel.

A kvantumkémiai számításokat részben azért végeztem, hogy megbízható kötéstávolság-különbségeket kapjak a kísérleti adatok feldolgozásához, de emellett mindig érdekes a számított és a kísérleti geometriák összehasonlítása is. A számított kötéstávolságok mind hosszabbak a kísérletieknél, ennek oka a használt elméleti szint elégtelensége. A kötésszögek ezzel szemben jól egyeznek. Megfigyelhető, hogy a számított szögek sokkal jobban közelítik a kísérletieket, ha f -polarizációs függvényeket alkalmazunk.

4. táblázat. A Ga_2Br_6 geometriai és rezgési paraméterei

Paraméterek ^a	r, \angle, κ	ElektronDIFFRAKCIÓ	l NKA ^b
$r_a(\text{Ga–Br})_{av}$ ^c	2,245±0,005		
$\Delta(\text{Ga–Br})^d$	0,011		
$r_g(\text{Ga–Br}_t)$	2,250±0,006	0,049±0,001 ^g	0,052
$r_a(\text{Ga–Br}_t)$	2,225±0,006		
$\kappa(\text{Ga–Br}_t)^e$	$3,9 \cdot 10^{-6}$		
$r_g(\text{Ga–Br}_b)$	2,453±0,005	0,081±0,002 ^g	0,084
$r_a(\text{Ga–Br}_b)$	2,441±0,005		
$\kappa(\text{Ga–Br}_b)^e$	$2,9 \cdot 10^{-5}$		
$\angle_a \text{Br}_b\text{–Ga–Br}_b$	92,7±0,3		
$\angle_a \text{Br}_t\text{–Ga–Br}_t$	123,1±1,4		
\angle_a^f	17,1±1,3		

Dimer (%) 57,9±1,2

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben. A megadott becslt, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt paraméter-rögzítésekből adódnak.

^b A 13e hivatkozásból származó frekvenciák alapján.

^c A dimer terminális és a monomer Ga–Br kötéstávolságának átlaga.

^d A dimer terminális és a monomer Ga–Br kötéstávolságának különbsége. Az értéket a B3LYP HW(d,f) számításból vettem át és rögzítettem.

^e Nem finomodott.

^f A négyatomos gyűrű hajlítási szöge.

^g A monomer Ga–Br távolságával együtt finomodott.

Dinamikus modell

Az alacsonyabb hőmérsékletű kísérlet esetében alkalmazott dinamikus modell a paraméterek számottevő korrelációja miatt meglehetősen bonyolult volt. Az összemérhető mennyiségben jelenlevő kétféle molekula (GaBr₃ és Ga₂Br₆), okozta az első nehézséget. Az 5°-onként különböző mértékben hajlított gyűrűjű dimer molekulák várható eloszlását kvantumkémiailag számoltam. A dimer távolságok rezgési amplitúdóját normálkoordináta analízissel kaptam meg, oly módon, hogy a nagy amplitúdójú hajlító mozgást kiiktattam. Ezeket az amplitúdókat nem tudtam finomítani az analízis során.

A végső finomítással kapott paraméterek közül minden (monomer és dimer) kötéstávolság pontosan ugyanakkora volt, mint a statikus modell esetében. Ugyanez állt fenn a dimer kötésszögekre és a monomer/dimer arányra. Problémát okozott ebben a modellben a monomer Br...Br távolság (és ezzel összefüggésben a monomer kötésszög és shrinkage). A dinamikus finomításban számított shrinkage sem a számított, sem a magas hőmérsékleten kapott shrinkage-dzsel nem egyezett. Az alacsonyabb hőmérsékletre tartozó shrinkage 50%-kal nagyobb lett a magas hőmérsékleten számoltnál – ahelyett, hogy kisebb lett volna. Arra a következtetésre jutottam, hogy ezzel a módszerrel túl nagy lett a paraméterek száma ahhoz, hogy az elektrondiffrakciós szórásból egyértelműen meghatározhatóak lehettek volna.

Egy utolsó finomításban a monomert és a dimert is a dinamikus modellel írtam le. Az ehhez szükséges hajlítási potenciált szintén kvantumkémiailag számítások alapján becsültem. A finomítás eredménye pontosan megegyezett az előzővel.

3.1.5. A munka fontosabb tanulságai

A monomer gallium-tribromid szerkezete a 357 és 638 K-en végzett kísérletek alapján határozottan függ a hőmérséklettől. A kötéhossz a hőmérséklettel együtt

0,010 illetve 0,004 Å-mel nő az r_g illetve r_α reprezentációban. A Morse közelítéssel számított egyensúlyi kötéshossz $2,224 \pm 0,008$ Å mindkét esetben. A dimer galliumtribromid geometriája jellegzetes halogén-hidas szerkezet. A hidas kötés számottevően, 0,203 Å-mel hosszabb a terminálisnál, tehát valamivel gyengébb is annál.

A kvantumkémiai számítások tanulsága még, hogy a hasonló kötések közti különbségek is számottevően függhetnek az alkalmazott bázistól és elméleti szinttől. Igazán megbízható eredményeket csak megfelelően választott, magas szintű módszerekkel kaphatunk.

Fontos tapasztalat volt, hogy bár a dinamikus modell elméletileg jobb megközelítés a nagy amplitúdójú rendszerek leírására, de nem minden esetben nyújt pontosabb adatokat a hagyományos, statikus analízisnél.

3.2 Amikor nincs mód független kísérletekre: az ittrium-triklorid szerkezetvizsgálata

Az ittrium-klorid molekula szerkezetvizsgálata során is szembekerültünk azokkal a jellemző nehézségekkel, amelyeket a bevezetőben is említettem. Meg kellett határozni a monomer és a dimer szerkezetét, de ehhez itt csak egy kísérletre tudtunk támaszkodni.

Az irodalomban jó néhány publikáció tárgyalja az ittrium-klorid molekulaszervezetét, többé-kevésbé egymásnak ellentmondó következtetésekkel. Selivanov²⁴ gázfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálattal meghatározta a monomer ν_3 frekvenciáját. Ugyanezt tette Perov²⁵ egy mátrix-izolációs kísérlettel. Mindketten megállapították, hogy a monomer sík, D_{3h} egyensúlyi geometriájú. Konings és munkatársai²⁶ ezzel szemben jóval későbbi, részletes cikkükben meghatározták mind a négy frekvenciát és arra a következtetésre jutottak, hogy a monomer piramisos szerkezetű. Ezt követően jelent meg Marsden és Smart²⁷ ab initio vizsgálata. Ők új értelmezését adták Koningsék spektrumának, és ezt SCF és MP2 szintű számításokkal alá is támasztották. Véleményük szerint az YCl_3 mégis D_{3h} szerkezetű. A legfrissebb ab initio számítások –Solomonik és társainak²⁸ munkái– ugyanezt állapították meg a molekula szerkezetével kapcsolatban. A többi ittrium-trihalogenid, mint az YBr_3 ²⁹ és az YI_3 ³⁰ monomerje is sík, hasonlóan a $ScCl_3$ ^{31,32} molekulához. Érdekes, hogy a trifluoridok, így a ScF_3 és az YF_3 egyensúlyi geometriáját illetően is ellentmondó eredmények láttak napvilágot.³³

A rokon molekulák dimerjeit is vizsgálták korábban: a Sc_2Cl_6 -ot Haaland és munkatársai³² elektrondiffrakciós kísérlettel és DFT módszerekkel, az Y_2Br_6 -ot és néhány ritkaföldfém monomert és dimert pedig Kovács²⁹ ab initio és DFT módszerekkel.

Az ittrium-triklorid szerkezetét az 50-es években Akishin és munkatársai³⁴ is vizsgálták elektrondiffrakcióval. A molekula szerintük is sík alakú. Ebben az időben azonban még csak a kezdetleges, és mai szemmel nézve pontatlan vizuális technikát használták, így a molekula új, modern módszerekkel történő vizsgálatától részletesebb és megbízhatóbb szerkezeti adatokat vártunk.

3.2.2. Az elektrondiffrakciós kísérlet

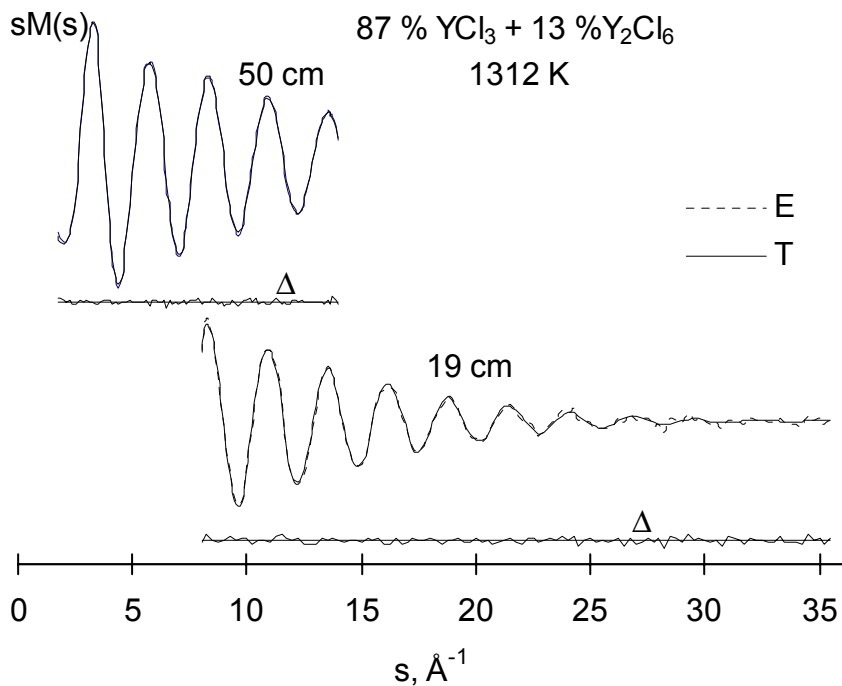
A kísérleti mintául szolgáló ittrium-trikloridot R.J.M. Konings állította elő $YCl_3 \cdot 6H_2O$ dehidratációjával.²⁶ A kísérletet EG-100A készülékünkkel végeztük, molibdén fúvóka alkalmazásával. A kísérleti körülményeket a 5. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat. A kísérleti körülmények összefoglalása

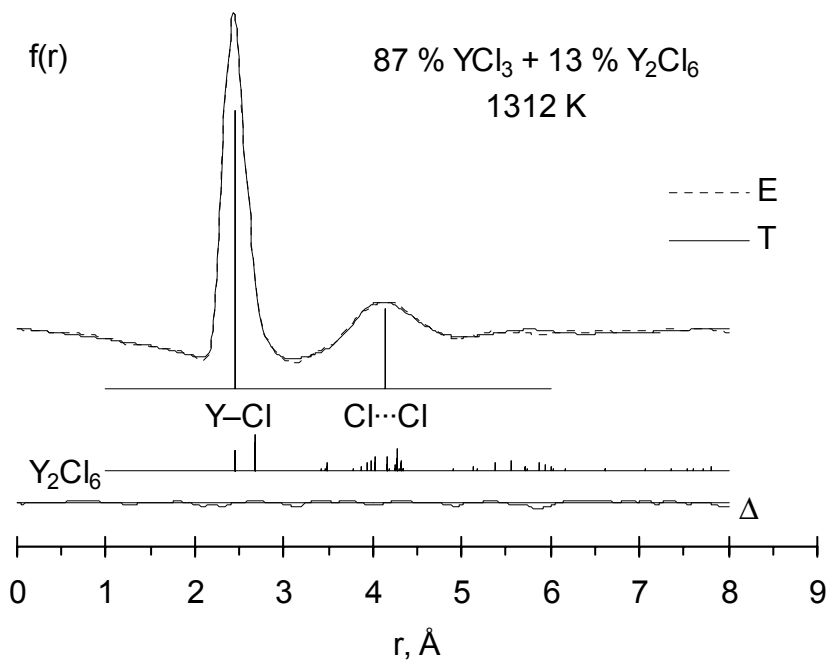
Fúvóka hőmérséklete (K)	1312	
Gyorsítófeszültség (kV)	60	
Fotólemez távolság (cm)	50	19
A felhasznált fotólemezek száma	4	5
s-tartomány (\AA^{-1})	1,75-14,00	7,75-35,50
Lépésköz (\AA^{-1})	0,125	0,25

Amint az látszik, a minta elpárologtatásához kifejezetten magas hőmérsékletre volt szükség. Az alkalmazott 1300 K az elektronográfunkkal elérhető hőmérsékleti maximum körül van. Ha a mintát még följebb akarnánk fűteni, a fúvóka izzása lehetetlenné tenné a fotólemezes regisztrációt. Ez az oka annak is, hogy az ittrium-klorid esetében nem állt módunkban több, független kísérletet elvégezni.

A molekuláris intenzitás és radiális eloszlás görbék a 4. illetve a 5. ábrán láthatók.



4. ábra. A 13 % dimert tartalmazó gőzelegységhez tartozó kísérleti(E) és elméleti(T) molekuláris intenzitás görbék, valamint ezek különbségei (Δ)



5. ábra. A kísérleti(E) és a dinamikus modellnek megfelelő elméleti(T) radiális eloszlás görbék valamint ezek különbségei (Δ). A monomer valamint a dimer "konformerek" távolságainak hozzájárulását is feltüntettem.

3.2.3. Kvantumkémiai számítások

A számításokat Colin Marsden végezte. Két alapvető célt tűztünk ki. Egyrészt szükségünk volt a monomer és dimer kötéstávolságok közti különbségek lehető legpontosabb értékére, másrészt a rezgési amplitúdók és a shrinkage adatok kiszámításához a harmonikus erőterre. Ennek érdekében a legkülönbözőbb elméleti szinteken (SCF, MP2, B3LYP, B3PW91, CCSD) és bázisokkal kellett számolni. Az elméleti munka a szokásosnál sokkal bonyolultabb és szélesebb körű volt; a *Journal of Physical Chemistry A Vol.*-ben közölt, aránylag terjedelmes végső publikációt is további, részletes “Supporting Information” mellékelésével közöltük, dolgozatomban ezért csak a számítások főbb eredményeinek ismertetésére szorítkozom.

Az ittrium atomra minden esetben Preuss³⁵ és munkatársai által kifejlesztett pszeudopotenciált és a megfelelő bázist (8s7p5d/6s5p3d) használtunk. Ami a klórt illeti, először a 10 belső elektront magába foglaló Stuttgart³⁶ pszeudopotenciállal és vegyértékelektron bázissal (4s5p/2s3p) majd részben e takarékos eljárás pontosságának ellenőrzésére McLean-Chandler³⁷ all-electron bázissal számoltunk. A kétféle klórbázis alapján megkülönböztetett két sorozat számítást végeztünk. A következő lépésekben fokozatosan megnöveltük a polarizációs teret a klórra egyszeres d (A bázis), kétszeres d (B bázis), a klórra kétszeres d és az ittriumra egyszeres f (C bázis) végül a klórra kétszeres d és egyszeres f és az ittriumra egyszeres f (D bázis) polarizációs függvény illesztésével.

Az összes számítást a Gaussian98 programcsomaggal végeztük. Az A,B,C,D bázisokon, négy különböző elméleti szinten (SCF, MP2, B3LYP és B3PW91) kapott monomer kötéhosszakokat, valamint a molekula out-of-plane rezgésének frekvenciáját a 6. táblázatban közlöm. Itt található továbbá az A bázison, magasabb elméleti szinteken elvégzett számítások eredményei is.

6. táblázat. Az YCl_3 számított kötéhosszai és out-of-plane rezgési frekvenciái^a

Módszer	A		B		C		D	
	r	ω_2	r	ω_2	r	ω_2	r	ω_2
1. sorozat								
SCF	2,476	57	2,476	58	2,467	60	2,465	59
B3LYP	2,459	35	2,458	37	2,452	40	2,450	39
B3PW91	2,446	34	2,445	36	2,438	40	2,436	39
MP2	2,456	46	2,452	48	2,428	45	2,417	44
MP3	2,463	50						
MP4DQ	2,466	47						
MP4SDQ	2,464	48					2,427	48
MPSDTQ	2,465	45						
CISD	2,463	51						
CCSD	2,464	49					2,427	49
CCSD(T)	2,464	47					2,426	46
2. sorozat								
Módszer	A		B		C		D	
	r	ω_2	r	ω_2	r	ω_2	r	ω_2
SCF	2,483	57	2,483	58	2,473	60	2,471	59
B3LYP	2,463	36	2,462	37	2,453	40	2,451	40
B3PW91	2,448	34	2,447	36	2,438	39	2,437	39
MP2	2,462	37	2,460	41	2,433	41	2,422	39
MP3	2,468	43						
MP4DQ	2,468	43						
MP4SDQ	2,469	41						
CCSD	2,469	42						

^a A kötéstávolságok Å-ben, a rezgési frekvenciák cm^{-1} -ben. Az A,B,C,D bázisok valamint a két sorozat a szövegben definiálva.

A dimerre a fém-trihalogenidek esetében általános (így például a gallium-bromidnál is megfigyelt) D_{2h} szimmetriát feltételeztünk. Ennek helyességét az alapos frekvencia-számítások is igazolták. Más számításba jövő minimumot nem találtunk. A geometriát a monomernél bemutatott módszerekkel optimalizáltuk. A kapott paraméterek a 7. táblázatban, a monomer és dimer harmonikus rezgési frekvenciái a 8. táblázatban láthatók.

7. táblázat. Az Y₂Cl₆ számított geometriai paramétereirei^a

1. sorozat

Módszer és bázis	$r(\text{Y-Cl}_t)$	$r(\text{Y-Cl}_b)$	$\langle \text{Cl}_t\text{-Y-Cl}_t \rangle$	$\langle \text{Cl}_b\text{-Y-Cl}_b \rangle$	$\Delta[r(\text{Y-Cl})_m\text{-}$ $r(\text{Y-Cl})_t]$	$\Delta[r(\text{Y-Cl})_b\text{-}$ $r(\text{Y-Cl})_t]$
SCF A	2,466	2,690	118,4	81,9	0,011	0,224
SCF B	2,467	2,690	118,4	82,4	0,009	0,223
SCF C	2,458	2,681	118,7	82,4	0,009	0,223
SCF D	2,456	2,680	118,7	82,2	0,009	0,224
MP2 A	2,444	2,647	118,0	83,5	0,012	0,203
MP2 B	2,441	2,639	118,5	83,7	0,011	0,198
MP2 C	2,417	2,609	118,5	84,1	0,011	0,192
MP2 D	2,407	2,596	118,6	84,0	0,010	0,189
B3LYP A	2,449	2,665	116,9	83,7	0,011	0,216
B3LYP B	2,447	2,662	116,3	84,4	0,010	0,214
B3LYP C	2,441	2,655	116,7	84,2	0,010	0,214
B3LYP D	2,438	2,652	116,8	84,0	0,011	0,213
B3PW91 A	2,435	2,648	116,2	84,1	0,011	0,212
B3PW91 B	2,434	2,646	116,2	84,4	0,011	0,212
B3PW91 C	2,428	2,639	116,7	84,2	0,010	0,211
B3PW91 D	2,426	2,637	116,7	84,0	0,010	0,211

2. sorozat

Módszer és bázis	$r(\text{Y-Cl}_t)$	$r(\text{Y-Cl}_b)$	$\langle \text{Cl}_t\text{-Y-Cl}_t \rangle$	$\langle \text{Cl}_b\text{-Y-Cl}_b \rangle$	$\Delta[r(\text{Y-Cl})_m\text{-}$ $r(\text{Y-Cl})_t]$	$\Delta[r(\text{Y-Cl})_b\text{-}$ $r(\text{Y-Cl})_t]$
SCF A	2,473	2,702	118,4	82,3	0,010	0,229
SCF B	2,473	2,700	118,4	82,8	0,010	0,227
SCF C	2,463	2,688	118,6	82,5	0,010	0,225
SCF D	2,462	2,687	118,7	82,5	0,009	0,225
MP2 A	2,449	2,656	117,6	84,2	0,013	0,207
MP2 B	2,448	2,650	117,7	84,3	0,012	0,202
MP2 C	2,422	2,618	117,8	84,2	0,011	0,196
MP2 D	2,412	2,604	117,9	84,1	0,010	0,192
B3LYP A	2,451	2,671	116,6	84,1	0,012	0,220
B3LYP B	2,450	2,670	116,1	84,6	0,012	0,219
B3LYP C	2,441	2,658	116,5	84,1	0,011	0,217
B3LYP D	2,440	2,657	116,6	84,1	0,011	0,217
B3PW91 A	2,436	2,653	116,6	84,2	0,012	0,217
B3PW91 B	2,436	2,652	116,2	84,6	0,011	0,216
B3PW91 C	2,427	2,640	116,6	84,1	0,011	0,213
B3PW91 D	2,425	2,638	117,0	83,9	0,011	0,213

^a A kötéstávolságok Å-ben, a rezgési frekvenciák cm⁻¹-ben. Az A,B,C,D bázisok valamint a két sorozat a szövegben definiálva

8. táblázat. Az YCl₃ és Y₂Cl₆ számított és kísérleti rezgési frekvenciái(cm⁻¹) és

infravörös intenzitásai(km/mol)

YCl₃	Perov ^a	Selivanov ^b	Konings ^b		Marsden, Smart	Solomonik	Saját, új adat ^c
	(Ref.25)	(Ref.24)	(Ref.26)	jav ^d	(Ref.27)	(Ref.28)	
A_1' (ν_1)			378 ^e		330	340	332
A_2'' (ν_2)			78 ^f	58,6	52	54 ^h	39 ^g
E' (ν_3)	351	370	359 ^e	370	393	399 ^h	387 (288)
E'' (ν_4)			58,6 ^f	78	78	79 ^h	81 (44)

^a Xe mátrix felvétel^b Gázfázisú felvétel^c B3PW91/D bázis számítás eredménye. Zárójelben a nullától különböző infravörös intenzitások.^d A spektrum javasolt asszignációja Ref27 és Ref28.^e Helytelen értelmezés. A 370 cm⁻¹-es csúcst felhasadtnak tekintették, holott kizárólag az aszimmetrikus nyújtás frekvenciáját jelenti.^f Nagy valószínűséggel helytelen asszignáció. Felcserélték a ν_2 és ν_4 frekvenciákat.^g Legjobb becslésünk szerint ez a frekvencia a F bázison, MP4SDQ szinten 52 cm⁻¹ (l. a szöveget)^h A cikkben sajtóhiba következtében ezek a frekvenciák 'exp'-ként szerepelnek.**Y₂Cl₆**

A_g	370	B_{1g}	384	B_{2g}	217	B_{3g}	68
A_g	262	B_{1g}	45	B_{2g}	66	B_{3u}	355 (184)
A_g	121	B_{1u}	267 (69)	B_{2u}	389 (249)	B_{3u}	257 (130)
A_g	63	B_{1u}	51 (23)	B_{2u}	97 (3)	B_{3u}	79 (9)
A_u	34			B_{2u}	17 (1)		

Kiszámoltuk a dimer gyűrűjének hajlítási potenciálját is B3PW91 szinten. A négytagú gyűrűt a hidas Cl atomok által meghatározott tengely mentén fokozatosan meghajlítva, az összes többi szabadsági fokot meghagyva, optimalizáltuk a szerkezetet. Az eredményeket a 9. táblázatban foglaltam össze.

9. táblázat. Az ittrium-klorid dimer számított geometriai paraméterei és a különböző gyűrűhajlítások hajlítási potenciálja^a

$\angle_{\text{hajlítás}} (^{\circ})$	0	10	20	30	40	50	60	70
Y_1-Cl_5	2.435	2.433	2.435	2.433	2.431	2.429	2.429	2.429
Y_1-Cl_6	2.435	2.436	2.435	2.436	2.436	2.434	2.431	2.426
Y_1-Cl_3	2.647	2.648	2.650	2.652	2.656	2.664	2.676	2.693
$\angle X-Y_1-Cl_5^b$	121.7	120.9	120.8	119.6	119.1	120.3	123.5	127.6
$\angle X-Y_1-Cl_6^b$	121.7	123.4	123.3	123.3	124.2	124.0	121.8	119.2
$\angle Cl_3-Y_1-Cl_4$	84.0	83.9	83.5	82.8	81.7	80.2	78.1	75.8
ΔE (kJ/mol)	0	0.49	2.55	6.40	12.56	22.62	39.57	67.00

^a A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban.^b X a négytagú gyűrű középpontja

3.2.4. Normálkoordináta analízis

A monomer és a dimer esetében is az ASYM²² programot használtuk. A monomer kísérleti rezgési frekvenciái a szimmetrikus nyújtás kivételével megtalálhatók az irodalomban (8. táblázat) emellett rendelkezésre álltak számított frekvenciák is különböző elméleti szinteken. A dimer rezgési tulajdonságait korábban senki nem vizsgálta.

A monomer sík, D_{3h} szerkezetű, ennek megfelelően hat normálrezgése van: $\nu_{\text{vib}}(\text{YCl}_3) = A_1' + A_2' + 2E'$. A dimer 18 normálrezgése: $\nu_{\text{vib}}(\text{Y}_2\text{Cl}_6) = 4A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + B_{3g} + 3B_{3u}$.

A legújabb gázfázisú infravörös frekvenciákat²⁶ használtam fel, Marsden és Smart²⁷ asszignációja szerint. Ezek összhangban voltak a mi számításainkkal is. A rezgési amplitúdókat kétféleképpen számoltam ki. Az első esetben a hiányzó, ν_1 , gázfázisú kísérleti szimmetrikus nyújtási frekvenciát a számított frekvenciákból kaptam oly módon, hogy a számított erőteret a meglévő, ν_3 (370cm^{-1}) kísérleti frekvenciához skáláztam. Ezután a három kísérleti és a skálázott számított frekvenciával végeztem el a normálkoordináta analízist. A második esetben csak a számított frekvenciákkal dolgoztam.

A dimer esetében kizárólag a számított harmonikus erőteréből és frekvenciákból indulhattam ki. A skálázással azonban itt is megpróbálkoztam oly módon, hogy a monomer nyújtási erőállandójára kapott skálafaktort alkalmaztam a dimer nyújtási erőállandóira is, és a rezgési amplitúdókat az így kapott erőterrel számoltam. Másrészt, hasonlóan a monomerhez, kiszámoltam az amplitúdókat a módosítatlan, csak elméleti erőállandók alapján is. A két molekulára kétféle módon kapott amplitúdók a 10. táblázatban láthatók.

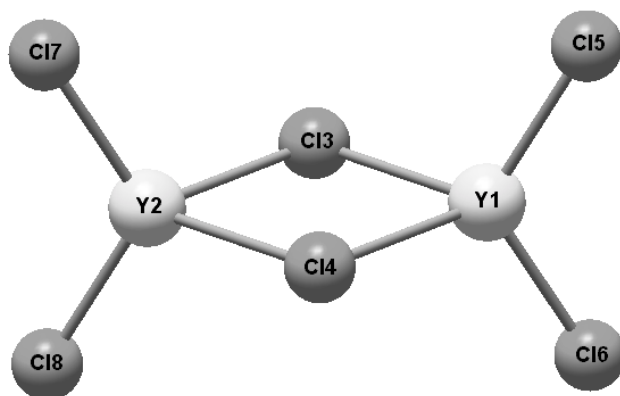
10. táblázat. Az YCl_3 és Y_2Cl_6 számított rezgési amplitúdói (Å) normálkoordináta analízisből

Monomer	I^a	I^b
$l(Y-Cl)$	0,095	0,099
$l(Cl\cdots Cl)$	0,319	0,321
Dimer^c		
$l(Y_1-Cl_5)$	0,100	0,096
$l(Y_1-Cl_3)$	0,151	0,144
$l(Y_1\cdots Y_2)$	0,197	0,203
$l(Cl_3\cdots Cl_4)$	0,208	0,216
$l(Cl_3\cdots Cl_5)$	0,464	0,461
$l(Cl_5\cdots Cl_6)$	0,340	0,338
$l(Cl_5\cdots Cl_7)$	0,422	0,425

^a A monomer kísérleti frekvenciáihoz skálázva

^b Kizárólag a számított erőter alapján.

^c Az atomok számozása az 6. ábrán látható



6. ábra. A dimer Y_2Cl_6 molekula modellje és az atomok számozása

3.2.5. A szerkezetvizsgálat

A kísérleti adatok kiértékelésekor számolnunk kellett azzal, hogy mintegy 10 százaléknyi dimer molekula van a gőzben. Ebből következően szükségünk volt a dimerben található kétféle kötéshossz, valamint az egyik dimer és a monomer kötéshossz különbségére. Megnyugtató volt látni, hogy az $Y-Cl$ távolságok különbsége csak kis mértékben ingadozott a különböző számítások során. Végül úgy találtuk, hogy a B3PW91 szinten a D bázissal kapott eredményekből adódó kötéshossz-különbségeket rögzítjük.

Először egy hagyományos, statikus elektrondiffrakciós analízist végeztem. Finomítottam a monomer/dimer arányt, és a kapott gőzösszetétel hasonló volt a

kvadrupol tömegspektrometriás vizsgálatban mérthet. A monomer $Y-Cl$ és $Cl\cdots Cl$ távolság, a gőzösszetétel és a dimer kötőszögek (Cl_b-Y-Cl_b ill. Cl_t-Y-Cl_t) voltak a finomított független paraméterek. A három kötéstávolság amplitúdóját csatolva finomítottam, hasonlóan a kötések (κ) aszimmetria paraméteréhez.

Itt sem szabad szem elől téveszteni, hogy ez a statikus modell alapvető egyszerűsítést tartalmaz, amennyiben a nagy amplitúdójú mozgást végző, hajlékony molekula szimmetriacsökkenéssel járó viselkedését egyetlen effektív, hajlított szerkezettel írja le. Emiatt célszerű a dinamikus analízis elvégzése is.

Esetünkben mindkét molekula leírható lenne elméletileg számolt eloszlású, hajlított kvázikonformerek segítségével. Ez a megközelítés azonban adottnak veszi és rögzíti a molekulák egyensúlyi geometriáját, s mivel a monomer esetében a legfontosabb kérdés éppen a molekula geometriájának és szimmetriájának eldöntése, a dinamikus modellt először csak a dimerre alkalmaztam. A monomernél megmaradtam az átlagos szerkezetnél, melyet az $Y-Cl$ és a $Cl\cdots Cl$ távolságok írnak le. Az ezekből kiszámítható kísérleti shrinkage-et össze lehet hasonlítani a normálkoordináta analízissel kapott elméleti értékkel. Mindezen információkból a keresett molekulaalak és szimmetria jól meghatározható. Ezek *után* még egy finomítást végeztem, melyben mindkét molekulára a dinamikus modellt használtam. Ebben a megközelítésben nem tudjuk a monomer kísérleti és harmonikus, elméleti shrinkage-ét összehasonlítani, azonban ha az így kapott elektrondiffrakciós paraméterek lényegében megegyeznek az előzővel, akkor kijelenthetjük, hogy a kísérlet és a kvantumkémiai számítások ugyanarra a következtetésre vezetnek a molekula alakját és out-of-plane hajlítási potenciálját illetően.

A dimerre és monomerre is kiszámoltuk a különböző mértékben hajlított konformerek szerkezetét és a hajlítási potenciált. Itt is rögzítettem a kétféle kötéstávolság-különbséget. A monomer $Y-Cl$ és a kétféle dimer $Y-Cl$ amplitúdót csatoltam és együtt finomítottam, míg az összes többi dimer amplitúdót a normálkoordináta analízisből átvettem és rögzítettem. A dimer kvázikonformerjeiben lévő kötések aszimmetria paraméterét nullának tekintettem.

3.2.6. Az elméleti eredmények értékelése

A 6. táblázat adatait elemezve az alábbi fontos megfigyeléseket tehetjük. Először is észrevehető, hogy a kötэшosszak minden esetben csökkennek az elektronkorreláció figyelembe vételének hatására, tekintet nélkül arra, hogy az adott módszer közvetlenül (MP2) vagy közvetett módon (DFT) számol a jelenséggel. Mivel a hagyományos értelemben vett kovalens kötések inkább megnyúlnak a korrelációs effektusoktól, arra a következtetésre juthatunk, hogy ebben az esetben a kötés ionos jellege dominál. Másodszor: bár a kapott kötэшosszak rendre rövidülnek a bázis minőségének javulásával, a változás mértéke nagyban függ az elméleti szinttől. A kétféle DFT módszer a legkevésbé, az SCF ehhez képest már valamivel érzékenyebben reagál a bázis minőségének javulására, míg az MP2 esetében ezek a változások négyszeresek.

A számítások során különös gonddal figyeltük a monomer out-of-plane rezgési frekvenciájának változását. Ez az érték ugyanis az egyik alapvető kiindulópont az elméleti shrinkage kiszámításakor. Mivel a shrinkage-effektus megfelelő kezelése létfontosságú, ha az elektrondiffrakciós kísérletből a molekula egyensúlyi geometriájának szimmetriáját kívánjuk meghatározni, a frekvencia pontos kiszámítása döntő jelentőséggel bír. Az SCF érték 60, az MP2 40-45, a DFT pedig körülbelül 40 cm^{-1} . Mivel a kísérleti, gáz-fázisú frekvencia²⁶ $58,6 \text{ cm}^{-1}$, úgy tűnik, hogy az elvileg "jobb" módszerekkel számolva kevésbé pontos eredményt kapunk, mint a legolcsóbb, SCF szinten. Zavarunkat fokozza, hogy az elektrondiffrakcióból kapott shrinkage-et visszszámolva 70 cm^{-1} -es érték adódik. További meglepetésre ad okot, hogy Marsden és Smart²⁷ korábban közölt, pontatlanabb ab initio (MP2) számítása is jobb, 52 cm^{-1} -es frekvenciát szolgáltatott. Ezen megfigyelések arra vezettek, hogy a lehető legalaposabban elemezzük a különböző elméleti módszereket és polarizációs bázisokat annak érdekében, hogy végül a kísérleti értékekhez közelebb eső, megnyugtató mértékben konvergált frekvenciákat kapjunk. A számítások végén (az eljárás részleteit itt nincs ok és hely bemutatni) Colin Marsden eljutott egy becsült $2,423(10) \text{ \AA}$ -ös CCSD(T) kötэшossz értékhez, mely jól egyezik a kísérleti $r_e=2,422(10)$ kötéstávolsággal. Az *egyezés* szót természetesen nem a szokásos értelemben használjuk, mégis, mivel a becsült teljes hibák mindkét esetben tízszer akkora, mint a két érték közötti különbség, a végeredmény elégedettsége ad okot. A különböző, hasonlóan magas szinteken és bázisokkal kiszámolt frekvenciák

konvergálni látszottak, a végeredménynek egy 52 cm^{-1} -es MP4SDQ értéket tekintünk, mely még mindig alatta van a kísérleti gázfázisú és főleg az elektrondiffrakciós shrinkage alapján várt értéknek.

Végül a rezgések anharmonicitását megbecsülni hivatott számításokból az derült ki, hogy az elektrondiffrakciós körülmények között várható átlagos rezgési frekvencia mintegy 10 %-kal magasabb a megfelelő harmonikus értéknél. Ez még mindig nem oldja fel teljesen a kísérleti és számított frekvenciák közti ellentmondást, de közelebb visz a jelenség megértéséhez.

A 7. táblázatból látszik, hogy a bázisok javulásával a dimer paraméterek a monomeréhez hasonlóan változnak. Fontos, hogy a dimer terminális kötés következetesen kb. $0,01 \text{ \AA}$ -mel, míg a hidas kötés kb. $0,2 \text{ \AA}$ -mel hosszabb a monomer kötésnél. A kötésszögek hozzávetőlegesen állandóak, mindössze 3° -on belül változnak a számítás módjától függően.

3.2.7. Az elektrondiffrakciós kísérlet értékelése

Az elektrondiffrakciós vizsgálatot, melynek eredményeit a 11. táblázatban foglaltam össze, háromféleképpen végeztem el, a 3.2.5 fejezetben leírtak szerint. Az első, legegyszerűbb modellben mindkét molekulát statikus módon, termikus rezgési átlagnak megfelelő szerkezetben finomítottam. A második, pontosabbnak remélt modellben a dimert dinamikus, a monomert pedig statikus módon vettem figyelembe. Utóbbira azért volt szükség, mert meg akartuk vizsgálni, hogy a monomer alakja meghatározható-e kizárólag az elektrondiffrakció segítségével. Végül, ez a vegyes módszer eredménye volt a legmeggyőzőbb. A monomerre kapott kísérleti shrinkage ($0.075 \pm 0.033 \text{ \AA}$) alapján a hajlítási frekvencia értéke 72 cm^{-1} lenne.

11. táblázat. Az YCl_3 és az Y_2Cl_6 elektrondiffrakciós szerkezeti paramétereire^a

	r_g, \angle	l	κ
Mindkét molekulára statikus modell			
YCl_3			
Y–Cl	2,445±0,007 ^b	0,090±0,003	5,57·10 ⁻⁵ ±9,83·10 ⁻⁶
Cl…Cl	4,191±0,031	0,333±0,020	
$\angle_a Cl-Y-Cl$	117,3±1,8		
Y_2Cl_6			
Y–Cl _t	2,435±0,007 ^b	0,090±0,003	5,57·10 ⁻⁵ ±9,83·10 ⁻⁶
Y–Cl _b	2,654±0,020 ^b	0,130±0,019	3,32·10 ⁻⁴ ±2,73·10 ⁻⁴
Y…Y	3,874±0,029		
$\angle_a Cl_b-Y-Cl_b$	87,3±1,1		
$\angle_a Cl_t-Y-Cl_t$	117,1±2,3		
α^c	10,0		
Monomer(%)	84,0±4,0		
R(%) ^d	5,00		
Dinamikus modell csak a dimerre (végső modell)			
YCl_3			
Y–Cl	2,450±0,007 ^b	0,091±0,002	7,25·10 ⁻⁵ ±9,05·10 ⁻⁶
Y–Cl (r_e^M)	2,422±0,012		
Cl…Cl	4,169±0,025	0,316±0,010	
$\angle_a Cl-Y-Cl$	115,9±1,3		
δ^e	0,075±0,033		
Y_2Cl_6			
Y–Cl _t	2,439±0,008 ^b	0,092±0,002	
Y–Cl _b	2,659±0,002 ^b	0,141±0,010	
Y…Y	3,950±0,042		
$\angle Cl_b-Y-Cl_b$	84,0 ^f		
$\angle Cl_t-Y-Cl_t$	116,6 ^f		
Monomer(%)	87,0±4,5		
R(%) ^d	4,98		
Mindkét molekulára dinamikus modell			
YCl_3			
Y–Cl	2,448±0,007 ^b	0,0088±0,002	4,72·10 ⁻⁵ ±9,05·10 ⁻⁶
Y–Cl (r_e^M)	2,422±0,012		
Cl…Cl	4,258±0,025	0,318±0,010	
$\angle Cl-Y-Cl$	120,0		
Y_2Cl_6			
Y–Cl _t	2,438±0,008 ^b	0,092±0,002	4,72·10 ⁻⁵ ±9,05·10 ⁻⁶
Y–Cl _b	2,657±0,0017 ^b	0,141±0,010	1,04·10 ⁻⁴ ±9,05·10 ⁻⁶
Y…Y	3,948±0,042		
$\angle Cl_b-Y-Cl_b$	84,0 ^f		
$\angle Cl_t-Y-Cl_t$	116,6 ^f		
Monomer(%)	87,8±4,5		
R(%) ^d	5,63		

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben.

^b A kötéstávolságok közti különbséget a B3PW91 (D bázis) számításból átvettem és rögzítettem.

^c A dimer effektív hajlítási szöge.

^d R-faktor

^e Kísérleti shrinkage; $\delta = \sqrt{3} \cdot r(Y-Cl) - r(Cl \cdots Cl)$.

^f A B3PW91 (D bázis) számításból átvéve és rögzítve.

A shrinkage adat nagy hibája a Cl...Cl távolság nagy bizonytalanságából ered. Ezt figyelembe véve a shrinkage lehetséges szélső értékeiből legalább 54 cm^{-1} -es, legfeljebb 141 cm^{-1} -es frekvenciákat lehet kiszámolni, mely két értékből a második nyilvánvalóan irreálisan magas. Ezzel együtt megállapíthatjuk, hogy az általunk becsült 72 cm^{-1} -es rezgési frekvencia a hibahatáron belül egyezik a gázfázisú infravörös spektroszkópai mérésből²⁶ származó 59 cm^{-1} -es értékkel. Másfelől a B3PW91 szinten számított, 39 cm^{-1} -es frekvenciából kapott shrinkage ($0,178\text{ \AA}$) nyilvánvalóan magasabb az elektrondiffrakciós értéknél. Éppen ezért, mivel a kísérleti shrinkage kisebb a számítottnál, kijelenthetjük, hogy a molekula biztosan sík, D_{3h} szimmetriájú.

A harmadik modellben mindkét molekulát a dinamikus módszerrel finomítottam. Ebben az esetben az R-faktor valamivel rosszabb, mint az előző modellben. Ennek számos oka lehet, többek közt a rögzített paraméterek nagy száma, vagy az, hogy a hajlított dimer modellekre elfogadott, számított rezgési amplitúdók megegyeztek a legmagasabb szimmetriájú konformerével és ez nyilvánvalóan durva közelítés.

3.3. Egy igazi próbatétel: réz-klorid oligomerek gázállapotú vizsgálata

Doktori munkám során a 11. csoport halogenidjei közül többnek is meghatároztam a szerkezetét. Első helyen a réz(I)-klorid oligomerek szerkezet-meghatározását említem, mint a komplex gőzösszetételű kísérletek egyik különleges és bonyolult példáját.

A réz-klorid monomer és dimer szerkezetét coupled-pair funkcionál módszerrel kiszámolva³⁸ kiderült, hogy a dimerben a Cu–Cu távolság igen rövid (2,43 Å). A zárt héjú fém-fém kölcsönhatást tanulmányozta egy másik dolgozat³⁹ a réz- és ezüst-halogenidek esetében. Mikrohullámú spektroszkópiai módszerrel⁴⁰ a CuCl monomer rezgési és forgási állandóit, valamint egyensúlyi kötéstávolságát határozták meg. Stoll és munkatársai⁴¹ kiszámolták a 11. csoport összes halogenidjének spektroszkópiai állandóit. Egy nemrég elvégzett fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatban⁴² a Cu₃Cl₃ szerkezetét próbálták meghatározni.

Az olvadt réz(I)-klorid gőzének különös jellegéről már igen korán, 1879-ben⁴³ beszámoltak. Gőznyomás-mérésekkel kiderítették, hogy a gőzben lévő molekulák átlagos molekulatömege nem felel meg a monomer és dimer molekulák semmilyen arányú keverékének sem. Jóval később Schomaker és Wang elvégezték az első gázfázisú elektrondiffrakciós vizsgálatot.⁴⁴ Annak ellenére, hogy ebben a kísérletben a szerkezetet nem tudták meghatározni, igazolódni látszott, hogy a gőzben D_{3h} szimmetriájú trimer molekulák is jelen vannak. Brewer és munkatársai⁴⁵ termodinamikai mérések eredményei alapján becslést adtak az összetételre; szerintük a gőz szinte kizárólag trimer (99,99 %), illetve emellett elhanyagolható mennyiségű (kevesebb, mint 0,001 %) monomert tartalmaz.

Lényegesen újabb infravörös⁴⁶ és tömegspektrometriás^{47,48} dolgozatok is megjelentek, melyek igazolták a magasabb rendű oligomerek (tetramer, sőt pentamer) jelenlétét, megállapítva, hogy a trimer és tetramer molekulák dominálnak a gőzben. Cesaro és munkatársai az infravörös spektrum, valamint Schomaker és Wang elektrondiffrakciós adatai alapján megkísérelték meghatározni a trimer és tetramer szimmetriáját és erőállandóit. Azt találták, hogy a trimer gyűrűs (D_{3h}), míg a tetramer köbös (T_d) szerkezetű. Utóbbi következtetéshez azonban fel kellett tételezniük, hogy a sávok nagy része nem a tetramertől származik.

Martin és Shaber⁴⁹ szintén infravörös vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutott, hogy a tetramer is gyűrűs, D_{4h} szerkezetű. Azt is megállapították, hogy egy ilyen szimmetriájú tetramer 105 kJmol^{-1} -al alacsonyabb energiájú a T_d szerkezetűnél.

Wang és Shomaker elektrondiffrakciós kísérlete a technikai apparátus és a kísérleti adatok feldolgozásának korabeli fejletlensége miatt nem járhatott teljes sikerrel. Feltételezték, hogy a gőz kizárólag D_{3h} szimmetriájú trimer molekulákat tartalmaz, s így hozzávetőleges pontossággal megadták a geometriai adatokat ($r_{\text{CuCl}} = 2.160 \pm 0.015 \text{ \AA}$ és $\alpha_{\text{CuClCu}} \sim 90^\circ$). Az eredmények pontatlansága dacára ezeket az adatokat fogadták el évtizedeken át a réz(I)-klorid gázfázisú szerkezetének.

A budapesti laboratóriumban 1984-ben több hőmérsékleten végeztek el kísérleteket. Bár a használt technika és a kapott nyers, kísérleti adatok lényegesen pontosabbak voltak, az eredmények kiértékelése mégsem volt lehetséges a komplex gőzösszetétel miatt. A kísérleti gőzben előforduló többféle, igen hasonló atomtávolságokkal rendelkező molekula, valamint a nagyobb oligomerekre jellemző, és nehezen leírható nagy amplitúdójú rezgések rendkívül megnehezítették a szerkezetek meghatározását.

Az új esélyt a magas szintű kvantumkémiai számítások jelentették, melyek egyrészt segítették az elektrondiffrakciós adatok értelmezését és feldolgozását, másrészt a kísérlettől független, elméleti szerkezeteket adtak a réz-klorid különböző oligomerjeire.

3.3.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet

Két különböző hőmérsékleten elvégzett, független kísérlet adatait kellett feldolgoznom. A kísérleti körülményeket a 12. táblázatban foglaltam össze.

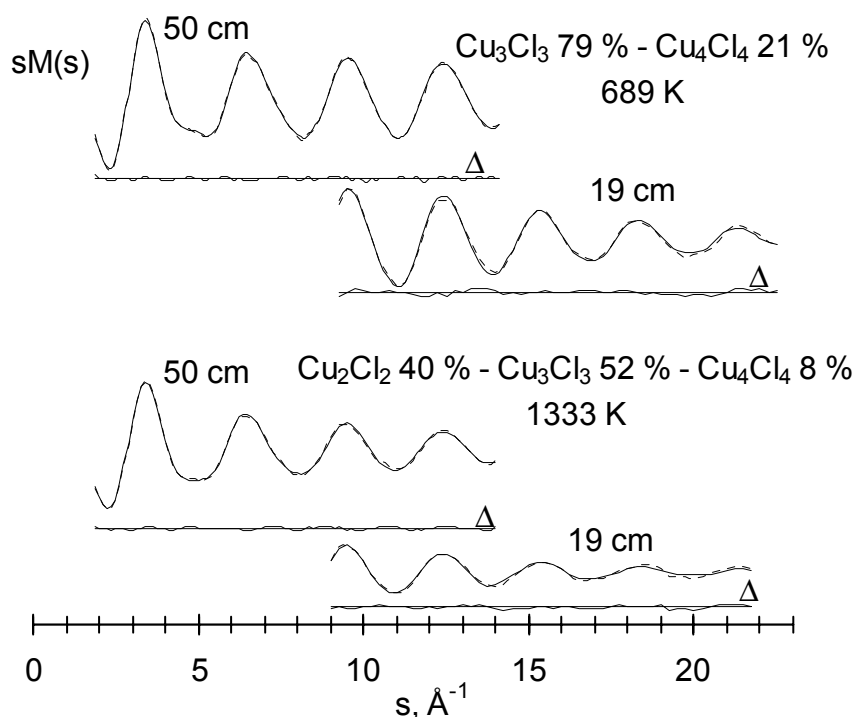
Az első kísérlet alacsonyabb hőmérsékleten, 689 K-en készült. A fűvóka anyaga rozsdamentes acél volt. Ilyen körülmények között kétféle oligomer, 21% Cu_4Cl_4 és 79% Cu_3Cl_3 volt a gőzben. Más, esetlegesen számításba jövő molekulák, mint a klór, CuCl monomer vagy Cu_2Cl_2 jelenlétét ki tudtam zárni. A rendelkezésre álló tömegspektrometriai⁴⁷ adatok szerint az 500-700 K hőmérséklettartományban a pentamer-tartalom hozzájárulása a teljes szórási intenzitáshoz elhanyagolható.

12. táblázat. A két független kísérlet körülményeinek összefoglalása

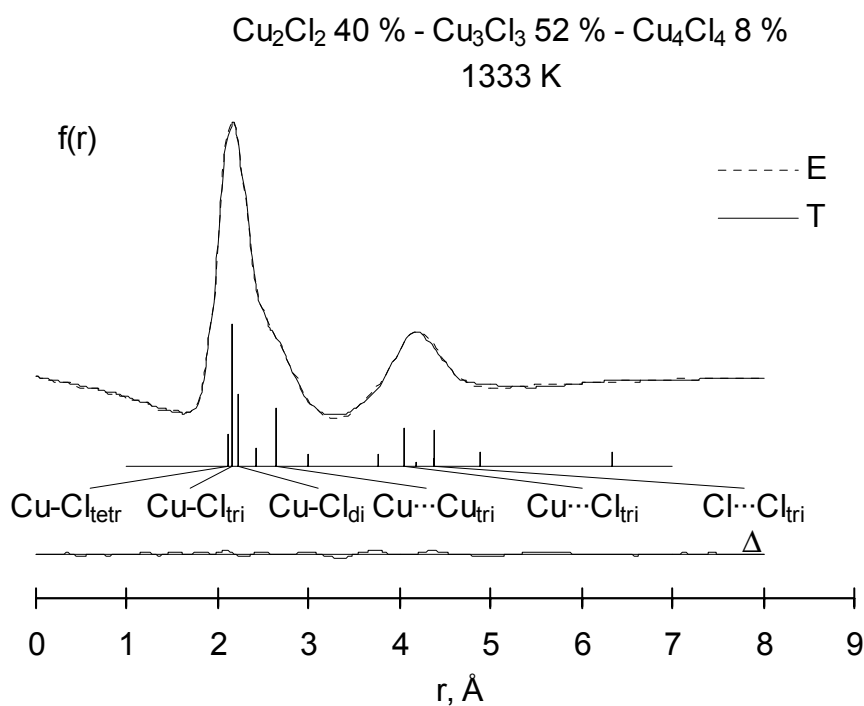
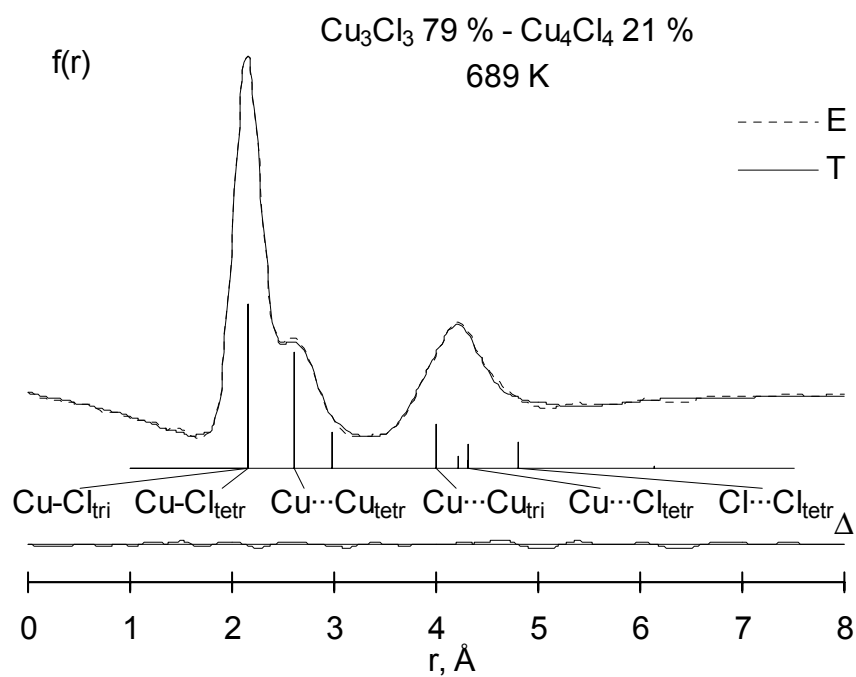
Fűvóka hőmérséklete (K)	689		1333	
Gyorsítófeszültség (kV)	60		60	
Fotólemez távolság (cm)	50	19	50	19
A felhasznált fotólemezek száma	5	5	4	4
s-tartomány (\AA^{-1})	1,875-14,125	9,25-22,75	1,875-14,125	9,00-22,75
Lépésköz (\AA^{-1})	0,125	0,25	0,125	0,25

A másik kísérletet 1333 K-en, az elektronográf által megengedett legmagasabb hőmérséklet környékén végeztük. Itt már kétkamrás elpárologtatót és molibdén fűvókát kellett használni. Ebben az esetben még bonyolultabb összetételű gőzzel találkoztunk. Az adatok feldolgozásakor kiderült, hogy három oligomer: 8% Cu_4Cl_4 , 52% Cu_3Cl_3 és 40% Cu_2Cl_2 alkotja a komplex kísérleti gőzt. Alapos vizsgálatok után a klór, valamint monomer molekulák jelenlétét itt is kizárhattam. A Guido és társai által 900 K-en elvégzett tömegspektrometriás mérések⁴⁸ szerint ezen a hőmérsékleten pentamer jelenlétére már egyáltalán nem kell számítani.

A molekuláris intenzitás és radiális eloszlás görbék a 7. illetve a 8. ábrán láthatók.



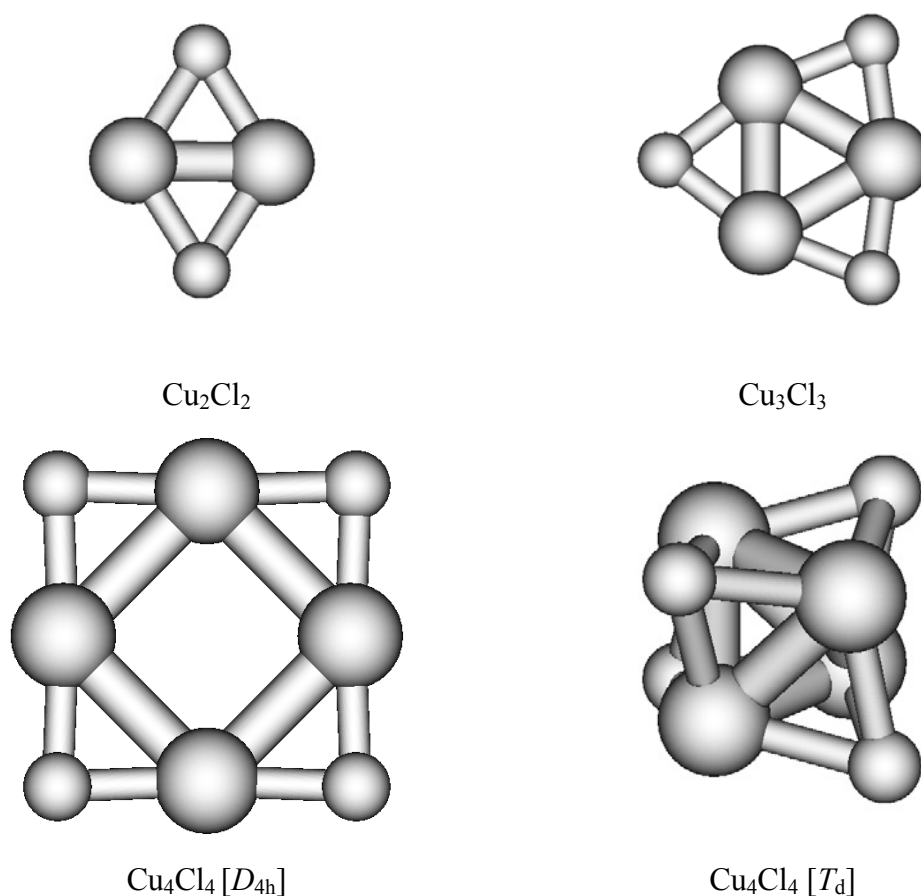
7. ábra. A Cu_nCl_n rendszerek kísérleti és elméleti molekuláris intenzitásgörbéi



8. ábra. A Cu_nCl_n rendszerek kísérleti és elméleti radiális eloszlás görbéi

3.3.2. Kvantumkémiai számítások

Az összes számításba jövő réz-klorid molekula szerkezetét kiszámoltuk. A számításokat Reuben J. Brown-nal közösen végeztük. A munka első részében a dimer, trimer és tetramer molekulák minden lehetséges izomerjének geometriáját optimalizáltuk viszonylag alacsony szinten: MP2 módszerrel, a Gaussian 98-ba beépített Los Alamos pszeudopotenciálok és a megfelelő double-zeta vegyértékelektron-bázisok felhasználásával (LANL2DZ). Számításaink eredményeként megállapíthattuk, hogy a Cu_nCl_n ($n=2-4$) molekulák egyensúlyi geometriája síkgyűrűs szerkezetű (D_{nh} szimmetriájú). A tetramer esetében lehetséges egy T_d szimmetriájú állapot is, amint azt Cesaro⁴⁶ feltételezte. Ugyanilyen szerkezetű tetramerre példa a Na_4Cl_4 ⁵⁰ molekula is. Számításaink szerint azonban egy ilyen elrendeződés MP2/LANL2DZ szinten 77 kJ/mol-lal magasabb energiájú a síkgyűrűs állapotnál. A különböző oligomereket a 9. ábra mutatja.



9. ábra: Cu_nCl_n oligomerek BPW91 számítások alapján

A kapott egyensúlyi geometriákból kiindulva magasabb szintű geometria-optimalizálásokat is végeztünk MP2, BPW91⁸⁶, B3LYP⁸⁷ módszerekkel, a klóron aug-cc-pVTZ⁸⁴, a rézen pedig egy sokkal pontosabb Stuttgart pszeudopotenciál⁵¹ és vegyértékelektron-bázis⁵² felhasználásával. Fontos megjegyezni, hogy bár a réz esetében a relativisztikus effektusok jóval kisebbek, mint pl. az aranynál, mégis kvázi-relativisztikus pszeudopotenciálokat használtunk.

A 9. ábrán látható szerkezeteken frekvenciaszámítást is végeztünk. A geometriai paramétereket a 13., a frekvenciákat a 14. táblázatban foglaltam össze.

13. táblázat. A réz-klorid oligomerek számított geometriai paraméterei^a

	Szimmetria	BPW91	B3LYP	MP2
<i>r_{MX}</i>				
CuCl	<i>C_{∞v}</i>	2,052	2,070	2,052
Cu₂Cl₂	<i>D_{2h}</i>	2,245	2,260	2,331
Cu₃Cl₃	<i>D_{3h}</i>	2,174	2,183	2,219
Cu₄Cl₄	<i>D_{4h}</i>	2,166	2,157	2,192
	<i>T_d</i>	2,380	2,388	2,429
<i>r_{MM}</i>				
Cu₂Cl₂	<i>D_{2h}</i>	2,311	2,369	2,428
Cu₃Cl₃	<i>D_{3h}</i>	2,525	2,612	2,647
Cu₄Cl₄	<i>D_{4h}</i>	2,841	2,898	2,923
	<i>T_d</i>	3,892	3,905	3,972
<i>α_{MXM}</i>				
Cu₂Cl₂	<i>D_{2h}</i>	62,0	63,2	63,4
Cu₃Cl₃	<i>D_{3h}</i>	71,0	73,5	73,2
Cu₄Cl₄	<i>D_{4h}</i>	82,0	83,6	81,0
	<i>T_d</i>	109,7	109,7	109,7

^a A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban.

14. táblázat. A réz-klorid oligomerek számított (BPW91 – zárójelben az infravörös intenzitások) és kísérleti (dőlt betűvel) frekvenciái^a

CuCl	$C_{\infty v}$	Σ^+	418 (14)	<i>415</i>					
Cu₂Cl₂	D_{2h}	B_{3u}	89 (5.8)		B_{2u}	154 (31)	168	B_{3g}	186
		A_g	190		B_{1u}	311 (35)	298	A_g	331
Cu₃Cl₃	D_{3h}	E''	83		A_2''	113 (3.6)	116	E'	121 (2.2) 110
		A_1'	180		E'	220 (2.1)	234	A_2'	305
		A_1'	315		E'	390 (30)			
Cu₄Cl₄	D_{4h}	B_{1u}	16		B_{2g}	29.5		B_{2g}	62.6
		A_{1g}	65		B_{2u}	77.0		E_u	82 (2.0)
		E_g	96		A_{2u}	111.9 (4.1)		B_{1g}	252
		E_u	255 (0.3)	248	A_{1g}	287		A_{2g}	331
	T_d	E_u	367 (34)	324	B_{2g}	381			
		T_1	33		E	73		T_2	97 (8.4)
		E	137		T_2	145 (20)		A_1	185
		T_2	258 (25)						

^a A rezgési frekvenciák cm^{-1} -ben, az infravörös intenzitás km/mol -ban adtam meg.

3.3.3. Eredmények

Az elektrondiffrakciós adatok feldolgozásakor, mint már korábban írtam, először is a vizsgált molekulák szimmetriáját (síkgyűrűs D_{nh} , $n=2-4$) vettem át az elméleti számításokból. A tetramer esetében, tekintettel az irodalomban található, régebbi infravörös spektroszkópai eredményekre, a T_d elrendeződést is kipróbáltam.

Második lépésben, a szokott módon rögzítettem a különböző oligomerekben lévő, egymáshoz igen közel eső kötéstávolságok *különbségeit*. Ezek a legkisebb négyzetes finomítások során végig változatlanok voltak.

A kapott különböző eredmények közül a B3LYP adatokat ($\Delta_{\text{Cu-Cl}}=0.026 \text{ \AA}$ a trimer és a tetramer, valamint $\Delta_{\text{Cu-Cl}}=0.077 \text{ \AA}$ a dimer és a trimer között) használtam fel, mivel ezt az adatsort reálisabbnak éreztük az MP2 és a B3PW91 értékekhez képest. A dimer-trimer különbség túl nagy az MP2 szinten, míg a trimer-tetramer különbség túl kicsi a B3PW91 esetében. Természetesen ezen utóbbi különbségeket is kipróbáltuk a finomításokban, s a szerkezeti paraméterekre gyakorolt hatásukat figyelembe vettük a paraméterek teljes kísérleti hibájának kiszámításakor. Ami a kötőszögeket illeti, a finomítások kiindulási értékének szintén a B3LYP adatokat adtam meg, de ezeket a paramétereket finomítani is tudtam.

Normálkoordináta analízissel meghatároztam a rezgési amplitúdók kezdőértékét, melyekből a finomításokat indítottam. Alapos megfontolást igényelt a nagy amplitúdójú rezgések figyelembe vétele. A jelenséget négytagú gyűrűk esetében a korábban ismertett statikus vagy dinamikus módszerrel rutinszerűen lehet modellezni, a réz-klorid hatos és nyolcas gyűrűinek bonyolult mozgása azonban ezt nem tette lehetővé. Egyetlen lehetőségnek a normálkoordináta analízissel kiszámolt merőleges rezgési amplitúdók felhasználása tűnt. Ezen értékeket numerikusan bevezetve a legkisebb négyzetes finomítást végző programba, a finomítást r_α szerkezettel végeztem, s így sikerült figyelembe venni azt a szimmetriacsökkenést, ami az egyensúlyi és az elektrondiffrakció által érzékelt, termikus rezgési átlagnak megfelelő geometriájú forma között jelentkezik.

A kötések rezgéseinek anharmonicitását modellező aszimmetria-paramétert is finomítottam. Ennek fontossága nyilvánvaló volt, ugyanis enélkül csak jóval rosszabb R-faktorokat kaptam. Kezdőértéküket a szokásos⁹³ módon becsültem, ezután pedig csatoltan finomítottam őket. Hasonlóan, csatoltan finomítottam bizonyos amplitúdókat is. A 15. táblázatban található az elektrondiffrakciós kísérleti paraméterek.

15. táblázat. A Cu_2Cl_2 , Cu_3Cl_3 és Cu_4Cl_4 molekulák elektrondiffrakciós szerkezeti paramétere^a

		689 K		1333 K	
	$r_{g,\alpha}$	l, κ	$r_{g,\alpha}$	l, κ	
Cu_2Cl_2					
Cu–Cl			2,254±0,011 ^b	0,162±0,012 ^c	7,15·10 ⁻⁵ ±6,8·10 ^{-5d}
Cu···Cu			2,509±0,013	0,239±0,012 ^e	
Cl···Cl			3,725±0,013	0,137 ^f	
∠Cu–Cl–Cu			67,3±0,011		
α %			39,5±0,014		
Cu_3Cl_3					
Cu–Cl	2,166±0,008 ^b	0,087±0,00 ^g	2,180±0,011 ^b	0,146±0,012 ^c	6,34·10 ⁻⁵ ±6,8·10 ^{-5d}
		5,61·10 ⁻⁵ ±6,10 ^{-5h}			
Cu···Cu	2,627±0,012	0,178±0,013	2,644±0,012	0,196±0,012 ^e	
Cl···Cl	4,331±0,013	0,166±0,014	4,372±0,013	0,182 ^f	
∠Cu–Cl–Cu	73,9±0,6		74,4±1,1		
α %	79,2±0,9		52,2±1,4		
Cu_4Cl_4					
Cu–Cl	2,141±0,008 ^b	0,099±0,007 ^g	2,155±0,011 ^b	0,131±0,012 ^c	7,57·10 ⁻⁵ ±6,8·10 ^{-5d}
		6,83·10 ⁻⁵ ±6,1·10 ^{-5h}			
Cu···Cu	2,997±0,011	0,231±0,014	2,999±0,013	0,190±0,013 ^e	
Cl···Cl	4,297±0,011	0,205±0,012	4,372±0,014	0,122 ^f	
∠Cu–Cl–Cu	88,0±0,006		83,6±1,1		
α %	20,8±0,9		8,2±1,4		

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben. A megadott becslt, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt paraméter-rögzítésekből adódnak.

^b A kötéshosszak különbségét a B3LYP számításból vettem és rögzítettem.

^c A dimer, trimer és tetramer kötések amplitúdóit csatolva finomítottam.

^d A dimer, trimer és tetramer kötések aszimmetria-paraméterét csatolva finomítottam.

^e Az összes Cu···Cu amplitúdót csatolva finomítottam.

^f Az értéket a számított frekvenciákból kiinduló normálkoordináta analízisből vettem

^g A trimer és tetramer kötések amplitúdóit csatolva finomítottam.

^h A trimer és tetramer kötések aszimmetria-paraméterét csatolva finomítottam.

Vizsgálatunk egyik kiemelt célja a tetramer molekula-geometriájának meghatározása volt, mivel az irodalomban egyrészt erre nézve ellentmondó következtetések találhatók, másrészt érdekes lehet az összevetés a klaszterképzésre^{49,50,33,53} különösen hajlamos alkáli-halogenidekkel. Utóbbi

vegyületeknél váltakozva jelennek meg a gyűrűs és köbös szerkezetű rendszerek. Trimereikre a Cu_3Cl_3 -hoz hasonlóan, általában a gyűrűs elrendeződés jellemző. Tetramereik és magasabb fokú oligomereik esetében sokszor a használt számítási szinttől és módszertől függ, hogy az alapállapot szimmetriája milyenek adódik. Ez részben annak a következménye, hogy a kétféle izomer energiája közötti különbség gyakran igen csekély, sokszor csak néhány kJ/mol.

A Cu_4Cl_4 esetében ez nem így van. Itt a T_d szerkezet BPW91 szinten 77.8 kJ/mol-lal magasabb energiájú a gyűrűsnél. Cesaro spektrumát elemezve megfigyelhető egy 324 cm^{-1} -es csúcs, mely nem felel meg a T_d tetramer egyik általunk számolt frekvenciájának sem, ellenben azonosítható a D_{4h} szerkezetű molekula infravörös-aktív, 367 cm^{-1} -es E_u normálrezgésével. Másrészt az elektrondiffrakciós finomításban T_d szerkezetű tetramert feltételezve, az R-faktor majdnem a kétszeresére nő. Ez is a gyűrűs szerkezetű molekula mellett szól.

A négyféle Cu_nCl_n ($n=1-4$) molekula kötéshosszait vizsgálva megállapítható, hogy azok közül a monomeré a legrövidebb. A dimeré ennél $0,2\text{ \AA}$ -mel hosszabb. Ez a négytagú gyűrű feszített szerkezetéből és a klór atomok közti taszításból adódik. Ezzel szemben a $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ távolság kifejezetten rövid, mindössze $2,311\text{ \AA}$ (BPW91), ami metallofil hatás jelenlétére utal.

A nagyobb oligomerekben a kötéshossz a polimerizáció előrehaladtával egyre kisebb. Ez egyszerűen a nemkötő kölcsönhatások következménye: minél nagyobb a gyűrű, annál kisebb a klór atomok közti taszítás. Hasonló jellegű kötéshossz-változást írtak le a LiI^{54} egységek esetében is. A kockaszerű T_d tetramer kötése a leghosszabbak, ugyanakkor a $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ távolság itt a legrövidebb. A szerkezet egy Cu_4 tetraédernek felel meg, melynek minden lapja felett egy Cl atom ül.

Az elektrondiffrakciós eredmények szerint a hőmérséklet emelése – várakozásainknak megfelelően– a trimer és a tetramer kötéshosszak enyhe emelkedésével (mindkét esetben $0,014\text{ \AA}$) jár. A számított és a kísérleti kötéshosszak összehasonlításánál a két mennyiség eltérő fizikai tartalma miatt óvatosnak kell lennünk. Elvileg a számított értékeknek kisebbeknek kellene lenniük a termikus átlagnak megfelelő r_g értékeknél. Jelen esetben a BPW91 kötéstávolságok $0,01\text{ \AA}$ -mel hosszabbak a kísérleti kötéshossznál, de ez, tekintetbe véve a nem túl magas számítási szintet, elfogadható. Az MP2 kötéshosszak sokkal nagyobbak a DFT és a kísérleti értékeknél is. A számított kötésszögek jó összhangban vannak a kísérletiekkel. A

monomer BPW91 funkcionállal számított kötéshossza (2,052 Å) kiválóan egyezik a 2,051177(8) Å-ös, mikrohullámú kísérletből származó r_e értékkel. A B3LYP érték (2,070 Å) ennél valamivel rosszabb.

3.4. Egy különleges Jahn-Teller rendszer – a mangán-trifluorid molekula elektrondiffrakciós és kvantumkémiai vizsgálata

A dolgozat második felében a gázfázisú Jahn-Teller effektust mutató molekulák vizsgálatáról számolok be. Az első a sorban a mangán-trifluorid molekula. Első, mégpedig kétszeresen is. Egyrészt, ezzel a molekulával kezdődött a kutatócsoportban a Jahn-Teller rendszerek szerkezet-meghatározása, másrészt ez volt az első vizsgálat a világon, mely végül a jelenség gázfázisú előfordulásának minden kétséget kizáró kísérleti bizonyítékáról számolhatott be *geometriai adatok* meghatározásával.

A mangán-trifluoridot a króm- és réz-dihalogenidekkel együtt mindig is jellegzetes Jahn-Teller rendszernek tekintették. Ezen anyagok MX_6 szerkezetű, oktaédes kristályai mind tetragonálisan torzultak.⁵⁵ Két röntgendiffrakciós publikáció is vizsgálta a MnF_3 kristályszerkezetét és egyetértenek abban, hogy itt is torzult oktaédes kristályokról van szó.^{56,57} Négy egymáshoz közel álló Mn–F távolság mellett két jóval hosszabb is található a kristályban s ezzel a szimmetria O_h -ról D_{4h} -ra csökken.

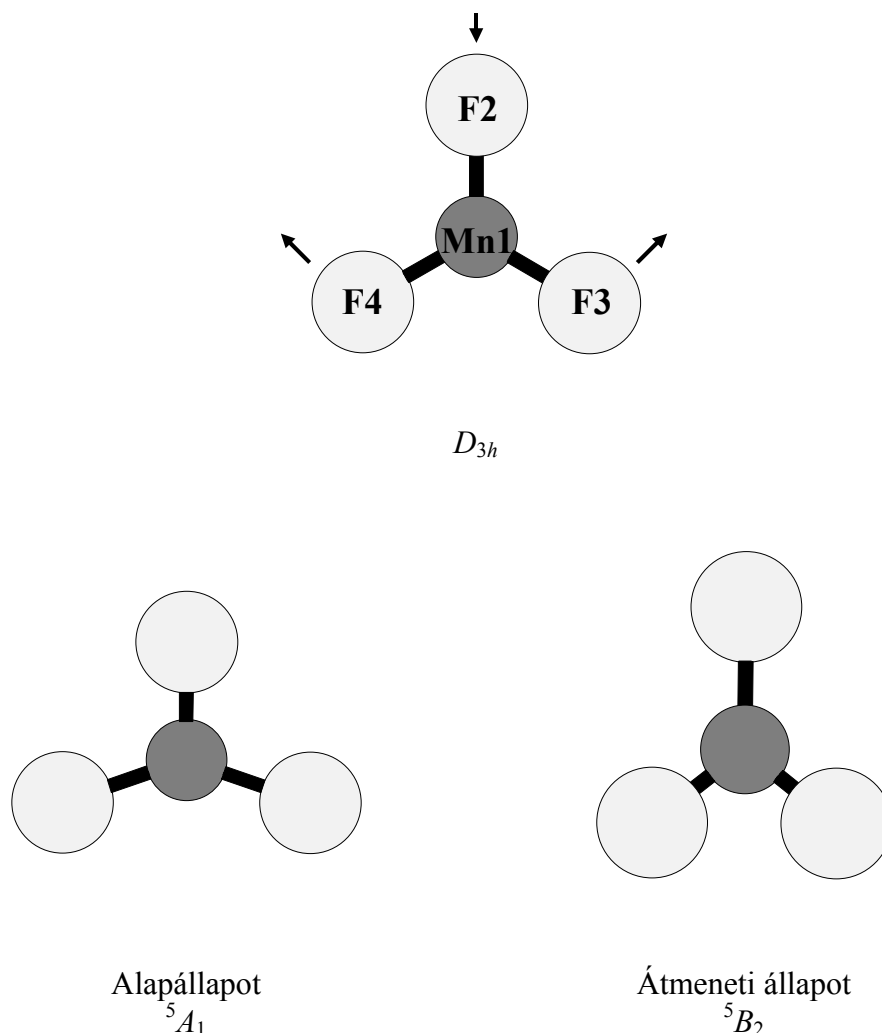
A Jahn–Teller effektus elvileg nem csak kristályfázisban fordulhat elő, ezért a megfelelően degenerált alap-elektronállapottal rendelkező szabad, gázállapotú molekulák esetében is számítani kell a megjelenésére. A CrF_5 ⁵⁸ és a $MoCl_5$ ⁵⁹ elektrondiffrakciós vizsgálatakor a D_{3h} szimmetriájú állapottól való eltérésre utaló jeleket találtak és ezeket dinamikus Jahn-Teller effektusnak tulajdonították. Erre vonatkozó, minden kétséget kizáró bizonyítékot azonban egyik vizsgálatban sem szolgáltatottak. Egy nemrégiben megjelent cikkben⁶⁰ sűrűségfüggvény számítások alapján megerősítik, hogy a CrF_5 is Jahn-Teller rendszer.

A króm- és réz-dihalogenidek, melyek kristályai a legjellegzetesebb példák a Jahn-Teller torzulásra, gázfázisban lineáris alakúak, így nem felelnek meg az effektus feltételeinek. A mangán-trifluorid ezzel szemben ideális vizsgálódási tárgy ebből a szempontból.

Ha feltesszük, hogy a MnF_3 szerkezete hasonlóan a többi átmeneti-fém trihalogenidekhez (CrF_3 ⁶¹, FeF_3 ⁶²) sík, D_{3h} szimmetriájú, akkor alap-elektronállapotának szimmetriája ${}^5E'$. Ezt már Yates és Pitzer⁶³ is megállapították egy

korai munkájukban, ám akkor még nem volt lehetőségük alacsonyabb szimmetriájú rendszerek vizsgálatára.

Amint a 2.6 fejezetben már volt arról szó, csak bizonyos szimmetriájú normálrezgések alkalmasak arra, hogy Jahn-Teller torzulást idézzenek elő. Egy D_{3h} szimmetriájú MX_3 molekula e' normálrezgése ilyen. A stabilizálódás során egy síkbeli hajlítás révén C_{2v} szimmetria alakul ki (10. ábra). Csak ennek a normálrezgésnek olyan a szimmetriája, mely alkalmas a torzulás kiváltására. Ebből az is következik, hogy a molekula szimmetriája nem csökkenhet C_{3v} irányba, mivel ehhez egy out-of-plane a_2'' szimmetriájú rezgés kellene, de az e' önmagával képzett direktszorzatának nincs a_2'' szimmetriájú irreducibilis reprezentációja.



10. ábra: A különböző szimmetriájú torzulatlan és Jahn-Teller torzult MnF_3 molekulák

A mangán-trifluoridot korábban Giricsev és munkatársai⁶⁴ már vizsgálták elektrondiffrakcióval. Kísérleti adataikhoz két nagyjából egyformán jól illeszkedő modellt találtak, mégpedig egy C_{3v} és egy Jahn-Teller torzult C_{2v} szerkezetet, de

kísérleti adataik minősége nem tette lehetővé a két modell közti egyértelmű választást. A várhatóan különlegesen érdekes szerkezetű molekula felkeltette Hargittai Magdolna és Colin Marsden érdeklődését, akik először kvantumkémiai számításokat kívántak végezni a Giricsevék által nyitva hagyott kérdés eldöntésének érdekében. Én a munka második szakaszában kapcsolódtam be a vizsgálatba, azzal, hogy a kapott elméleti eredményeket felhasználva megkísérletem az első kísérlet újrafeldolgozását. A kísérleti adatokat Giricsev professzor volt szíves a rendelkezésünkre bocsátani. Ez a próbálkozás végül nem járt sikerrel, a kvantumkémiai számításokból származó adatok segítségével sem lehetett dönteni a javasolt két szerkezet között.

Mivel az adott hőmérsékleten és ilyen, feltehetőleg gyenge effektusok mérésénél az elektrondiffrakciós kísérlet egyáltalán nem triviális rutinmunka, ellenkezőleg: a legaprólékosabb figyelmet és magas szintű jártasságot igényel, úgy döntöttünk, hogy végrehajtunk egy saját kísérletet. A szerkezetvizsgálat szakaszában jelent meg Bukmarina és Predtecsenszkij⁶⁸ mátrix-izolációs Raman spektroszkópiai mérésének eredménye. Ebben a közleményben megállapították, hogy a molekula torzult a sík D_{3h} szerkezethez képest. A torzulás okául határozottan a Jahn-Teller effektust jelölték meg, de a frekvenciák azonosításával adósak maradtak. Végül, óvatosan bár, de kijelentették, hogy ez az eredményük a Jahn-Teller effektus első közvetlen bizonyítéka egy rezgési spektrumban.

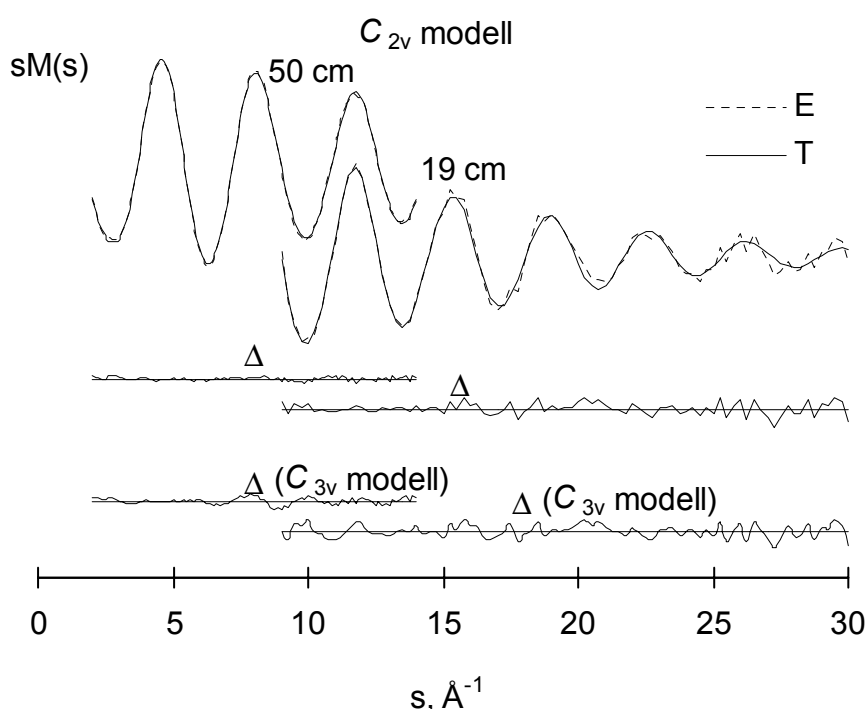
3.4.1. Az elektrondiffrakciós kísérlet

A Sigma-Aldrich MnF_3 mintáról készült elektrondiffrakciós kísérletet módosított EG-100A készülékünkkel⁶⁵, magas hőmérsékletű fúvókával¹⁵ végeztük el. A fúvóka nikkelből készült. A hőbomlás elkerülése érdekében a lehető legalacsonyabb hőmérsékletet (1000 K) és nyomást biztosítottuk és a szokásosnál szélesebb (0,7 mm) fúvókanyílással dolgoztunk. A kísérleti körülményeket a 16. táblázat tartalmazza.

16. táblázat. A kísérleti körülmények összefoglalása

Fűvóka hőmérséklete (K)	1000	
Gyorsítófeszültség (kV)	60	
Fotólemez távolság (cm)	50	19
A felhasznált fotólemezek száma	5	5
s-tartomány (\AA^{-1})	2,00-14,00	9,00-30,00
Lépésköz (\AA^{-1})	0,125	0,25

Az elektronszórási faktorokat az irodalomból vettük. A kísérleti és az elméleti molekuláris intenzitás-görbék a 11. ábrán láthatók.



11. ábra. A MnF_3 kísérleti molekuláris intenzitás (E) görbéi a C_{2v} geometrián alapuló elméleti (T) intenzitással, valamint a C_{2v} és a C_{3v} modellnek megfelelő különbség görbékkel .

3.5.2. Kvantumkémiai számítások

A MnF_3 -dal kapcsolatos kvantumkémiai számításokat Colin Marsden és Jean-Louis Heully végezte el. Az első lépésben multireferenciás számításokat végeztek a különböző triplétt és kvintett állapotok összehasonlítása céljából a MOLCAS⁶⁶ programmal. Ezek során három sík, C_{2v} , egyenként A_1 , B_1 , B_2 szimmetriájú kvintettet találtak. A különböző elméleti szinteken és bázisokkal végzett számítások alapján

ezek közül mindig az 5A_1 volt a legalacsonyabb, az 5B_2 pedig a valamivel magasabb energiájú. Az 5B_1 állapot energiája jóval magasabbnak adódott. C_{3v} szimmetriájú stabil pontot a CASSCF módszerek nem találtak. A két legalacsonyabb energiájú állapot kötéshosszai hasonlóak voltak, összesen 0,04 Å eltéréssel, de a geometriában fontos és rendszeres különbségek mutatkoztak. Az 5A_1 állapotban két hosszú és egy rövid kötés, az 5B_2 állapotban pedig éppen fordítva: egy hosszú és két rövid kötés jelenik meg, és a kötésszögek is különböznek. A 10. ábra magyarázza a különbségeket. A D_{3h} geometriából kiindulva éppen így képzelnénk a Jahn-Teller torzulás eredményét. Az e' in-plane rezgés fázisától függően egy szélesedő, két hosszabb kötés által bezárt szöget, vagy egy szűkülő, két rövidülő kötés által alkotott szöget várnánk.

Négy különböző, de sokkal nagyobb energiájú, C_{2v} szimmetriájú, sík tripletet is találtak a számítások, melyek közül a legstabilabb is 280 kJ/mollal magasabb energiájú volt az 5A_1 alapállapothoz, így ezekkel a továbbiakban nem foglalkoztunk.

Az 5A_1 alapállapot és az 5B_2 átmeneti állapot esetében frekvenciaszámítást is végeztek SCF és DFT szinten, a Gaussian92⁶⁷ programmal.

A két kis energiájú, C_{2v} szimmetriájú kvintett állapot számított geometriái a 17. táblázatban láthatók, a két állapot abszolút energiáival.

17. táblázat. A MnF_3 5A_1 és 5B_2 állapotainak számított geometriai paramétereit és energiáit^a

Módszer	5A_1			
	$r(Mn_1-F_2)$	$r(Mn_1-F_3)$	$\angle F_2-Mn_1-F_3$	$-E^b$
SCF	1,734	1,749	107,4	8,30211
B3LYP	1,734	1,755	106,6	10,77197
BLYP	1,752	1,775	106,9	10,80039
BP86	1,739	1,763	106,6	10,92030
MP2	1,726	1,752	105,7	9,21236
5B_2				
SCF	1,774	1,734	127,5	8,7
B3LYP	1,770	1,741	128,4	7,7
BLYP	1,781	1,760	128,4	5,8
BP86	1,771	1,747	128,8	6,4
MP2	1,773	1,731	129,1	8,9

^a Az atomok számozása az 10. ábrán látható. A kötéstávolságok, a kötésszögek fokban.

^b Abszolút energia atomi egységben, -1440 atomi egység alatt.

3.4.3. A kísérleti rezgési spektrum azonosítása

Bukmarina és Predtecsenszkij⁶⁸ a MnF_3 különböző inert gáz mátrixokban felvett rezgési spektrumát közölték. A legrészletesebb infravörös spektrumot az Ar mátrixban mérték, de egyes frekvenciákat a Ne és a Kr mátrixban készült felvételekkel is meghatároztak. Ar mátrixban elkészült a molekula Raman spektruma is.

Ha a molekula D_{3h} szimmetriájú lenne, csak háromféle sáv lenne az infravörös spektrumban: az aszimmetrikus nyújtás, az in-plane hajlítás és az out-of-plane hajlítás, mivel a szimmetrikus nyújtás nem jelenik meg. Ezzel szemben a legrészletesebb Ar mátrix felvételen négy, de lehet, hogy öt sávot is találtak. A szerzők arra következtettek, hogy a molekula nem D_{3h} és nem is C_{3v} szerkezetű, hanem a szimmetria csökkenése valószínűleg a Jahn-Teller torzulás következménye. A sávok azonosításával adósak maradtak.

Mivel kvantumkémiai számításaink rezgési frekvenciákat is szolgáltatottak, ezeket mindenképpen össze kívántuk hasonlítani a kísérleti adatokkal. Az adatsorokat a 18. táblázat tartalmazza.

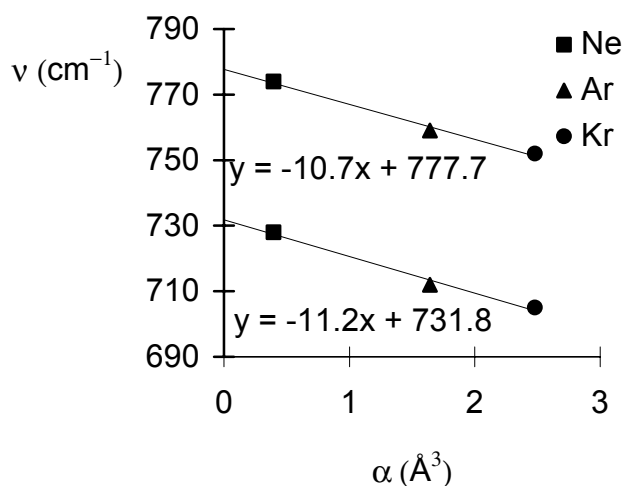
18. táblázat. A MnF_3 harmonikus rezgési frekvenciái(cm^{-1}) és zárójelben a számított infravörös intenzitásai(km/mol)

normál- rezgés	kísérleti			IR(Ne)	gáz (becsült)	számított	
	IR(Kr)	IR(Ar) ^a	Ra(Ar)			SCF	B3LYP
b_2	752	759		774	778	811(313)	788(260)
a_1	705	712		728	732	757(166)	749(129)
a_1		644	644		660	695(28)	666(9)
b_1	182	182	182	185	186	210(104)	181(58)
a_1	186	186			190	194(45)	180(21)
b_2					180	205(8)	173(3)

^a A kísérleti relatív intenzitások: $I_{759}:I_{712}:I_{182}=1:0,5:0,5$; $I_{759}:I_{644}=1:0,05$; $I_{182}:I_{186}=1:0,5$.

A nyújtásokhoz tartozó frekvenciák azonosítása nem okoz gondot. Egyértelműen megfigyelhető a kísérleti hullámszámok eltolódása a mátrix hatására. A mátrix eltolódás az alkalmazott nemesgáz polarizálhatóságával együtt nő. Megpróbáltam becsülni a gázfázisú frekvenciákat a különböző mátrixokban mért

értékekből a nulla polarizálhatóságú állapotra való extrapolációval. A legnagyobb hullámszámú aszimmetrikus nyújtási frekvenciára el is végeztem ezt az extrapolációt, melyet az 12. ábra mutat be. Feltételezhető, hogy a mátrix hatás ugyanilyen, vagy legalábbis nagyon hasonló a szimmetrikus nyújtás esetében, ezért ezekre ugyanolyan egyenletű lineáris extrapolációt alkalmaztam.



12. ábra. A MnF₃ gázfázisú rezgési frekvenciáinak becslése a különböző mátrixokban felvett⁶⁸ kísérleti adatokból.

regzéshez tartozik. A három számított hajlítási rezgési mód nagyon közel van egymáshoz. Ez valószínűvé teszi, hogy az említett "váll" valójában nem mátrixhatás következménye, hanem egy valódi frekvenciáról van szó. Az infravörös intenzitások alapján ez az a_1 rezgési módnak felelhet meg. Bár a számítás alapján a két frekvencia különbsége fordított előjelű, de ez az 1 cm⁻¹-es különbség (B3LYP szinten) bőven a hibahatáron belül van.

Ezek után már csak a b_1 rezgésre kellett becslést adnunk a kísérleti adatok alapján. Az Ar és Kr esetében nincs, a Ne esetében viszont megfigyelhető egy csekély mátrix eltolódás erre a rezgésre. Utóbbi reálisnak feltételezve, a gázfázisú értéket 186 cm⁻¹-nek becsülhetjük. Ugyanígy a 186 cm⁻¹-es "váll" is eltolódik valószínűleg körülbelül 190 cm⁻¹-ig.

Az öt hullámszámra adott becslések és a hatodikra meglévő számított érték alapján, ezt az utóbbi is megbecsülhettem megfelelő skálázás alkalmazásával. Ily módon előállt a MnF₃ összes becsült gáz fázisú frekvenciája. Megnyugtató látni, hogy

A hajlítási rezgések esete bonyolultabb volt. A spektrum ezen szakaszán egy 182 cm⁻¹-es rezgés látszott egy 186 cm⁻¹-es vállal, melyet a szerzők a mátrixhatásnak tudtak be. A kísérleti és számított infravörös intenzitásokat összehasonlítva valószínűnek tartottuk, hogy a 182 cm⁻¹-es sáv a b_1 szimmetriájú, out-of-plane

a B3LYP szinten számolt frekvenciák mindenféle skálázás nélkül, jól egyeznek az így becsült értékekkel. Közelebbről megvizsgálva a két adatsor közti különbséget, a nyújtási rezgésekre 1-2 %-kal nagyobb, a hajlításokra pedig valamivel kisebb elméleti értékeket kaptunk.

3.4.4. Normálkoordináta analízis

A sík, C_{2v} szimmetriájú MnF_3 molekulára a becsült gázfázisú frekvenciákat alapul véve normálkoordináta analízist végeztem az ASYM20²² programmal. A molekulának hat normálrezgése írható le az alábbi irreducibilis reprezentációban:

$$\Gamma_{\text{vib}}=3a_1+b_1+2b_2$$

19. táblázat. A MnF_3 alapállapotú geometriájához tartozó szimmetriakoordináták

$$S_1(A_1)=\Delta r_{1,2}$$

$$S_2(A_1)=1/\sqrt{2} (\Delta r_{1,3}+\Delta r_{1,4})$$

$$S_3(A_1)=1/\sqrt{6} (2\cdot\alpha_{4,1,3}-\alpha_{2,1,4}-\alpha_{3,1,2})$$

$$S_4(B_2)=1/\sqrt{2} (-\Delta r_{1,3}+\Delta r_{1,4})$$

$$S_5(B_2)=1/\sqrt{2} (\alpha_{2,1,4}-\alpha_{3,1,2})$$

$$S_6(B_1)=\beta_{1,2,3,4}$$

^a Az atomszámozás a 10. ábrán látható

A következő belső-koordinátákat használtam a szimmetria-koordináták megszerkesztéséhez: három Mn–F nyújtást ($\Delta r_{1,2}$, $\Delta r_{1,3}$, $\Delta r_{1,4}$), három síkbeli hajlítást ($\alpha_{4,1,3}$, $\alpha_{2,1,4}$, $\alpha_{3,1,2}$) és egy out-of-plane hajlítást ($\beta_{1,2,3,4}$). A szimmetria-koordináták a 19. táblázatban találhatók.

A B3LYP számításból származó erőteret vettem alapul, és a becsült gáz fázisú frekvenciáknak megfelelően

módosítottam azt. Az így kapott erőteret a 20. táblázat mutatja. Az erőter feltehetőleg jól közelíti a MnF_3 harmonikus erőterét, mivel az ebből számolt frekvenciák gyakorlatilag megegyeznek a “kísérleti” (becsült, gázfázisú) frekvenciákkal.

20. táblázat. A MnF₃ erőállandó-mátrixának elemei^a

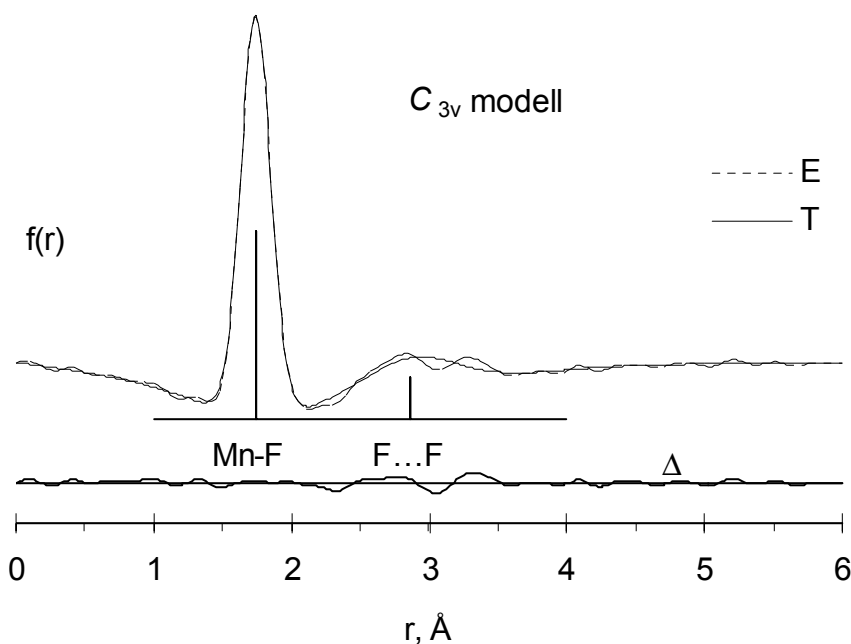
		1	2	3
<i>A</i> ₁	1	4,482		
	2	0,338	4,641	
	3	0,013	-0,006	0,289
	4		5	
<i>B</i> ₂	4	3,990		
	5	-0,167	0,323	
	6			
<i>B</i> ₁	6	0,083		

^a A nyújtási erőállandók mdyn/Å-ben, a nyújtás-hajlítás csatolások mdyn/rad-ben, a hajlítási erőállandók mdyn·Å/rad²-ben

A kapott rezgési amplitúdókat a 21. táblázatban tüntettem fel. Ezek a normálkoordináta analízissel számolt amplitúdók lettek az elektrondiffrakciós finomítás kiindulási amplitúdói, míg a merőleges rezgési amplitúdókat és a centrifugális korrekciókat az elektrondiffrakció által szolgáltatott r_a paraméterek átszámításánál használtam fel.

3.5.5. Az elektrondiffrakciós vizsgálat

A kísérleti és a C_{3v} modellel számolt elméleti radiális eloszlás görbék az 13. ábrán láthatók. Az ábráról azonnal és egyértelműen látszik, hogy ez a molekula nem lehet D_{3h} vagy C_{3v} szimmetriájú, mert ebben az esetben összesen csak kétféle (az Mn–F kötő és az F...F nem kötő) távolság jelenne meg ezen a görbén. Ezzel szemben nyilvánvaló, hogy a F...F távolságokhoz tartozó csúcs felhasad, vagyis kétféle ilyen távolság van a molekulában. Ez pontosan megfelel a Jahn-Teller felhasadás miatt várható képnek.



13. ábra. A MnF_3 kísérleti(E) és C_{3v} modellre számított elméleti(T) radiális eloszlás görbéi valamint ezek különbsége(Δ).

A torzult szerkezethez természetesen kétféle Mn–F kötéstávolság is tartozik, ezek azonban annyira közel vannak egymáshoz, hogy a hozzájuk tartozó csúcs nem hasad fel a radiális eloszlás görbén. Ugyanezért bizonyos rögzítéseket kell bevezetni az analízis során.

A legfontosabb ilyen rögzítés a kétféle Mn–F távolság különbsége, melyet megfelelő körültekintéssel a kvantumkémiai számításokból vehetünk át. A számítás szintjétől függően a kapott kötéstávolság különbségek valamennyire változnak. Az ebből származó bizonytalanságot a paraméterek teljes hibájának kiszámításakor figyelembe vettem. Legmegbízhatóbb értéknek az MP2 eredményeket ítéltam [$\Delta(\text{Mn–F})=0.026\pm 0.020$ Å]. Ahogy korábban írtam, a két Mn–F kötéshez tartozó számolt rezgési amplitúdókat kiindulási értéknek használtam fel de finomítás közben a különbségüket állandónak tartottam.

A kötéstávolságok aszimmetria-paraméterét szintén nem lehetett finomítani. Próba finomítások tapasztalatait, valamint más hasonló molekulák, mint a FeF_3 adatait felhasználva az aszimmetria-paramétert úgy számoltam ki, hogy a Morse állandót $a=2$ -nek vettem. Ez a megszorítás csak a kötéstávolságokra volt befolyással, így ezt a hatást további finomításokkal megvizsgáltam, végül pedig belevettem a paraméterek

teljes hibájába. Az összes többi paramétert sikerült egyszerre finomítani. Az elektrondiffrakciós vizsgálat eredményeit a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat. A MnF₃ elektrondiffrakciós szerkezeti paraméterei^a

Paraméter	r_g reprezentáció	r_α reprezentáció	NKA rezgési amplitúdók ^b
(Mn–F) _{ave} ^c	1,745±0,004		
$\Delta(\text{Mn–F})^d$	0,026		
$r(\text{Mn}_1\text{–F}_2)$	1,728±0,014	1,712±0,014	
$l(\text{Mn}_1\text{–F}_2)$	0,072±0,003		0,058
$\kappa(\text{Mn}_1\text{–F}_2)^e$	$8,8 \cdot 10^{-6}$		
$r(\text{Mn}_1\text{–F}_3)$	1,754±0,008	1,735±0,008	
$l(\text{Mn}_1\text{–F}_3)$	0,073±0,003		0,060
$\kappa(\text{Mn}_1\text{–F}_3)^e$	$9,5 \cdot 10^{-6}$		
$r(\text{F}_2\cdots\text{F}_3)$	3,298±0,017		
$l(\text{F}_2\cdots\text{F}_3)$	0,117±0,012		0,118
$r(\text{F}_3\cdots\text{F}_4)$	2,771±0,016		
$l(\text{F}_3\cdots\text{F}_4)$	0,199±0,013		0,195
$\angle_\alpha(\text{F}_2\text{–Mn}_1\text{–F}_3)$		106,4±0,9	
$\angle_\alpha(\text{F}_3\text{–Mn}_1\text{–F}_4)$		143,3±2,0	
$R(\%)$	6,25		

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben. A megadott becslt, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt-paraméter rögzítésekből adódnak.

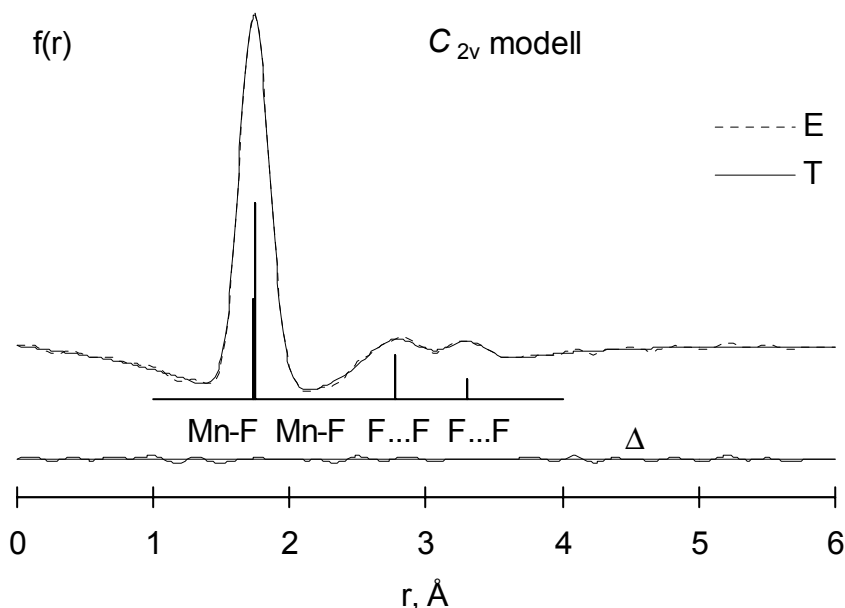
^b A normálkoordináta analízissel a becslt gázfázisú rezgési frekvenciákból számolt amplitúdók.

^c Átlagos Mn–F távolság.

^d A Mn₁–F₂ és a Mn₁–F₃ kötéshosszak különbsége. A finomítás során ezt az MP2 számításból származó értéket rögzítettem.

^e Az aszimmetria paraméter rögzített értéke.

A 14. ábrán a kísérleti, és a C_{2v} modell felhasználásával számolt, végső elméleti radiális eloszlás görbéket mutatom be. A görbét megnézve első pillantásra szembetűnő, hogy az egyezés milyen jó a C_{3v} modellel számolthoz képest.



14. ábra. A MnF_3 kísérleti(E) és elméleti(T) radiális eloszlás görbéi valamint ezek különbsége(Δ) a Jahn-Teller torzult C_{2v} modell feltételezésével.

3.4.6. Az eredmények értékelése

Ha a gázállapotú MnF_3 molekula nem szenvedne Jahn-Teller torzulást, akkor egyensúlyi geometriája sík, D_{3h} szimmetriájú lenne. Ezt azonban már a korábbi elektrondiffrakciós vizsgálat⁶⁴ is kizárta. A mi megfigyeléseink alapján is ugyanerre a következtetésre jutottunk. Máskülönben a kísérleti shrinkage valószínűleg túl nagy, 0,15 Å-nek adódna. Ilyen mértékű shrinkage-et csak egészen alacsony frekvenciájú out-of-plane rezgésekkel, vagy piramisos alakú molekulával lehetne magyarázni. Ez utóbbit azonban szintén kizárhattuk a C_{2v} modellel való összehasonlítás után. A C_{3v} és a C_{2v} modellnek megfelelő radiális eloszlásgörbéket összehasonlítva megállapítható, hogy a szabad MnF_3 molekula valóban Jahn-Teller torzult szerkezetű. A C_{2v} szerkezet R faktora 6,3 %, a C_{3v} szerkezeté pedig 9,8 %. Ezen túlmenően a C_{2v} szerkezet szimmetria-megfontolásokkal, és az elméleti számítások eredményeivel is teljes összhangban van.

Szót kell ejteni a korábbi elektrondiffrakciós vizsgálatról is. Az, hogy nem tudtak dönteni a C_{2v} és a C_{3v} szerkezet között, azzal magyarázható, hogy a kísérlet nem volt megfelelő felbontású a kétféle F...F távolságot illetően. A két szerkezethez tartozó R faktor (C_{3v} : 6,78 %, C_{2v} : 6,75 %) alig különbözött. A C_{2v} modellre közt

kötéstávolságok (1,733(25) Å és 1,743(13) Å), tekintetbe véve a széles hibahatárokat, megegyeznek a mieinkkel. Mivel azonban a két távolságot együtt finomították, a számított rezgési amplitúdókat rögzítették és az aszimmetria-paramétert nem vették számításba, ezért az így kapott eredményeket nem lehet jól összehasonlítani a mienkkel.

Giricsevék a C_{2v} szerkezetet a VSEPR⁶⁹ elmélettel gyakorlatilag megegyező vegyértékirány (directional valences)⁷⁰ elmélettel magyarázták. A központi mangán atomnak leírásuk szerint a három kötő elektronpárján kívül két magános elektronpárja is van. Ehhez a képhez egy torzult trigonális bipiramisos elektron-elrendeződést rendeltek, melynek következménye T-alakú MnF_3 molekula lenne. Ilyen, AX_3E_2 típusú molekulák például a ClF_3 ⁷¹ és a BrF_3 ⁷². Itt az $F_{ax}-A-F_{eq}$ kötésszögek valamivel kisebbek 90° -nál, mivel az ekvatoriálisan elhelyezkedő két magános elektronpár az ekvatoriális fluor atomnál nagyobb taszítást gyakorol. A mangán-fluorid tényleges szerkezete nem felel meg ennek a képnek. Az a kötésszög, amely az $F_{ax}-A-F_{eq}$ szöggel analóg, itt 106,4(4), tehát a két axiális fluor inkább a feltételezett magános elektronpár felé hajlik. Fontos az is, hogy a kétféle kötéstávolság közti különbség a MnF_3 esetében sokkal nagyobb, mint a ClF_3 és BrF_3 molekulákban. Összefoglalva, számunkra egyértelmű, hogy itt a Jahn-Teller effektus segítségével lehet helyesen leírni a rendszert.

A kísérleti és az elméleti geometria összehasonlításakor a kísérleti távolságokon rezgési korrekciókat végeztünk. Az így kapott r_α szerkezet csak a párhuzamos anharmonikus rezgési korrekciókkal tér el az egyensúlyi szerkezettől. A r_α és az r_g szerkezeteket a 21. táblázatban tüntettem fel. A számított kötéshosszak egyensúlyi távolságok, ezért valamivel kisebbeknek kellene lenniük még az r_α értékeknél is, ám kivétel nélkül hosszabbak azoknál. Az MP2 eredmények a legjobbak, bár a különböző elméleti adatok közti különbségek nagyon kicsik. Másrészről, különösen megnyugtató a kiváló egyezés az elektrondiffrakciós és a számított kötésszög-értékek között. Itt az MP2 tér el legjobban a kísérlettől, de ez a különbség is belül marad a kísérleti hibahatáron.

Az elektrondiffrakcióval mért távolságok közül az átlagos Mn–F kötéstávolság jól meghatározott. A két különböző kötéstávolsághoz tartozó bizonytalanság ellenben nagy. Ennek az az oka, hogy igyekeztem nagyon körültekintően eljárni a számításokból származó kötéstávolságok-különbségek

átvételekor. A különbség értékét a mérésből nem lehetett meghatározni, vagyis ugyanolyan jó egyezést lehetett elérni különböző tág, de még ésszerű határok között változtatott és rögzített különbség-paraméterekkel. A nagy bizonytalanság nem arra utal, hogy a különbség nem létezik, hanem abból adódik, hogy a más forrásból származó adatokat megfelelő óvatossággal vettük számításba. A választott bizonytalansági szint lényegesen nagyobb, mint ami a különböző számításokból adódna.

Bár a D_{3h} szimmetriájú forma nem jelent lokális minimumot a potenciálfelületen, az 5A_1 minimumhoz képesti energiája érdekes lehet a MnF_3 rezgéseinek vizsgálatakor. Ezen pont és a globális minimum energiakülönbsége CAS módszerrel számolva 39,5 kJ/mol, a pontosabb CASPT2 módszerrel számolva pedig 25 kJ/mol. Ezek nagy értékek az ekvivalens, 5A_1 minimumokat elválasztó csúcsokhoz képest. A legmegbízhatóbb eredmény az energiagát magasságára a CASPT2-ből származó 6,4 kJ/mol. Szerencsére az SCF (8,7 kJ/mol) és a B3LYP (7,7 kJ/mol) energiák is hasonlóak, valamint a többi DFT és MP2 adat is ebben a tartományban mozog (17. táblázat). Ezen értékekre zéruspont-korrekciót nem végeztünk, ennek nagyságát harmonikus közelítésben 1.0 kJ/mol körül várhatjuk. A potenciálfelület jellegzetes “mexikói kalap” formájú, a három C_{2v} szimmetriájú ekvivalens minimummal.

Az elektrondiffrakciós kísérlet magas hőmérséklete miatt várható, hogy a molekulák számottevő része az átmeneti állapotnak megfelelő gátak feletti rezgési szinteken van. Továbbá igen nagy amplitúdójú rezgésekre kell számítani a globális minimumokat összekötő vonalak mentén. Azt várhatjuk, hogy az 5A_1 – 5B_2 közti ösvény erősen anharmonikus. Ezzel magyarázható, hogy a kísérleti rezgési amplitúdók miért térnek el a számítottaktól. Megpróbáltam átmeneti állapotú molekulákat belevenni az elektrondiffrakciós analízisbe de a finomítás nem volt érzékeny ezek jelenlétére. Ennek oka a F...F távolságok aránylag kis hozzájárulása a teljes elektronszórási intenzitáshoz. Az ilyen magas hőmérsékletű kísérlet esetében a jel/zaj aránya is jóval rosszabb, mint a szokásos alacsonyabb hőmérsékletű felvételeknél. Mindezek miatt elálltunk attól, hogy az elektrondiffrakciós kísérletből a nagy amplitúdójú mozgásokra vonatkozólag is adatokat nyerjünk.

Érdekes kérdés annak vizsgálata, hogyan változik az első sorbeli átmeneti fémek trihalogenidjeinek szerkezete kristályos illetve gázfázisban. A MnF_3 -ot követő

két trifluorid, a CrF_3 és a FeF_3 geometriája mindkét állapotban nagy szimmetriájú. Szabályos, torzulatlan kristályokat alkotnak, a fém–halogén távolság a CrF_3 ⁶¹ esetében 1,732(2) Å, míg a FeF_3 ⁶² esetében 1,763(4) Å. A fém–halogén távolság változása mindkét fázisban összhangban van a fém d pályája betöltöttségének változásával. A sorozatban a legnagyobb kötéstávolság a FeF_3 esetében várható, ahol a vas d-héja éppen félig van betöltve.⁷³

A CrF_3 és FeF_3 között található mangán–trifluoridnál ezzel szemben mindkét fázisban jellegzetes torzult szerkezetet találunk. Kristályai monoklin kristályok, két különböző rövidebb (1,817 ill. 1,912 Å) és egy hosszabb (2,088 Å) Mn–F távolsággal,⁵⁶ vagyis torzult, a D_{4h} -hoz hasonló szerkezettel állunk szemben. A gázfázisban is egyértelmű a torzulás – a szimmetria itt C_{2v} , két hosszabb (1,754(8) Å) és egy rövidebb (1,728(14) Å) távolsággal. Ezek az eltérések a nagy szimmetriájú szerkezettől mindkét fázisban bőven túl vannak a kísérleti hibahatáron, tehát ténylegesen létező jelenséggel állunk szemben.

3.5. Jahn-Teller effektus a komplex gőzben: az arany-trifluorid szerkezetvizsgálata

Az arany tartalmú molekulák szerkezetvizsgálata nehéz, de éppen ezért számos érdekességet rejtő terület a kísérleti és az elméleti kémikus számára. Az elmúlt tíz évben a különböző arany-halogenideket, köztük elsősorban a fluoridokat, széleskörűen vizsgálták ab initio⁷⁴ és sűrűségfüggő⁷⁵ módszerekkel. Bemutatták, hogy mennyire fontos a számítások során a relativisztikus effektusok figyelembevétele.^{74,76}

Az arany-trifluorid és -pentafluorid csak elemi fluor és arany reakciójával állítható elő, a vegyületek nagyon érzékenyek nedvességre, és erős oxidálószerként viselkednek.⁷⁷ Az arany-trifluorid kevésbé illékony, melegítve bomlik, ezért a gázfázisú vizsgálat körülményeinek gondos megválasztása nehéz feladat elé állítja a kísérletezőt. Az elektrondiffrakciós vizsgálatot nehezíti az aranyaknak a fluorhoz képest tapasztalható nagy atomi szórása, a fellépő dinamikus (többszörös) atom-atom szórás, és a rezgések anharmonikus jellege.

Az arany-trifluorid kristályszerkezete is különleges. A négyzetes, sík AuF₄ egységek cisz állású, szimmetrikus μ -fluor hidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz hélix-láncot alkotva.⁷⁸ A vegyület elpárologtatásakor keletkező terméket korábban kísérleti úton nem vizsgálták. Egy nemrég megjelent SCF szintű számításokat publikáló közlemény szerint az arany-trifluorid Jahn-Teller torzult, C_{2v} szimmetriájú molekula.^{74a} Egy jóval korábbi, 1976-os cikkben egyszerű Hückel számítások alapján arra következtetnek, hogy egy rokon Au(III) molekula, az Au(CH₃)₃ alapállapotban nem C_{3h} szimmetriájú, hanem a Jahn-Teller torzulás következtében T-alakú.⁷⁹

A számítások során mutatkozó komoly nehézségek miatt mindenképpen fontos az összehasonlítás kísérleti adatokkal. Kíváncsiak voltunk arra is, hogy a MnF₃ után itt is meg lehet-e figyelni gázfázisban a Jahn-Teller torzulást.

3.5.1. Az elektrondiffrakciós vizsgálat

A vizsgált mintát Thomas M. Klapötke állította elő.^{77,80} A vegyület levegőre és nedvességre nagyon érzékeny, ezért kísérletünkben különös gonddal kellett

kezelni. Első próbálkozásunk sikertelen volt, mivel az anyag melegítés hatására elbomlott. Végül az elpárolgató rendszer minden olyan részét, mely a mintával érintkezésbe kerülhetett, 24 órás, 100 °C-os, 4 atmoszférás fluor gázban történő kezeléssel passziváltuk. A passziválás eredményes volt, a minta a további kísérletek folyamán stabil maradt.

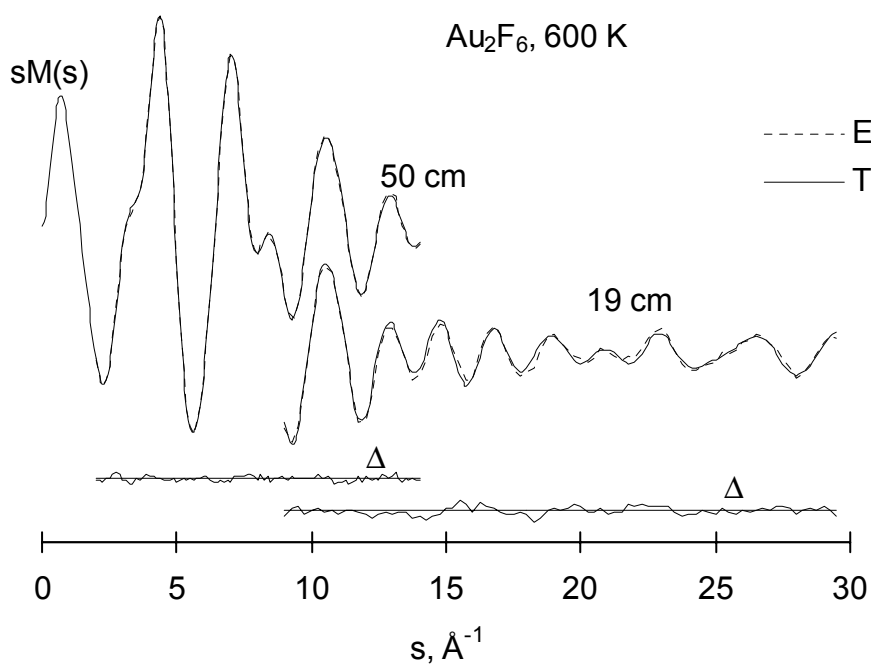
Egy korábbi tömegspektrometriás vizsgálat⁸¹ szerint három különböző arany-trifluorid molekula van gázfázisban. Alacsonyabb hőmérsékleten dimer molekulákat, magasabb hőmérsékleten monomer molekulákat találtak. Alacsony hőmérsékleten ezenkívül kis mennyiségben trimer molekulákat is észleltek, ennek nyomát azonban nem találtuk meg az elektrondiffrakciós szórási képben.

A szokott módszer szerint a monomer és dimer molekulák független szerkezet-meghatározása céljából két kísérletet végeztünk el. Az elsőt 600 K-en, magas hőmérsékletű elpárolgató⁶⁵ segítségével, a másodikat 1094 K-en, kettős elpárolgatóval. Mindkét esetben nikkell fűvókát használtunk. Az 1094 K hőmérsékleten elvégzett kísérletben a gáz állapotba került molekulák a készülék hűtőcsapdáját elérve elbomlottak aranyra és fluorra, illetve a maradék vízzel reagálva hidrogén-fluoridra. A kísérletet követően vékony arany-réteg volt látható a készülék belső falán és még a fotólemezeken is.

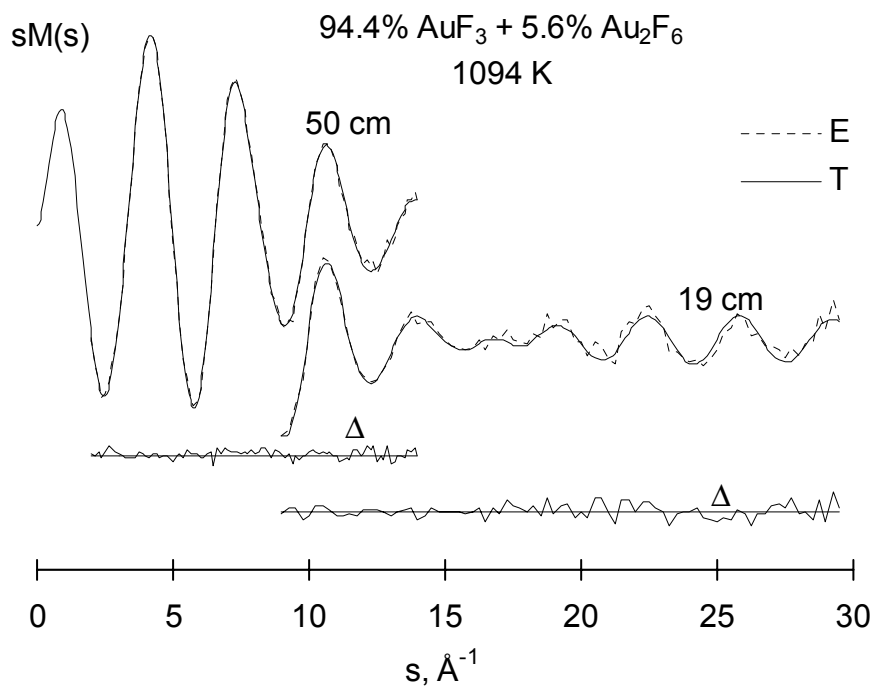
22. táblázat. Kísérleti körülmények

	AuF ₃ + Au ₂ F ₆		Au ₂ F ₆	
Fűvóka hőmérséklete (K)	1094		600	
Gyorsítófeszültség (kV)	60		60	
Fotólemezek távolsága (cm)	50	19	50	19
Fotólemezek száma	4	5	4	4
s-tartomány (Å ⁻¹)	2,00-14,00	9,00-29,50	2,00-14,00	9,00-29,50
Lépésköz (Å ⁻¹)	0,125	0,25	0,125	0,25

Az analízis során megbizonyosodtam arról, hogy a szórási képben semmi sem utal HF vagy F₂ jelenlétére. A kísérleti körülményeket a 22. táblázatban foglaltam össze. A két kísérlethez tartozó kísérleti és elméleti molekuláris intenzitás görbék a 15. és 16. ábrán láthatók.



15. ábra. A kísérleti(E) és elméleti(T) molekuláris intenzitás görbék és különbségük(Δ) 600 K-en



16. ábra. A kísérleti(E) és elméleti(T) molekuláris intenzitás görbék és különbségük(Δ) 1094 K-en

3.5.2. Kvantumkémiai számítások

A számítások egy részét én végeztem el, többségük azonban Axel Schulz munkája. A Jahn-Teller effektus lehetősége miatt először az AuF₃ molekula különböző elektronállapotait és geometriáit kellett megvizsgálni. A single-reference számítások nem tesznek lehetővé megfelelő összehasonlítást a különböző triplett és szingulett állapotok között, ezért CASSCF(4,6) számításokat végeztünk. Három különböző sík állapotot vettünk figyelembe, két C_{2v} (¹A₁) és két D_{3h} szimmetriáját (³E', ¹E'). A két C_{2v} szimmetriájú molekula jelenti az alap és az átmeneti állapotot, melyek között az energiakülönbség 3,6 kcal/mol. A triplett állapot 41,7 kcal/mol-lal magasabban helyezkedik el az alapállapot felett, míg a nyílt héjú szingulett forma energiája további 13,4 kcal/mol-lal magasabb.

Ezeket a számításokat és a továbbiak közül néhányat a Gaussian94¹⁹, az újabbakat pedig a Gaussian98⁸² programcsomaggal végeztük.

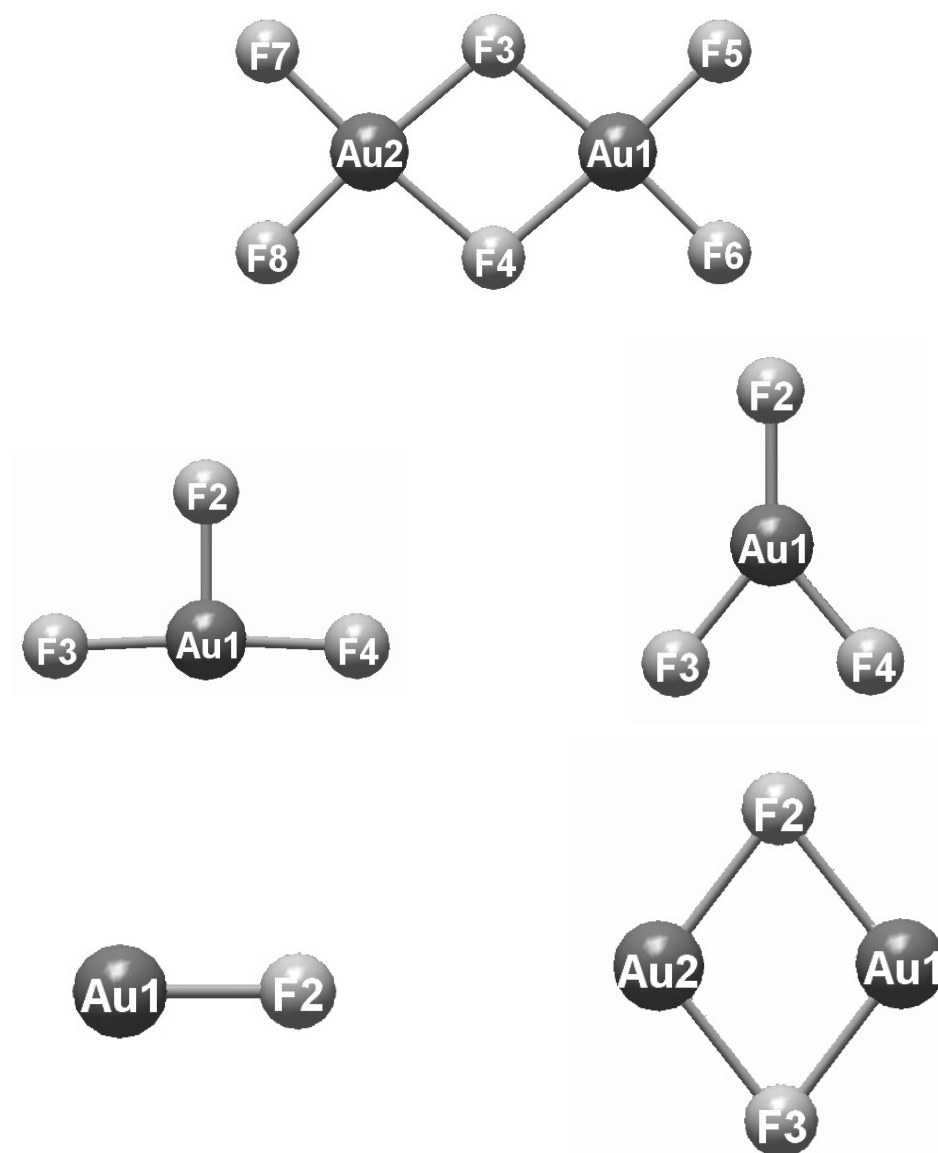
A számítások során kétféle, kismértékben eltérő bázist használtunk az arany esetében. Az első a stuttgarti kutatócsoport által kifejlesztett, 60 elektront magába foglaló WB-MEFIT kvázi-relativisztikus pszeudopotenciál és egy (8s7p6d)/[6s5p3d] (311111,221111,411) vegyértékbázis volt (továbbiakban: 1. bázis).⁸³ Ezen pszeudopotenciál figyelembe veszi a relativisztikus effektusok közül a Darwin és a tömeg-sebesség tagokat, míg a spin-pálya kölcsönhatást nem. A fluorra all-electron bázisokat alkalmaztunk a 6-31G(d)-től a 6-311+G(3df)-ig illetve a Dunning-féle korreláció-konzisztens aug-cc-pVDZ illetve aug-cc-pVTZ⁸⁴ bázisokat. A számítások befejező szakaszában az aranyra egy optimalizált pszeudopotenciált és nagyobb bázist is kipróbáltunk (továbbiakban: 2. bázis).⁸⁵ Itt további d és f polarizációs függvényeket alkalmaztunk (211111111111,41111,211111,11111).

Teljes geometria-optimalizálást végeztünk az alap és átmeneti állapotú AuF₃ molekulára MP2 és B3LYP^{86,87} elméleti szinten. A D_{3h} szerkezetet csak alacsonyabb szinten számítottuk. A potenciálfelület kitüntetett pontjain frekvenciaszámítást is végeztünk B3LYP szinten, az aranyra az 1. bázis, a fluorra pedig a 6-311+G(3d) bázis felhasználásával.

Kiszámoltuk az AuF₃ potenciális energia-felületét is. Az energiaértékeket a F–Au–F szöveget 5 fokként változtatva adtuk meg. Itt az aranyra az 1., a fluorra az aug-cc-pVDZ bázist használtuk. A kapott pontokra zéruspont korrekciót nem

végeztünk, ennek nagysága harmonikus közelítésben igen kicsi, mindössze 0,1-0,2 kcal/mol.

A monomerhez hasonlóan minden szinten kiszámítottuk a dimer aranytrifluorid szerkezetét is. Ugyanígy jártunk el a kísérletben esetleg képződő AuF és Au₂F₂ molekulákkal is. A kapott geometriai adatok és energiaértékek a 23. táblázatban láthatóak. A relatív és a dimerizációs energiákat a 24. táblázatban adtam meg. Az alapállapotú molekulák rezgési frekvenciái a 25. táblázatban szerepelnek. A számolt molekulák és az atomok számozása a 17. ábrán láthatóak.



17.ábra. A számított AuF és AuF₃ monomerek és dimerek

23. táblázat. Az arany-fluorid molekulák geometriai paramétereit és teljes energiáit kvantumkémiai számítások alapján^a

Elméleti szint	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
Au bázis	1. bázis	1. bázis	1. bázis	2. bázis	2. bázis	2. bázis	2. bázis
F bázis	6-311+ G(3df)	aug-cc- PVDZ	aug-cc- PVDZ	6-311+ G(3df)	6-311+ G(3df)	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ
AuF₃, ¹A₁, GS^b							
Au ₁ -F ₂	1,914	1,927	1,905	1,902	1,873	1,890	1,846
Au ₁ -F ₃	1,924	1,934	1,919	1,919	1,903	1,910	1,881
Δ(Au ₁ -F ₃ -Au ₁ -F ₂)	0,010	0,007	0,014	0,017	0,030	0,020	0,035
∠F ₂ -Au ₁ -F ₃	94,6	94,6	94,4	94,3	92,9	94,3	92,8
Teljes energia+435 au	-0,3012	-0,1999	-0,3154	-0,4449	-0,5184	-0,4602	-0,5653
AuF₃, ¹A₁, TS^c							
Au ₁ -F ₂	1,930	1,930	1,925	1,926	1,903	1,915	1,880
Au ₁ -F ₃	1,913	1,914	1,907	1,904	1,886	1,895	1,861
∠F ₂ -Au ₁ -F ₃	139,4	139,4	139,4	139,1	140,3	139,3	140,2
Teljes energia+435 au	-0,2927	-0,2245	-0,3069	-0,4339	-0,5058	-0,4500	-0,5532
AuF₃, ³E', D_{3h}							
Au-F	1,957	1,957	–	–	–	–	–
Teljes energia+435 au	-0,2820	-0,2139	–	–	–	–	–
Au₂F₆, D_{2h}^d							
Au-F _t	1,901	1,912	1,895	1,893	1,873	1,882	1,850
Au-F _b	2,061	2,081	2,059	2,057	2,030	2,052	2,016
Δ(Au-F _b -Au-F _t)	0,160	0,169	0,164	0,164	0,157	0,169	0,166
Au...Au	3,191	3,237	3,186	3,183	3,075	3,168	3,073
∠F _t -Au-F _t	89,9	89,5	89,7	89,7	89,4	89,7	89,1
∠F _b -Au-F _b	78,5	77,9	78,6	78,6	81,5	78,9	80,7
Teljes energia+870.0 au	-0,7044	-0,5074	-0,7317	-0,9948	0,8359	-1,0233	0,7491
AuF							
Au-F	1,979	1,976	1,973	1,977	1,944	1,965	1,911
Teljes energia+235 au	-0,6177	-0,5835	-0,6221	-0,7628	-0,1398	-0,7675	-0,1545
Au₂F₂							
Au-F	2,258	2,260	2,261	2,261	2,215	2,264	2,215
Au...Au	2,876	2,890	2,856	2,851	2,711	2,834	2,709
∠F-Au-F	100,9	100,5	101,7	101,8	104,5	102,4	104,6
Teljes energia+471 au	-0,2583	-0,1951	-0,2650	-0,5492	-0,3273	-,5559	-0,3523

^a Az atomok számozása a 17. ábrán látható. A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban.

^b Alapállapot.

^c Átmeneti állapot.

^d Az Au-F_t és Au-F_b a dimer terminális és hidas (bridging) kötéseit jelöli.

24. táblázat. Relatív és dimerizációs energiák (kcal/mol)

Elméleti szint	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
Au bázis	1. bázis	1. bázis	1. bázis	2. bázis	2. bázis	2. bázis	2. bázis
F bázis	6-311+ G(3df)	aug-cc- PVDZ	aug-cc- pVTZ	6-311+ G(3df)	6-311+ G(3df)	aug-cc- pVTZ	aug-cc- pVTZ
AuF ₃ , TS-GS							
ΔE , 0 K	5,4	5,2	5,4	6,9	7,9	6,29	7,57
Δ_{RH} , 298 K	4,8	4,6	4,8	6,3	7,3	5,69	6,97
2AuF \rightarrow Au ₂ F ₂							
ΔE , 0 K	-14,4	-17,6	-13,0	-14,8	-29,9	-13,15	-27,23
Δ_{RH} , 298 K	-14,1	-18,1	-13,5	-14,5	-29,6	-13,65	-27,73
2AuF ₃ \rightarrow Au ₂ F ₆							
ΔE , 0 K	-64,0	-67,6	-63,3	-65,9	-79,9	-64,52	-77,52
Δ_{RH} , 298 K	-62,5	-67,3	-63,0	-64,4	-78,4	-63,02	-76,06

25. táblázat. Az alapállapotú AuF₃, Au₂F₆, AuF és Au₂F₂ molekulák rezgési frekvenciái(cm⁻¹) és infravörös intenzitásai(km/mol) B3LYP szinten ^a

AuF ₃	Au ₂ F ₆	AuF	Au ₂ F ₂
<i>B</i> ₂ 131 (2)	<i>B</i> _{3u} 72 (3)	σ 513 (41)	<i>B</i> _{3g} 39 (0)
<i>B</i> ₁ 191 (13)	<i>A</i> _g 121 (0)		<i>A</i> _g 55 (0)
<i>A</i> ₁ 206 (10)	<i>B</i> _{2u} 125 (1)		<i>B</i> _{3u} 62 (17)
<i>A</i> ₁ 593 (18)	<i>A</i> _u 129 (0)		<i>B</i> _{1u} 222 (118)
<i>A</i> ₁ 604 (0)	<i>B</i> _{3g} 172 (0)		<i>B</i> _{2u} 292 (71)
<i>B</i> ₂ 640 (140)	<i>B</i> _{2g} 172 (0)		<i>A</i> _g 347 (0)
	<i>B</i> _{1g} 200 (0)		
	<i>B</i> _{1u} 217 (2)		
	<i>A</i> _g 230 (0)		
	<i>B</i> _{3u} 230 (16)		
	<i>B</i> _{3g} 416 (0)		
	<i>B</i> _{2u} 471 (14)		
	<i>B</i> _{1u} 471 (250)		
	<i>A</i> _g 486 (0)		
	<i>B</i> _{3g} 626 (0)		
	<i>B</i> _{2u} 636 (93)		
	<i>B</i> _{1u} 636.1 (127)		
	<i>A</i> _g 644.1 (0)		

^a Az alkalmazott bázisok: F 6-311+G(3d), Au 1. bázis. A zéruspont energiák: (kcal/mol) AuF₃: 3.381, Au₂F₆: 8.654, AuF: 0.733; Au₂F₂: 1.453.

3.5.3. Normálkoordináta analízis

Az AuF₃ és az Au₂F₆ molekulák normálkoordináta analízisét a számított erőterek alapján végeztem el. Kétféle programot használtam. Az ASYM20²² rektilineáris, a SHRINK⁸⁸ kurvilineáris elmozdulásokkal dolgozik. A 26. táblázatban bemutatom az így számított, és a kísérlet során kapott átlagos rezgési amplitúdókat. A két megközelítés ugyanazokat az amplitúdókat adja, továbbá megfigyelhető, hogy ezek a hibahatáron belül megegyeznek a kísérleti eredményekkel is.

26. táblázat. Az Au₂F₆ és az AuF₃ közepes négyzetes rezgési amplitúdóinak(Å) különböző normálkoordináta analízisekből számolt és kísérleti értékei

Au ₂ F ₆	600 K			1094 K			AuF ₃	1094 K		
	<i>l</i> _{ASYM}	<i>l</i> _{SH}	<i>l</i> _{exp}	<i>l</i> _{ASYM}	<i>l</i> _{SH}	<i>l</i> _{exp}		<i>l</i> _{ASYM}	<i>l</i> _{SH}	<i>l</i> _{exp}
Au ₁ -F ₅	0,049	0,050	0,049(4)	0,063	0,063	0,059(6) ^a	Au ₁ -F ₂	0,067	0,067	0,063(6) ^b
Au ₁ -F ₃	0,069	0,069	0,067(4)	0,090	0,090	0,086(6) ^a	Au ₁ -F ₃	0,064	0,066	0,060(6) ^b
Au ₁ ...Au ₂	0,084	0,085	0,095(3)	0,113	0,116	0,111(38)	F ₂ ...F ₃	0,250	0,262	0,242(61)
Au ₁ ...F ₇	0,128	0,127	0,140(7)	0,172	0,173	0,197(118)	F ₃ ...F ₄	0,105	0,092	0,105 ^c
F ₃ ...F ₄	0,097	0,100	0,097 ^c	0,127	0,132	0,127 ^c				
F ₃ ...F ₅	0,152	0,150	0,171(23)	0,203	0,201	0,203				
F ₅ ...F ₆	0,140	0,141	0,159(23)	0,186	0,189	0,186				
F ₃ ...F ₆	0,083	0,083	0,086(9)	0,108	0,109	0,108				
F ₅ ...F ₇	0,215	0,212	0,296(111)	0,289	0,292	0,289				
F ₇ ...F ₈	0,136	0,133	0,177(57)	0,181	0,186	0,181				

^a A monomer Au-F kötéstávolságok amplitúdóival együtt finomítva.

^b A dimer Au-F kötéstávolság amplitúdóival együtt finomítva.

^c Normálkoordináta analízisből vett érték.

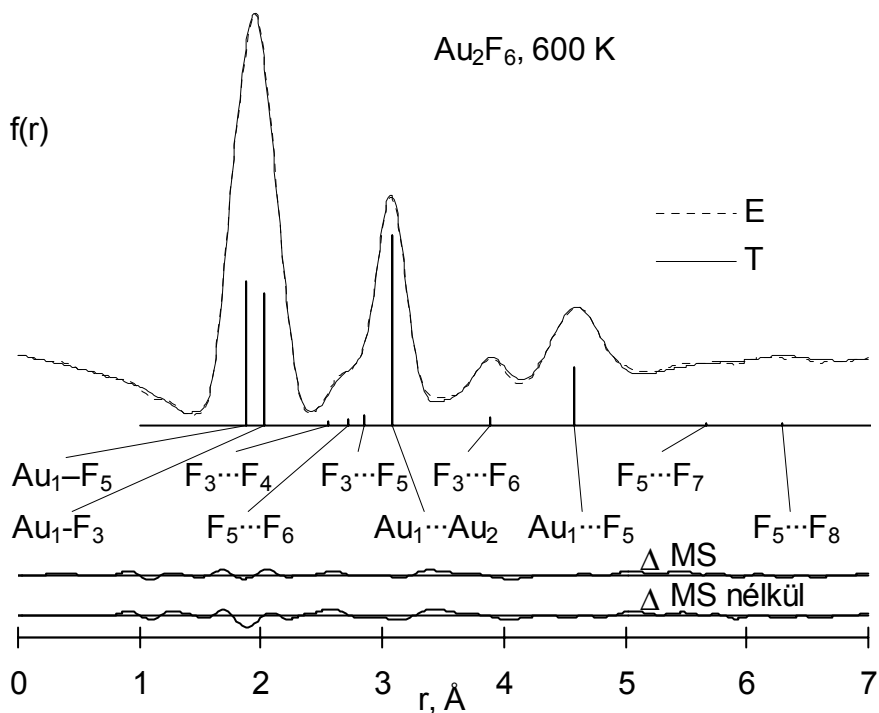
3.5.4. Elektrodiffrakciós vizsgálat – az alacsonyabb hőmérsékletű kísérlet

Először a 600 K-en végzett kísérletet értékeltem ki. Az elektronszórás ezen a hőmérsékleten kizárólag dimer arany-trifluorid molekuláktól származik. Más molekulák (monomer, trimer valamint fluor és hidrogén-fluorid) jelenlétét ki lehetett zárni.

A hajlékony rendszerek leírására a modern elektrodiffrakciós szerkezetvizsgálatban a statikus, a dinamikus vagy az r_α szerkezeten alapuló analízis ad módon. Általában, de kivált a magas hőmérsékletű fém-halogenidek esetében a harmonikus rezgési korrekciók létjogosultsága megkérdőjelezhető. Mindezek ellenére kipróbáltam a rektilineáris és a kurvilineáris rezgési korrekciókat, de az így kapott

modellek egyezése a kísérlettel mindkét esetben rosszabb volt, mint a hagyományos módszerek alkalmazásakor. A finomítások ráadásul instabilissá váltak, így ezeket a módszereket elvettem. Anharmonikus rezgési analízisre vagy az anharmonikus paraméterek kvantumkémiailag való kiszámolására ezen molekulák esetében nincs lehetőség. A leghagyományosabb, statikus elektrondiffrakciós analízisben természetesen számolni kell a shrinkage effektussal, mely hátráltatja az egyensúlyi geometria meghatározását. Jelen esetben a dimerre alacsonyabb, C_{2v} szimmetriájú modellt használtunk, hogy leírassuk az átlagos szerkezet szimmetria csökkenését.

Számításba vettük a dinamikus intramolekuláris szórás hatását is. Erre a jelenségre, melyet intramolekuláris többszörös szóródásnak is neveznek, olyan esetekben kell felkészülni, amikor a vizsgált molekulák nehéz atomot tartalmaznak és a molekulán belüli kötésszögek 90° körüliek. Éppen ilyen az Au_2F_6 is. Amint azt a radiális eloszlásgörbén látható különbség görbék mutatják (18. ábra) –az első a többszörös szórás figyelembevételével készült, a második nélküle–, a jelenséget ebben az esetben nem lehet elhanyagolni. A dinamikus szórás hozzájárulását a kísérleti teljes intenzitáshoz a MUSCAT⁸⁹ programmal számoltam ki. A program a Glauber elmélet⁹⁰ módosított változata⁹¹ alapján készült.



18. ábra. A 600 K-en végzett kísérlet kísérleti(E) és elméleti radiális eloszlás görbéi. A két különbséggörbe a többszörös szórás figyelemvételével (ΔMS) korrigált illetve korrigálatlan adatokra vonatkozik

A finomítások során független paraméterek voltak a kötésszögek, a két kötéstávolság átlaga és különbsége, valamint a rezgési átlagszerkezetben a gyűrű hajlítási szöge. A kapott szerkezeti paraméterek a 27. táblázatban láthatók.

27. táblázat. Az Au₂F₆ elektrondiffrakciós szerkezeti paramétere^a

	600 K	1094 K
$r_g(\text{Au-F})_t^b$	1,876±0,006	1,885±0,011
$l(\text{Au-F})_t$	0,049±0,004	0,059±0,006 ^c
$\kappa(\text{Au-F})_t$	1,0·10 ⁻⁵ ±7,6·10 ^{-6d}	2,3·10 ⁻⁵ ±2,2·10 ^{-5e}
$r_g(\text{Au-F})_b^f$	2,033±0,007	2,055±0,014
$l(\text{Au-F})_t$	0,067±0,004	0,086±0,006
$\kappa(\text{Au-F})_t$	2,4·10 ⁻⁵ ±1,3·10 ⁻⁵	8,1·10 ⁻⁵ ±2,2·10 ⁻⁵
$\Delta[(\text{Au-F})_b-(\text{Au-F})_t]$	0,157±0,002	0,169 ^g
$r_g(\text{Au}_1\cdots\text{Au}_2)$	3,082±0,006	3,113±0,021
$l(\text{Au}_1\cdots\text{Au}_2)$	0,095±0,003	0,111±0,038
$\angle_{\alpha}F_t\text{-Au-F}_t$	91,3±1,0	91,3
$\angle_{\alpha}F_t\text{-Au-F}_t$	92,1±1,0	
$\angle_{\alpha}F_b\text{-Au-F}_b$	79,9±1,6	79,9
$\angle_{\alpha}F_b\text{-Au-F}_b$	80,4±1,6	
\angle_a^h	17,4±9,0	17,4 ⁱ
dimer (%)	100	5,6±4,0

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben. A megadott becslt, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt paraméter-rögzítésekből adódnak.

^b Terminális Au-F kötéstávolság.

^c A másik dimer és a két monomer Au-F kötéssel csatolva finomodott.

^d Az aszimmetria paraméterek finomításával kapcsolatban l. a szöveget.

^e A másik dimer és a két monomer Au-F kötés aszimmetria paraméterével csatolva finomodott.

^f Hidas Au-F kötés.

^g A két dimer és két monomer kötéstávolság közti különbségeket a B3LYP/Au:2. bázis; F:aug-cc-pVTZ számításból vettem.

^h A gyűrű hajlítási szöge.

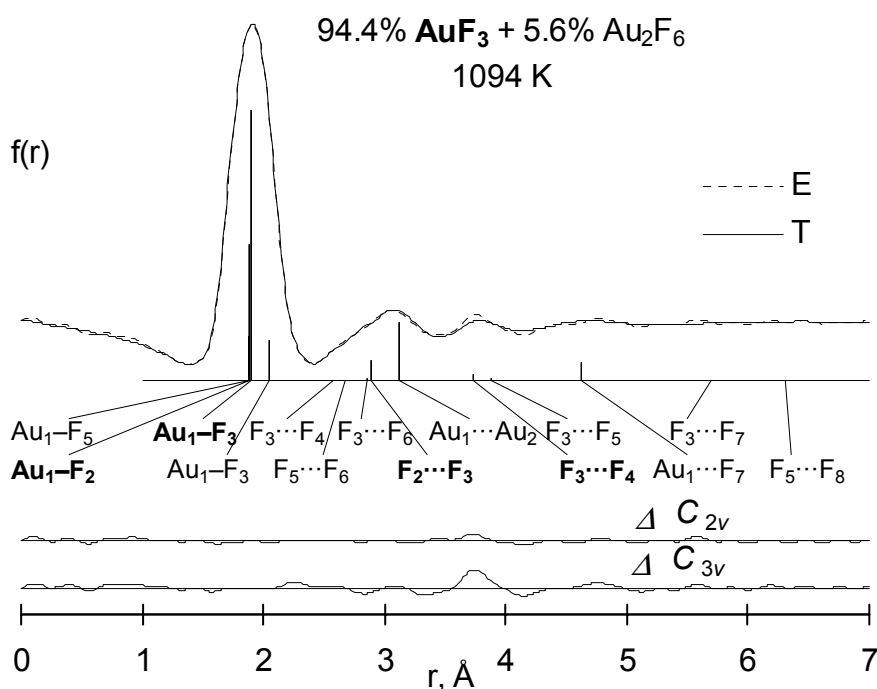
ⁱ Becslés az alacsonyabb hőmérsékletű kísérlet alapján.

A két Au-F kötés aszimmetria-paraméterét nem lehetett együtt finomítani a kötéstávolságok különbségével, ezért számos próba finomítást végeztem különböző finomítási sémákkal, és tág határok között változtatott kiindulási paraméterekkel. Alaposan megvizsgáltam, hogy a különböző rögzítések miként hatnak a meghatározott paraméterekre, és ezeket a hatásokat a hibaszámításkor összegeztem.

Az elektrondiffrakciós vizsgálat eredménye szerint a dimer sík, halogén-hidas szerkezetű molekula, mely a kísérlet körülményei között a shrinkage effektus következtében hajlítottnak látszik.

3.5.5. Elektrondiffrakciós vizsgálat – a magasabb hőmérsékletű kísérlet

A második kísérletet a monomer AuF_3 szerkezetének meghatározása céljából végeztük el. A kísérleti körülmények legkövetkező megválasztása ellenére a gőz mintegy 6 % dimer molekulát tartalmazott. Ez még számottevő mennyiségű, zavaró “szennyeződésnek” minősül, tekintetbe véve az $\text{Au}\cdots\text{Au}$ szórás erősségét. Mindez a 19. ábrán látható radiális eloszlási görbén is megfigyelhető. A számításba jövő egyéb molekulák (F_2 , AuF , Au_2F_2) jelenlétét ki tudtam zárni.



19. ábra. A magas hőmérsékletű felvétel kísérleti(E) és elméleti(T) radiális eloszlás görbéi. Az ábrán a végső, C_{2v} és a C_{3v} modellhez tartozó különbség görbéket is feltüntettem. A kövér betűvel szedett kötéstávolságok a monomerhez tartoznak.

A kísérleti adatok feldolgozásakor a rendszer bonyolultsága miatt csak a hagyományos, “statikus” módszer jöhetett számításba. További megszorításokat is kellett tenni. A dimer nemkötő távolságokhoz tartozó amplitúdóit a normálkoordináta analízisből vettem át. Feltételeztem, hogy a dimer kötesszögei megegyeznek az alacsonyabb hőmérsékletű kísérletben mértekkel. Mivel a kötesszögek a kötéstávolságok arányaiból adódnak, ez a feltételezés jogosnak tűnik. A rendszerben

két molekula és négy különböző Au–F kötéstávolság van, kettő a feltehetően Jahn-Teller torzult monomerben, kettő a dimerben. A kötések hosszára vonatkozó kiindulási becslések az elméleti számításokon alapultak.

A megfelelő kötéstávolság-különbségek átvételekor a választás az aranyon a 2. bázist, a fluoron az aug-cc-pVTZ bázist használó B3LYP számításra esett, az itt kapott, legjobbnak tűnő szerkezeti paraméterek alapján. A két dimer kötéstávolság közti különbség itt 0,169 Å volt, szemben a 600 K-en kapott valamivel rövidebb, 0,157(2) Å-ös értékkel. Ésszerű meggondolás azonban, hogy magasabb hőmérsékleten, ahol az anharmonikus rezgéseket figyelembe véve a kötéstávolságok növekednek, és a dimer molekulák nagyobbik része monomerizálódik, a lazább gyűrűkötések intenzívebb megnyúlása várható. Kipróbáltam, hogy milyen hatással van a paraméterekre, ha a kötéstávolság-különbségeket más számításokból veszem és ezeket a változásokat a hibaszámítás során összegeztem.

A finomítások elvégzésekor fontos volt a négy kötés aszimmetria paraméterének meghatározása. Először kiszámoltam a két dimer kötés Morse paraméterét (a) a következő összefüggésből^{92,93} $a=6\kappa l_i^{-4}(3-2l_0^4 l_i^{-4})^{-1}$, ahol κ az aszimmetria-paraméter, l_i az átlagos négyzetes rezgési amplitúdó a kísérlet hőmérsékletén, l_0 pedig az átlagos négyzetes rezgési amplitúdó a 0 K-en. A két a érték és a magas hőmérsékletű kísérletre számolt rezgési amplitúdók alapján a fenti képlettel kiszámoltam a két dimer kötés κ paraméterének kezdő értékét. A monomer két különböző távolságát illetően feltételeztem, hogy ezek Morse paramétere megegyezik a dimer terminális kötés Morse paraméterével. Ezekkel a feltételezésekkel, és újra felhasználva a számított párhuzamos rezgési amplitúdókat, kiszámoltam a monomer kötések κ paraméterének kiindulási értékeit. Végül az így kapott négy paramétert egyszerre finomítottam. Figyelembe véve a végleges értékekben rejlő számos bizonytalanságot, és azt, hogy a hasonló rendszerekben milyen nagy jelentősége van az aszimmetria-paraméternek, az utóbbiakat máshogy, másféle közelítésekkel is meghatároztam, de a szerkezeti paraméterek ezen finomítások közben sem változtak számottevően. Természetesen a kis változásokat is figyelembe vettem a teljes kísérleti hiba megadásánál.

A vizsgálat legfontosabb kérdése a monomer AuF₃ molekula szerkezetének meghatározása volt. Kipróbáltam a D_{3h} (a shrinkage effektus miatt C_{3v}) és a Jahn-Teller torzult C_{2v} szimmetriájú modelleket is. Az 19. ábrán a kísérleti és elméleti

radiális eloszlás görbék azt mutatják, hogy a magasabb szimmetriájú szerkezet kizárható, és a monomer C_{2v} szimmetriájú. A monomer geometriai paraméterei a 28. táblázatban láthatók.

28. táblázat. Az AuF₃ elektrondiffrakciós szerkezeti paraméterei^a

Paraméter	r, \angle	l	κ
$r_g(\text{Au}_1\text{-F}_2)$	1,893±0,012	0,063±0,006 ^b	$3,3 \cdot 10^{-5} \pm 2,2 \cdot 10^{-5c}$
$\Delta[(\text{Au}_1\text{-F}_3)\text{-(Au}_1\text{-F}_2)]^d$	0,020		
$\Delta[(\text{Au}_1\text{-F}_3)\text{-(Au-F)}_t]^d, e$	0,027		
$r_g(\text{Au}_1\text{-F}_3)$	1,913±0,008	0,060±0,006 ^b	$2,5 \cdot 10^{-5} \pm 2,2 \cdot 10^{-5c}$
$r_g(\text{F}_2 \cdots \text{F}_3)$	2,950±0,057	0,242±0,061	
$r_g(\text{F}_3 \cdots \text{F}_4)$	3,748±0,029	0,105 ^f	
$\angle_a \text{F}_2\text{-Au}_1\text{-F}_3$	100,1±1,9		
$\angle_a \text{F}_2\text{-Au}_1\text{-F}_3$	102,5±1,9		
$\angle_a \text{F}_3\text{-Au}_1\text{-F}_4$	157,0±4,1		
$\angle_a \text{F}_3\text{-Au}_1\text{-F}_4$	160,4±4,1		
Monomer (%)	94,4±4,0		

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban, a κ aszimmetria paraméter Å³-ben. A megadott becslt, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt paraméter-rögzítésekből adódnak.

^b A dimer kötések amplitúdóival csatolva finomodott.

^c A dimer kötések aszimmetria paramétereivel csatolva finomodott.

^d A különbségeket a B3LYP/Au:2. bázis; F:aug-cc-pVTZ számításból vettem.

^e Au-Ft a dimer terminális kötése.

^f Normálkoordináta analízisből átvett adat.

A dimer paramétereit a magas hőmérsékletű kísérlet körülményei között a 27. táblázatban adtam meg. A finomítások során használt számos közelítés hatását a teljes hibákban összegeztem. A hibák első pillantásra túl kicsinek tűnnek a dimer mindössze 6%-os jelenlétének fényében. Ha azonban figyelembe vesszük az Au \cdots Au távolság jókora relatív szórását és a teljes molekuláris szóráshoz való hozzájárulását, nem meglepő a közölt adatok pontossága.

3.5.6. Az eredmények értékelése

A d^8 elektronkonfigurációjú átmeneti fém halogenidek, pl. a Ni(II), Pd(II), Pt(II) és Au(III) sík, négyzetes szerkezetűek.⁹⁴ Kvantumkémiai számításainkat elvégezve, a korábbi eredményekkel^{74a} összhangban megállapítottuk, hogy az arany-trifluorid dimer sík, halogénhidas molekulákat alkot. Az elektrondiffrakciós eredmények is alátámasztják ezt, ha figyelembe vesszük, hogy a kísérlet során átlagos szerkezetet mérünk. A dimer molekulákban lévő AuF_3 egységek szerkezete csaknem megegyezik a kristályrácsban található hasonló elemekkel.⁷⁸ A terminális Au–F kötéshossz ugyanakkora: a kristályban [1,876(2) Å] és 600 K-en gázfázisban [1,876(6) Å]. A gyűrűs Au–F kötések esetében a kristályban valamivel rövidebb, 1,998(2) Å, a kötéshossz, mint a gázban, ahol 2,033(7) Å-t mértünk. Ez a szerkezet eltér a fém-halogenid dimerek esetében megszokottól, ahol a fém atom körül az elrendezés tetraéderes.

A dimer szerkezetét két különböző hőmérsékleten, majdnem 500 fokok különbséggel is meghatároztam, így megfigyelhettem, hogy a hőmérséklet változása milyen hatással van a kötéshosszokra. A terminális kötéshossz 0,01 Å-mel, a gyűrűs kötéshossz 0,02 Å-mel nő a hőmérséklet ilyen emelkedésével. Értékes szerkezeti információkat gyűjtöttem a dimerről 1094 K-en is, annak ellenére, hogy a kísérleti gőzelegy itt csak 6 % dimert tartalmazott. Ez az arany kiemelkedően nagy szórási képességének a következménye.

A számított és a kísérleti geometria összehasonlításának csak akkor van értelme, ha az átlagos kísérleti szerkezeten a megfelelő rezgési korrekciókat elvégezzük. A Morse-féle anharmonikus korrekciók segítségével hozzávetőlegesen megbecsülhetők a kísérleti egyensúlyi kötéshosszak, de mivel jelen esetben az aszimmetria paraméter meghatározása meglehetősen bizonytalan volt, ettől eltekintettem. A hasonló rendszereket és a hőmérsékletet alapul véve feltételezhető, hogy a korrekció értéke 0,1-0,2 Å lehet.

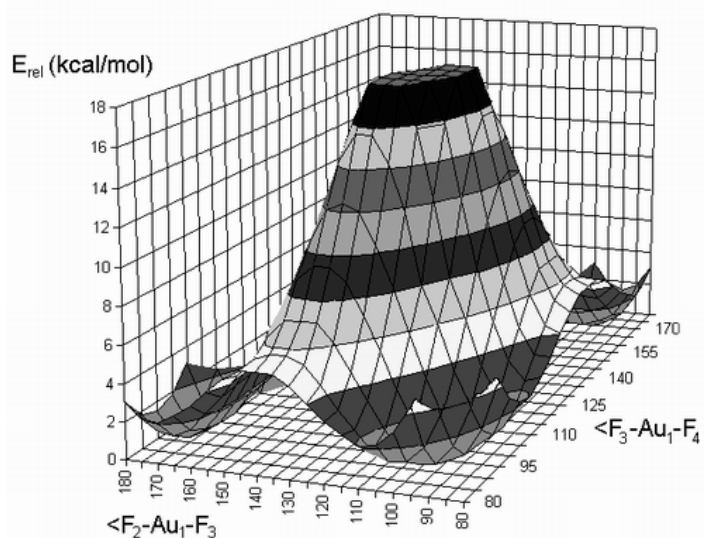
A különböző bázisokat és elméleti számítási szinteket összehasonlítva, a következőket tapasztaltam. Az arany esetében a 2. bázis csak kis mértékben javította a paramétereket. Sokkal látványosabb volt a fluoron a Dunning-féle tripla-zéta bázis használatakor tapasztalt javulás, a 6-311+G(3df) bázis használatakor tapasztalható képest. Az MP2 számítások minden bázison rövidebb kötéshosszakat adtak, mint a B3LYP számítások. Az MP2 az aug-cc-pVTZ fluor bázissal kissé alábecsüli, míg a

B3LYP/aug-cc-pVTZ és az MP2/6-311+G(3df) kombináció kissé túlbecsüli a kötéshosszakat. Az összes többi számítás esetén a kötéshosszak túl nagyok.

A kötősszögek aránylag kevésbé érzékenyek a számítások szintjére. A kísérleti és számított értékek elég jól egyeznek a dimer és valamivel kevésbé a monomer esetében. Utóbbit részben a shrinkage effektus okozza. A monomer kötősszögek meghatározását nehezíti a $F\cdots F$ távolságok meglehetősen kis súlya a teljes elektrondiffrakciós szórás intenzitásban.

Az AuF_3 és AuF molekulák dimerjeinek négytagú gyűrűi jellegzetes különbségeket mutatnak. Az $Au-F_b$ gyűrűs kötéshossz $0,2 \text{ \AA}$ -mel nagyobb az Au_2F_2 -ben, mint az Au_2F_6 -ban, a $F-Au-F$ kötősszög pedig több mint 20° -kal nagyobb az Au_2F_2 esetében. Ebből következik, hogy a monohalogenid dimerjében az $Au\cdots Au$ távolság igen rövid, a számítás szintjétől függően $2,71-2,88 \text{ \AA}$. A jelenséget gyakran aurofil effektusnak⁹⁵ nevezik és részben korrelációs, részben relativisztikus hatások okozzák. A relativisztikus jelenségek nagy jelentőségűek az arany kémiájában, hatásuk a monofluorid esetében nagyobb, mint a trifluoridében. A számításokban az AuF_3 két $Au-F$ kötése körülbelül $0,05 \text{ \AA}$ -mel lesz rövidebb a relativisztikus effektusok figyelembevételével, a hasonló változás az AuF esetén $0,16 \text{ \AA}$. Ezt az elektronkonfigurációk különbsége okozza. Az AuF vegyértékhéja csak $6s$ pályákat tartalmaz, melyek a relativisztikus hatások miatt jelentős kontrakciót mutatnak. Az $Au(III)$ molekulákban az $5d$ pályák is részt vesznek a vegyértékhéj kialakításában és ezek relativisztikus expanziója részben kompenzálja a $6s$ kontrakciót.

Az AuF_3 molekula formája T-alakú, mivel az elsőrendű Jahn-Teller torzulás miatt a D_{3h} trigonális planáris szerkezet alacsonyabb szimmetriájú, C_{2v} elrendeződéssé alakul. A torzulást a számítások és az elektrondiffrakciós kísérlet egybehangzóan és egyértelműen igazolják.



20. ábra. Az AuF_3 “mexikói kalap” energiafelülete B3LYP szinten számolva (Au: 1. bázis, F: aug-cc-pVDZ)

állapot látszik. A torzítatlan, D_{3h} szimmetriájú szerkezetnek a felület középső pontja felel meg. Ezen a ponton két negatív frekvenciát találtunk, az állapot energiája pedig jóval nagyobb.

Az AuF_3 potenciális energiafelülete is tipikus “mexikói kalap” formájú (20. ábra). A felületen három ekvivalens, C_{2v} szimmetriájú minimum található. Ezen pontok között a kalap karimája mentén három, egy-egy negatív frekvenciával jellemezhető átmeneti

3.6. Mi marad a bomlás után? Az arany-triklorid elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálata

Az arany-triklorid vizsgálatába az arany-trifluorid szerkezetének sikeres meghatározása után kezdtünk. Mivel a monomerre korábbi számítások Jahn-Teller torzult alapállapotot jósoltak^{79,74a}, az eredeti cél ezen molekula szerkezetének kísérleti meghatározása volt.

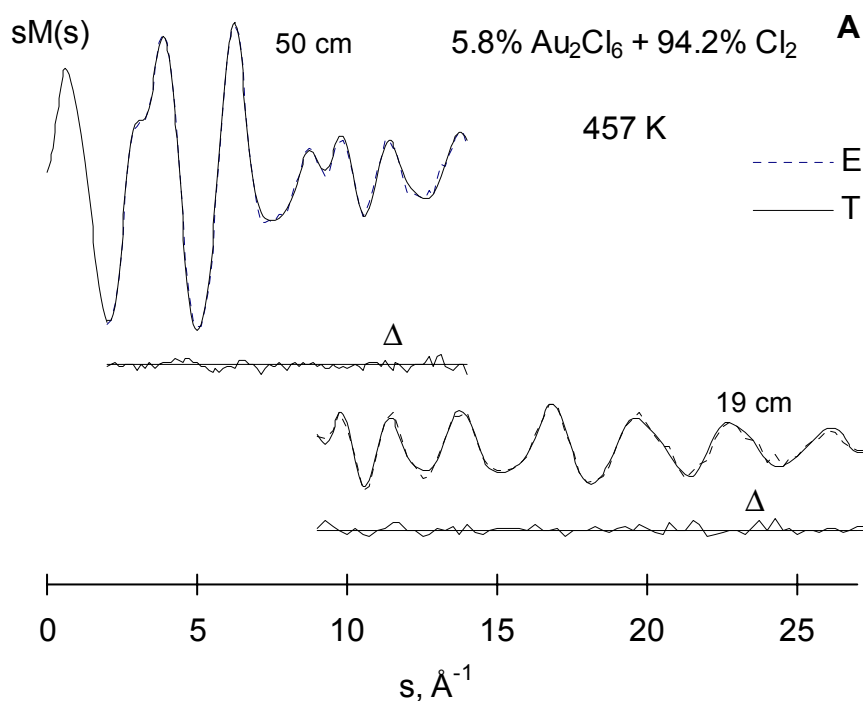
3.6.1. A kísérlet leírása

A Sigma-Aldrich-től származó, 99,99%-os tisztaságú arany-triklorid mintáról EG-100A készülékünkkel⁶⁵, nikkelfűvóka felhasználásával készítettünk felvételeket. Annak érdekében, hogy az anyagot megóvjuk a bomlástól, a kísérletet megelőzően a fűvókát 36 órán át 100 °C-on, 8 atmoszféra nyomáson klórgázzal passziváltuk. Első, 490 K-en végzett felvételeink időben változó szórasi képet mutattak, aminek oka a minta folyamatos hőbomlása lehetett. Valamivel alacsonyabb hőmérsékletet (kb. 460 K) választva, bár a kisebb nyomás miatt az expozíciós időt növelni kellett, a szórás stabilnak bizonyult. Minden elővigyázatosságunk ellenére, a kísérlet végén a fűvókában maradékot, a hűtőben pedig lecsapódott anyagot találtunk; mint később kiderült ez tiszta arany volt. Úgy tűnt tehát, hogy a minta elemeire való bomlása már fűtéskezdetkor megkezdődött. Ez később egyértelműen igazolódott, amikor kiderült, hogy a gőz igen kevés, mindössze 6 mol% arany-triklorid dimert tartalmazott 94 % klórgáz jelenléte mellett. Más molekulák, mint a HCl, AuCl, Au₂Cl₂ és AuCl₃ megjelenését az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat során nem lehetett kimutatni. A kísérleti körülményeket az 29. táblázat foglalja össze.

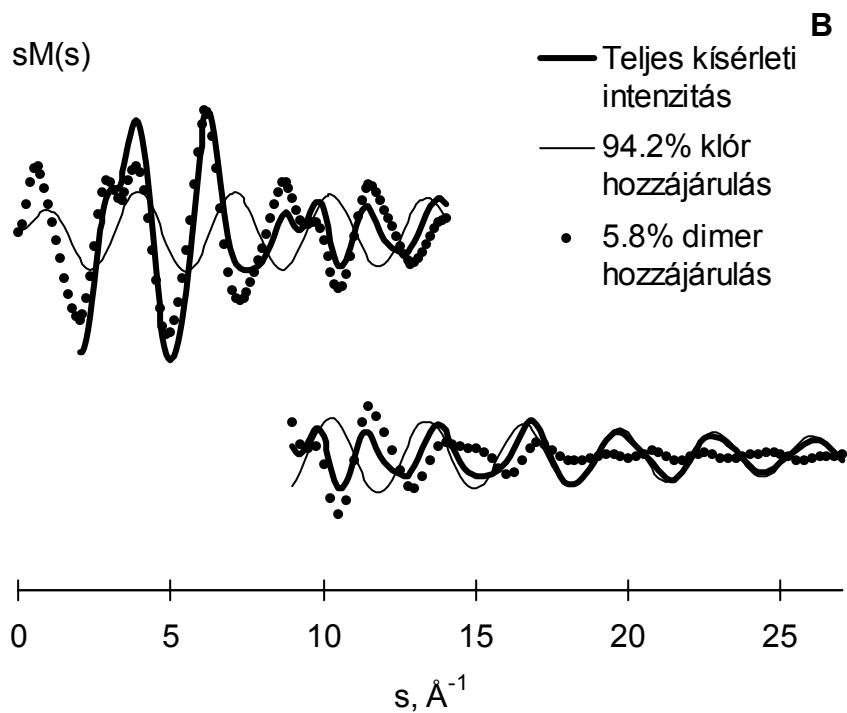
29. táblázat. A kísérleti körülmények összefoglalása

Fűvóka hőmérséklete (K)	457	
Gyorsítófeszültség (kV)	60	
Fotólemez távolság (cm)	50	19
A felhasznált fotólemezek száma	5	6
s-tartomány (Å ⁻¹)	2,00-14,00	9,00-26,75
Lépésköz (Å ⁻¹)	0,125	0,25

Ha a kísérleti gőz csak 6 mol% vizsgálandó anyagot tartalmaz, az általában nem elegendő a megbízható elektrondiffrakciós szerkezet-meghatározáshoz. Mégis, a dolgozatomban bemutatott komplex gőzösszetételű rendszerek között egyértelműen ezt a vizsgálatot tekinthetjük a legegyszerűbbnek. A látszólagos ellentmondást könnyen feloldhatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy az atomok elektronszórási intenzitása egyenesen arányos a rendszámukkal. Az arany-klorid dimerben lévő Au...Au és az Au...Cl távolságok miatt tehát a dimer relatív szórási intenzitása jóval nagyobb, mint a klórmolekuláé, s ez lehetővé teszi, hogy aránylag pontosan megadjuk a fém-halogenid szerkezetét. Az 21.A ábra mutatja a kísérleti és elméleti molekuláris intenzitásokat. A külön kiszámolt 6 % dimer és 94 % klór hozzájárulás a 21.B ábrán látható. Teljesen egyértelmű, hogy a kis szórásszögek tartományában az arany-triklorid dimer hozzájárulása a meghatározó. Ennek intenzitása később gyorsan csökken és magasabb s értékeknél a klór szórása marad csak meg.

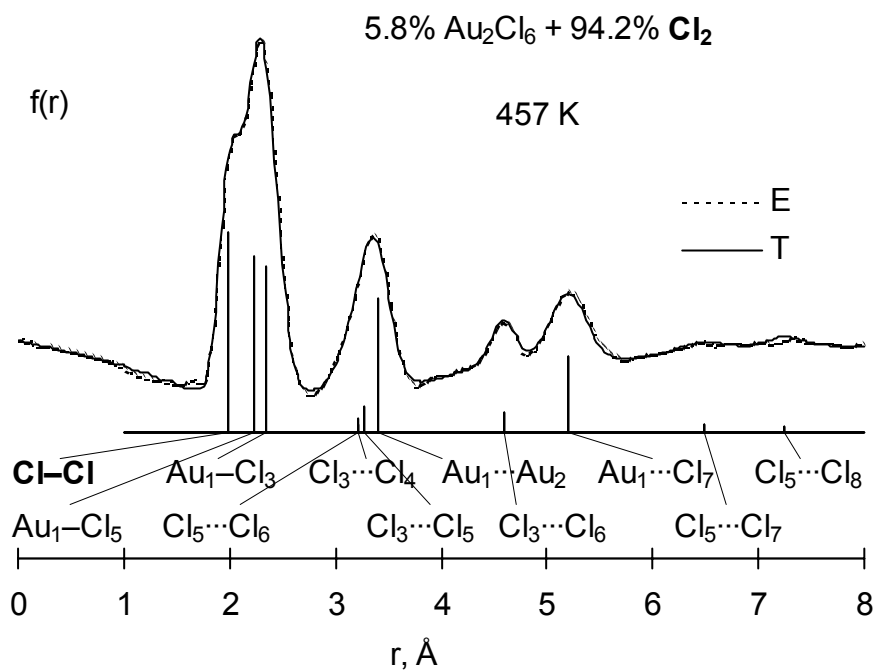


21.A ábra. Az $\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{-Cl}_2$ elegy kísérleti(E) és elméleti(T) molekuláris intenzitásai 457 K-en.



21.B ábra: Az Au_2Cl_6 és a Cl_2 hozzájárulása a teljes intenzitáshoz.

Talán még szemléletesebbek a radiális eloszlás görbék, melyek a 22. ábrán láthatók.



22. ábra. Az arany-triklorid és klór keverékének kísérleti és elméleti radiális eloszlás-görbéje

Ez a görbe kvalitatíve majdnem azonos azzal, amit 100 %-os dimer tartalmú gőz esetén kapnánk. Az egyetlen különbség a klór jelenlétét jelző váll az első csúcson.

Természetesen eredeti célunknak megfelelően szeretnénk volna a monomert is elpárologtatni, de mivel –mint a példa mutatja– az arany-klorid már alacsonyabb hőmérsékleten is szinte teljesen elemeire bomlik, lehetetlen volt magasabb hőmérsékleten a monomer szórás intenzitásának mérése.

3.6.1. Elméleti számítások

A számításokat az arany-triflourid vizsgálatához hasonlóan kisebb részben én, nagyobb részben Axel Schulz végezte.

Először az arany-triklorid monomer és dimer szerkezetét számoltuk. A CASSCF(4,6) számítások, melyeket az arany esetében pszeudopotenciál, a klórban pedig a 6-31G(d) bázis felhasználásával végeztünk, a következő eredményt adták: a négy vizsgált állapot közül C_{2v} szimmetriájú az 1A_1 szingulett alapállapot, mely várakozásainknak megfelelően a Jahn-Teller effektusra utal. A következő egy szintén C_{2v} szimmetriájú, 1A_1 átmeneti állapot. Ennek energiája 6,1 kJ/mol-lal magasabb az alapállapothoz képest. Mivel ez a különbség nagyon érzékeny a használt bázisokra, pontosabb értékének meghatározását csak magasabb szintű számításból várhattuk. A harmadik egy D_{3h} szimmetriájú triplett ($^3E'$), míg a legmagasabb energiájú egy D_{3h} szimmetriájú szingulett ($^1E'$) formának van. Az energiakülönbség az alapállapot és a nyílt héjú triplett közötti 28,6 kcal/mol, míg a szingulett D_{3h} további 12,2 kcal/mollal magasabban van. Az alapállapot és a triplett közti különbség jóval kisebb, mint az AuF_3 esetében (28,6 kcal/mol szemben 41,7 kcal/mollal).

Minden számítást a Gaussian 98⁸² programmal végeztünk. Az aranyra az AuF_3 fejezetben ismertetett 1. bázist⁸³, a klórra pedig különböző all-electron bázisokat használtunk. MP2 és B3LYP szinten teljes geometriaoptimalizálást végeztünk. A monomerre QCISD(T) és CCSD(T) geometriát és energiát is számoltunk. A potenciálfelület minden kitüntetett pontján frekvenciaszámítást végeztünk szintén MP2 és B3LYP szinten.

Az elektrondiffrakciós analízis során meg kellett vizsgálni, hogy $AuCl$ és Au_2Cl_2 vannak-e a gőzben, így kiszámoltuk ezen molekulák szerkezetét is. Ugyanígy kiszámoltuk a síknégyzetes és a tetraéderes geometriájú $AuCl_4^-$ iont is. Az Au_2Cl_6

esetében optimalizáltunk egy a fém-trihalogenid dimereknél gyakran előforduló nem-síkbeli D_{2h} szerkezetet is. A molekulák számított geometriai paramétereit a 30. táblázat tartalmazza. Az alapállapotú molekulák számított frekvenciáit a 31. táblázatban foglaltam össze.

3.6.2. Elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat

Az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat során itt is szükség volt megbízható, rögzített paraméterekre. Egyrészt a számítások, másrészt az irodalomban található rezgési spektroszkópiai vizsgálatok⁹⁶ eredményeire támaszkodhattunk. Egyes finomításokban a dimer terminális és hidas kötэшossz különbségét a számításokból vettük. A 30. táblázatból kiderül, hogy a dimer kötэшávolságok különbsége a számítási szinttől függően $\sim 0,03$ Å körül szór. Két értéket választottunk ki a legmagasabb szintű MP2 (0,110 Å) és B3LYP (0,125 Å) számítások alapján. Ami magukat a kötэшosszakat illeti, az MP2/aug-cc-pVTZ értékek közelebb vannak a kísérletiekhez, mint a B3LYP adatok.

A számított erőtér alapján normálkoordináta analízist végeztem a dimerre. Ezen kívül további kísérleti adatok is rendelkezésre álltak: négy frekvencia egy gázfázisú infravörös spektrumból⁹⁶ és néhány frekvencia a szilárd fázisból.⁹⁶ A rövidebb kötэшosszakkal összhangban, a számított MP2 frekvenciák is sokkal közelebb állnak a kísérletiekhez, mint a B3LYP eredmények. Megpróbálkoztam azzal, hogy az MP2 frekvenciákat skálázzam az infravörös spektrumból származókhöz, de a számított amplitúdók ettől nem változtak. Az elektrondiffrakcióban felhasznált kiindulási amplitúdókat mind a normálkoordináta analízisből vettem. A finomítások közben a kötэшekhez és a nagy multiplicitású nemkötő távolságokhoz tartozók finomodtak, a többiek változatlanul maradtak. Kipróbáltam az MP2 és a B3LYP amplitúdókat is. A kapott eredmények az előbbi esetben jobbak voltak. Mivel a kötэшávolságok esetében is hasonló volt a helyzet, végül az MP2 rezgési amplitúdókat fogadtam el azon távolságokra, melyek amplitúdóit nem lehetett finomítani.

30. táblázat. A különböző arany-klorid származékok számított geometriai paramétereit^a

	B3LYP 6-311+ G(3d)	B3LYP aug-cc- PVDZ	B3LYP aug-cc- pVTZ	MP2 6-311+ G(3d)	MP2 aug-cc- PVDZ	MP2 aug-cc- pVTZ	QCISD(T) aug-cc- PVDZ	CCSD(T) aug-cc- PVDZ
AuCl₃, ¹A₁, C_{2v} GS								
Au ₁ -Cl ₂	2,284	2,289	2,265	2,268	2,274	2,213	2,288	2,288
Au ₁ -Cl ₃	2,292	2,296	2,281	2,278	2,283	2,242	2,295	2,296
∠Cl ₂ -Au ₁ -Cl ₃	96,7	96,8	96,9	95,4	95,5	95,9	95,7	95,7
AuCl₃, ¹A₁, C_{2v} TS,								
Au ₁ -Cl ₂	2,275	2,280	2,265	2,249	2,255	2,219	-	-
Au ₁ -Cl ₃	2,300	2,305	2,284	2,286	2,293	2,238	-	-
∠Cl ₂ -Au ₁ -Cl ₃	138,1	138,1	138,1	138,9	139,1	138,6	-	-
Au₂Cl₆, ¹A_g, D_{2h} GS								
Au ₁ -Cl ₅	2,298	2,302	2,287	2,284	2,288	2,244	-	-
Au ₁ -Cl ₃	2,423	2,428	2,412	2,395	2,397	2,354	-	-
Δ(Au ₁ -Cl ₃ -Au ₁ -Cl ₅)	0,125	0,126	0,125	0,111	0,109	0,110	-	-
Au ₁ ...Au ₂	3,561	3,569	3,545	3,489	3,493	3,423	-	-
∠Cl ₃ -Au ₁ -Cl ₄	85,4	85,4	85,2	86,5	86,5	86,7	-	-
∠Cl ₅ -Au ₁ -Cl ₆	90,9	90,9	90,9	90,2	90,1	90,6	-	-
Au₂Cl₆, ¹A_g, D_{2h} TS^d								
Au ₁ -Cl ₅	2,305	2,301	2,296	2,303	2,308	-	-	-
Au ₁ -Cl ₃	2,562	2,570	2,551	2,516	2,516	-	-	-
Au ₁ ...Au ₂	3,395	3,423	3,397	3,046	3,053	-	-	-
∠Cl ₃ -Au ₁ -Cl ₄	97,0	96,5	96,5	105,5	105,3	-	-	-
∠Cl ₅ -Au ₁ -Cl ₆	166,4	165,9	165,9	168,3	167,5	-	-	-
AuCl₄⁻, ¹A_{1g}, D_{4h} GS								
Au-Cl	2,3572	2,361	2,346	2,333	2,337	2,293	-	-
AuCl₄⁻, ¹T₂, T_d								
Au-Cl	2,445	2,453	2,430	2,428	2,431	2,364	-	-
AuCl, ¹Σ_g								
Au-Cl	2,282	2,289	2,263	2,273	2,282	2,218	-	-
Au₂Cl₂, ¹A_g								
Au-Cl	2,552	2,559	2,537	2,529	2,531	2,469	-	-
Au...Au	2,813	2,818	2,804	2,800	2,803	2,769	-	-
∠Cl-Au-Cl	113,1	113,2	112,9	112,8	112,7	111,8	-	-

^a Az atomok számozása megegyezik az AuF származékokéval (17. ábra). GS: alapállapotú szerkezet.

TS: az átmeneti állapot szerkezete. A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban.

^b Au: I. bázis.

^c Sík geometria.

^d Torzult tetraéderez geometria.

31. táblázat. Az alapállapotú Au₂Cl₆, AuCl₃, AuCl₄⁻, AuCl, Au₂Cl₂ egységek rezgési frekvenciái(cm⁻¹) és infravörös intenzitásai(km/mol)

Au₂Cl₆	MP2 6-31(d)	B3LYP 6-31(d)	B3LYP aug-cc- pVTZ	Gáz ^a	Kísérlet Szilárd ^a
<i>A_g</i>	373(0)	360(0)	366(0)	386	378
	314(0)	295(0)	305(0)	324	327
	161(0)	151(0)	150(0)	157	166
	93(0)	87(0)	87(0)	96	97
<i>A_u</i>	55(0)	57(0)	60(0)		-
<i>B_{1g}</i>	372(0)	353(0)	359(0)		365
	279(0)	245(0)	260(0)		288
	121(0)	113(0)	115(0)		122
<i>B_{1u}</i>	130(1)	132(1)	138(1)		135
	16(1)	32(1)	34(1)		44
<i>B_{2g}</i>	100(0)	101(0)	105(0)		104
<i>B_{2u}</i>	380(11)	363(20)	369(22)		383
	293(4)	268(2)	282(2)		313
	86(0.3)	82(0)	82(0)		80
<i>B_{3g}</i>	95(0)	98(0)	103(0)		-
<i>B_{3u}</i>	369(57)	355(64)	361(66)		373
	302(84)	268(58)	283(54)		309
	156(2)	147(1)	144(1)		143

^a Ref 96. alapján

AuCl₃	B3LYP 6-31(d)	MP2 6-31(d)	AuCl₄⁻	B3LYP 6-31G(d)	MP2 6-31G(d)
<i>A₁</i>	343(1)	363(0)	<i>A_{1g}</i>	305(0)	327(0)
	334(0)	353(0)	<i>A_{2u}</i>	126(5)	129(5)
	115(1)	118(1)	<i>B_{1g}</i>	281(0)	311(0)
<i>B₁</i>	104(2)	111(3)	<i>B_{2g}</i>	152(0)	160(0)
<i>B₂</i>	370(53)	396(65)	<i>B_{2u}</i>	71(0)	75(0)
	68(0)	80(0)	<i>E_u</i>	326(65)	356(64)
				149(0)	153(0)

AuCl	B3LYP 6-31G(d)	MP2 6-31(d)	Au₂Cl₂	B3LYP 6-31G(d)	MP2 6-31G(d)
Σ_g	328(10)	353(20)	<i>A_g</i>	257(0)	281(0)
				81(0)	92(0)
			<i>B_{3g}</i>	79(0)	90(0)
			<i>B_{1u}</i>	108(31)	99(49)
			<i>B_{2u}</i>	216(43)	241(55)
			<i>B_{3u}</i>	67(4)	66(6)

Az egész szerkezetvizsgálatban a statikus módszer szerint, egy a gyűrűrezgések átlagának megfelelő, alacsonyabb, C_{2v} szimmetriájú modellel dolgoztam. A négytagú gyűrű látszólagos hajlítási szöge nagyon érzékenynek mutatkozott a finomítási sémára és csak akkor lehetett finomítani, ha a dimer/klór moltörtet rögzítettem. Végül a többszöri iteratív finomítás végén kapott értéket fogadtam el. A kötőszögek kivételével a legtöbb paramétert változatlanul hagyta a

hajlítás változtatása. Mivel a gőz csak igen kis mennyiségben tartalmazott dimer molekulákat, dinamikus analízissel nem próbálkoztam, de a többszörös szóródás esetleges hatását megvizsgáltam. Az intramolekuláris dinamikus szóródásból adódó korrekciókat itt is a MUSCAT⁸⁹ programmal számoltam. Ezúttal nem volt olyan szembevetendő a többszörös szóródás hozzájárulása a teljes szórási intenzitáshoz, mint az Au₂F₆ esetében. Mivel magasabb *s* értékeknél az Au₂Cl₆ szórása erősen lecsökken, az Au–Cl kötés feltételezett anharmonicitását elhanyagoltam.

A kísérleti gőz túlnyomó részét a klórmolekulák alkották. Mivel ezek szerkezete jól ismert,⁹⁷ a klór rezgési amplitúdóját és aszimmetria-paraméterét ($l_{\text{Cl-Cl}} = 0.049 \text{ \AA}$, $\kappa_{\text{Cl-Cl}} = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^3$) spektroszkópiai adatokból számítottam ki.^{97b} Ezeket az értékeket rögzítettem a finomítások során, hogy fölöslegesen ne növeljem a paraméterek közötti korrelációt. A Cl–Cl kötéstávolságot finomítottam az Au–Cl kötéstávolságok különbségének rögzítése mellett. Ha erre a különbségre az MP2 által számolt 0,110 Å-t választottam, a kapott klór kötéstávolság ($r_g = 1,992 \pm 0,004 \text{ \AA}$) közelebb volt a korábban publikált kísérleti adathoz, mint a B3LYP-féle különbség alkalmazásakor. Ezen irodalmi értékek között van elektrondiffrakciós ($r_g = 1,993 \pm 0,003 \text{ \AA}$)^{97a} valamint forgási spektroszkópiai ($r_e = 1,988 \text{ \AA}$) adat. Az utóbbiból a megfelelő korrekciókkal a mi eredményünkkel megegyező, $r_g = 1,994 \text{ \AA}$ távolságot számolhatunk ki.

A vizsgálat végső szakaszában a klór kötéstávolságot az irodalmi, a két Au–Cl kötés amplitúdóját pedig a normálkoordináta analízissel számított értéken rögzítettük, de finomítottuk a két Au–Cl kötэшossz különbségét. Ekkor a különbségre $\Delta[(\text{Au}_1\text{-Cl}_3)\text{-}(\text{Au}_1\text{-Cl}_5)] = 0,118 \pm 0,024 \text{ \AA}$ adódott. A geometriai paramétereket a 32. táblázatban foglaltam össze.

32. táblázat. Az Au₂Cl₆ és a Cl₂ elektrondiffrakciós szerkezeti paramétereir^a

Paraméter	ED		NKA ^b
	r_g	l	l
Au ₁ -Cl ₅	2,236±0,013	0,054 ^c	0,054
Au ₁ -Cl ₃	2,355±0,013	0,070 ^c	0,070
Δ[(Au ₁ -Cl ₃)-(Au ₁ -Cl ₅)]	0,118±0,024		
Au ₁ ⋯Au ₂	3,404±0,013	0,096±0,044	0,092
Au ₁ ⋯Cl ₇	5,207±0,013	0,124±0,051	0,126
Cl ₃ ⋯Cl ₅	3,277±0,083	0,151±0,062	0,145
Cl ₃ ⋯Cl ₆	4,588±0,010	0,077±0,040	0,085
∠ _a Cl ₅ -Au ₁ -Cl ₆	91,7±2,5		
∠ _α Cl ₅ -Au ₁ -Cl ₆	92,7±2,5		
∠ _a Cl ₃ -Au ₁ -Cl ₄	86,5±1,8		
∠ _α Cl ₃ -Au ₁ -Cl ₄	86,8±1,8		
∠ _a ^d	14,0		
dimer %	5,8±0,3		
Cl-Cl ^e	1,994	0,049	0,049

^a A kötéstávolságok és a rezgési amplitúdók Å-ben, a kötésszögek fokban. A megadott becslést, teljes hibák a legkisebb négyzetes szórásból, a kísérleti rendszeres hibákból és a kísérletben használt paraméter-rögzítésekből adódnak.

^b Normálkoordináta analízissel számolt rezgési amplitúdók.

^c Normálkoordináta analízisből átvett érték.

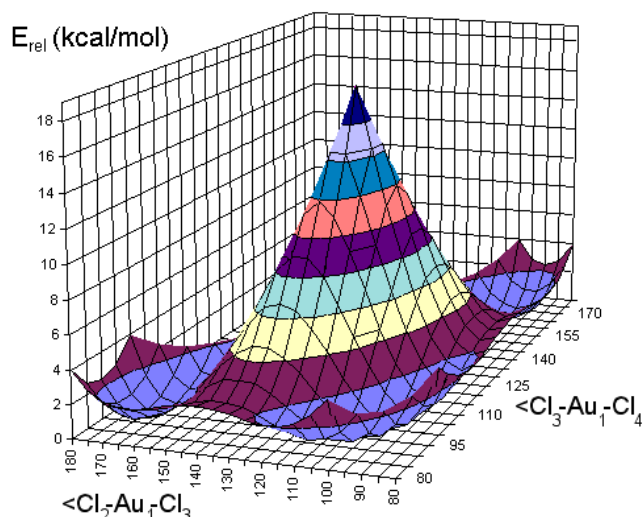
^d A dimer gyűrű látszólagos hajlítási szöge.

^e A paramétert a 97b) hivatkozásból vettem.

3.6.3. Az eredmények értékelése

A monomer AuCl₃ az AuF₃-hoz hasonlóan Jahn-Teller torzult szerkezetű. A két D_{3h} szimmetriájú kiindulási forma közül az alacsonyabb energiájú $^3E'$ forma torzulása nem járna energianyereséggel, míg a ~12 kcal/mol-lal magasabb $^1E'$ szingulett Jahn-Teller aktív. A Jahn-Teller stabilizáció energianyeresége 41 kcal/mol (CASSCF adatok), így ez bőven fedezi a spin-párosodás jelentette gátat.

Az AuCl₃ potenciálfelülete is mexikói kalap alakú (23. ábra).



23. ábra. Az AuCl_3 mexikói kalap alakú potenciál-felülete. B3LYP/Cl: aug-cc-pVDZ számítás.

megszokott, a fématom körül torzult tetraédes elrendeződésű trihalogenid dimer szerkezetektől, az arany-klorid molekularácsos kristályrácsában is megfigyelhető. A jelenség oka nem lehet a Jahn-Teller effektus, mivel a két forma szimmetriája megegyezik. A kérdés megértése érdekében mindkét típusú dimerre végeztünk számításokat. A kettő közül csak a sík szerkezetű forma jelent minimumot a potenciálfelületen, a tetraédes változatnak egy imaginárius frekvenciája van, és olyan átmeneti állapotnak tekinthető, ahol egy klór atom cserélődik a két monomer egység között. Ezen a nyeregpontra az eredeti monomerek torzulása csekély mértékű, amit a szokatlanul nyílt 166° -os $\text{Cl}_T\text{-Au-Cl}_T$ szögek is jeleznek. A monomer T-formája tehát jól megőrződik ebben a szerkezetben is. A sík minimumhoz monomer egységenként 3,6 kcal/mol aktiválási energia tartozik, míg a torzult tetraédeshez 10,0 kcal/mol.

Az Au_2Cl_6 molekula sík geometriáját az irodalomban gyakran a dsp^2 hibridizációval hozzák összefüggésbe.⁹⁸ Egy korábbi, Mulliken populációanalízisen alapuló vizsgálat^{74a} is ezt sugallta. A mi eredményeink ezzel szemben mást mutatnak. NPA számításaink szerint a 6p pálya gyakorlatilag nem vesz részt a kötés kialakításában.

Az igazi okok a relativisztikus effektusok között keresendők. Ezek a 6s pálya kontrakcióját és az 5d pálya expanzióját eredményezik. Ennek következtében az 5d pálya túlnyomó súllyal jelenik meg a vegyértékhejben, s ez a planáris elrendeződés irányába hat. Fontos megemlékezni az egyértelműen megfigyelhető erős $\text{Au}\cdots\text{Au}$

A potenciálfelület itt lankásabb, és a minimum valamint az átmeneti-állapot szerkezetek közti különbség kisebb, mint az AuF_3 esetében.

Az arany-triklorid dimer is a trifluoridhoz hasonló, sík, halogénhidas D_{2h} szerkezetű. Ez a geometria, mely eltér a

kölcsönhatásról is, mely határozottan erősíti az Au–Cl hidas kötéseket. Ez a kölcsönhatás egy szoros, 4 centrumos kötésnek tekinthető, az arany atomokon megfigyelhető nagy koefficienssel.

Összefoglalva, a dimer síkbeli elrendeződéséért felelős hatások a következők:

- A tetraéderes dimer kialakítása a Jahn-Teller torzult monomer egységekből sokkal nagyobb energiát igényel, mint a sík változat.
- A sík dimerben kedvező pályaaátlapolások figyelhetők meg: így az Au...Au kölcsönhatás, jelentős mennyiségű π -kötés, és néhány nemkötő kölcsönhatás a klór atomok körül.
- A tetraéderes szerkezet kötő és nemkötő elektronpárok közti kedvezőtlen elektrosztatikus taszítással jár együtt.

Egy nemrégiben megjelent publikáció⁹⁹ az arany kvadrupol polarizálhatóságával hozza összefüggésbe a dimer sík szerkezetét.

A dimer kísérleti és számított geometriáit összehasonlítva az MP2/TZ bázissal számolt eredmények tűnnek a legjobbnak. A kísérleti és elméleti szögértékek a hibahatáron belül megegyeznek. Általánosabban megállapítható, hogy az MP2 szint jobb a B3LYP-nél, valamint az f polarizációs függvények alkalmazása lényegesen lerövidíti és a kísérleti értékekhez közelebb hozza az elméleti kötéstávolságokat. A gáz fázisú geometriát összehasonlítva a kristályszerkezettel, szintén a hibahatáron belüli egyezést tapasztalhatunk.

4. A kutatómunka eredményeiből levonható általános következtetések

4.1. Komplex gőzelegyek elektrondiffrakciós vizsgálata

Munkám során öt esetben kellett komplex gőzelegyszórás adatokat feldolgozni. Ezeket a vizsgálatokat a 33. táblázatban foglaltam össze.

33. táblázat. A vizsgált gőzelegyek^a

	AuCl ₃	GaBr ₃	YCl ₃	AuF ₃	CuCl
<i>T (K)</i>	457	357	1312	600	689
%	94% Cl ₂ + 6% D	42% M + 58% D	87% M + 13% D	100 % D	79% Tri + 21 % Tetr
<i>T (K)</i>		638		1094	1333
%		100 % M		94% M + 6% D	40% D + 52% Tri + 8% Tetr

^a M: monomer, D: dimer, Tri: trimer, Tetr: tetramer

Bár ismert ellenkező példa is, ezekben az esetekben megállapítható, hogy az oligomerizáció a hőmérséklet emelésével csökken. Az AuCl₃ bizonyos értelemben kilóg a sorból, mivel itt a Cl₂ molekula szerkezetére pontos irodalmi adat áll rendelkezésünkre. Az összes többi rendszerrel azonban a legkülönbözőbb oligomerek együttes megjelenése jelentős mértékben megnehezíti a szerkezetvizsgálatot. Minden esetben szükség volt arra, hogy a kötéstávolság-különbségeket kvantumkémiai számításokból vegyem át. Az ilyenkor végezhető számítások pontosságának komoly határt szab az, hogy a növekvő oligomerizációs-fokú molekulák sokkal alacsonyabb elméleti szinten, illetve kisebb bázisok mellett kimerítik a felhasználható számítógép kapacitást, mint a monomerek.

Az alkalmazott kísérleti hőmérsékleteken a molekulák erősen gerjesztett rezgési állapotban vannak; ez különösen a dimerek, trimerek, tetramerek nagy amplitúdójú gyűrű-hajlítási rezgéseit érinti. Ennek következtében az elektrondiffrakció az egyensúlyinál alacsonyabb szimmetriájú állapotokat mér, ezért

mindenképpen szükséges a kapott szerkezetek rezgési korrekciója. Tovább nehezíti a dolgunkat, hogy ebben a tartományban a rezgések erősen anharmonikusak. Sajnos, a kvantumkémiai számítások harmonikus erőtereket produkálnak és a normálkoordináta analízis is harmonikus közelítésen alapul. Minden esetben meg kell tehát próbálni a kötőtávolságok (κ) asszimmetria paraméterének finomítását (ez az irodalomban található vizsgálatok esetén nem mindig történik meg). Ez a paraméter azonban sokszor erősen korrelál a gőzelegy komponenseinek moltörtjével vagy a kötőtávolságok rezgési amplitúdóival, így meghatározása gyakran csak iteratív úton lehetséges.

A nagy amplitúdójú rezgések hatását is át kell minden esetben gondolni. Három lehetőség nyílik arra, hogy figyelembe vegyük az ezek során keletkező, szimmetria- és kötéstávolság-csökkenéssel járó shrinkage effektusokat:

- Megpróbálkozhatunk azzal, hogy a finomítást az egyensúlyi szerkezettől kizárólag a párhuzamos rezgési korrekciós taggal különböző r_α szerkezettel végezzük. Ilyenkor a megfelelő (harmonikus!) rezgési korrekciókkal minden finomítási ciklusban, minden távolságra kiszámoljuk az r_a szerkezetből az r_α adatokat.
- Végezhetünk dinamikus analízist. Így sem kerülhető azonban meg, hogy számos harmonikus közelítést alkalmazzunk. Egyrészt a hajlított kvázikonformerek nemkötő távolságai esetében rögzíteni kell a normálkoordináta analízissel az egyensúlyi geometrián, harmonikus közelítéssel kiszámolt amplitúdókat. Rá kell bízunk magunkat a nem túl magas szintű (dimer molekulák!) kvantumkémiai számításokból származó hajlítási potenciálra és kötéstávolság-különbségekre. A módszer ezen kívül együtt jár az elektrondiffrakciós paraméterek számának drámai növekedésével.
- Harmadik lehetőség a statikus modell. Itt a finomítás végén, egyszer kell a megfelelő harmonikus rezgési korrekciókat alkalmazni.

Tapasztalataim alapján fém-halogenidek magas hőmérsékletű vizsgálatain esetén, ha a körülmények megengedik, a második és harmadik út együttes alkalmazását találok követendőnek. Bár mindkét módszer tartalmaz közelítéseket, ezek azonban a két esetben nem azonos jellegűek, tehát ha a statikus és a dinamikus módszerrel közel azonos geometriai, rezgési, stb. paramétereket kapunk, akkor alapos

okunk van feltételezni, hogy megbízhatunk az így kapott szerkezetben. Kiváló példa erre az eljárásra az YCl_3 és a $GaBr_3$ esete. A Cu_nCl_n vizsgálatoknál a nagyobb, gyűrűs oligomerek bonyolultabb, nagy amplitúdójú rezgéseinek hatását nem tudtuk így modellezni, itt jobb híján kizárólag az első megoldást, a harmonikus merőleges rezgési korrekciók bevezetését kellett választanunk. Az Au_2Cl_6 molekulánál a dimer kis mennyisége miatt tekintettünk el a dinamikus analízistől, a szintén különleges AuF_3 rendszer esetében pedig azért, mert félő volt, hogy a túl sok paraméter mellett a monomer lényeges torzulását esetleg nehezebb, vagy lehetetlen lesz megfigyelni.

4.2. A Jahn-Teller torzult molekulák szerkezet-meghatározásának általános tanulságai

Az általunk vizsgált rendszerek (MnF_3 , AuF_3) statikus Jahn-Teller effektust mutatnak, és elvileg ide sorolható az $AuCl_3$ is. A 34. táblázatban összehasonlítottam a három molekula számított geometriai paramétereit.

34. táblázat. A Jahn-Teller torzult MnF_3 , AuF_3 és $AuCl_3$ elméleti geometriai paramétereit B3LYP és MP2 számítások alapján^a

	MnF_3^b		AuF_3^c		$AuCl_3^d$	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
Alapállapot						
M_1-X_2	1,734	1,726	1,890	1,846	2,265	2,213
M_1-X_3	1,755	1,752	1,910	1,881	2,281	2,242
$\langle X_2-M_1-X_3$	106,6	105,7	94,3	92,8	96,9	95,9
Átmeneti állapot						
M_1-X_2	1,770	1,773	1,915	1,880	2,265	2,219
M_1-X_3	1,741	1,731	1,895	1,861	2,284	2,238
$\langle X_2-M_1-X_3$	128,4	129,1	139,3	140,2	138,1	138,6

^a A kötéstávolságok Å-ben, a kötésszögek fokban.

^b All-electron TZ bázis mindkét atomon.

^c aug-cc-pVTZ bázis a fluoron és egy publikálatlan Stuttgart kvázi-relativisztikus pszeudopotenciál és vegyértékbázis további d és f polarizációs függvényekkel az aranyon.

^d aug-cc-pVTZ bázis a klóron és Stuttgart típusú kvázi-relativisztikus pszeudopotenciál és vegyértékbázis az aranyon.

A statikus torzulás mindhárom esetben egyértelmű és még az AuF_3 felvételekor alkalmazott 1000 K feletti hőmérsékleten is minden kétséget kizáróan

kimutatható. Az AuCl_3 instabilitása nem engedte meg, hogy elektrondiffrakcióval vizsgáljuk. Hasonlóan Jahn-Teller aktívak a további AuX_3 halogenidek is. Ezek stabilitása egyébiránt a fluoridtól a jodid irányába határozottan csökken.¹⁰⁰ Az AuBr_3 és AuI_3 molekulák esetében a dimer szerkezetét sem tudtuk megmérni.

NYILATKOZAT

Alulírott **Réffy Balázs** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2003. december 3.

aláírás

5. Irodalomjegyzék

- ¹ Hargittai I. Az elektrondiffrakciós atomtávolság. *A kémia újabb eredményei*. B. Csákvári, ed. Vol. 21, pp. 7-173. Akadémiai Kiadó: Budapest, 1974.
- ² Domenicano, A.; Hargittai, I. eds: *Accurate Molecular Structures*. Oxford University Press: Oxford, 1992. XII+590 p.
- 3 Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **1937**, 161, 220.
- 4 Hargittai, I.; Hargittai, M. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, Second Edition, Plenum Press, New York, 1995.
- 5 Pearson, R. G. *Symmetry Rules for Chemical Reactions* "Orbital Topology and Elementary Processes", Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 6 Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York, 1984.
- 7 Bersuker, I.B., Polinger, V.Z. *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer, Berlin, 1989.
- 8 Csákvári, B.; Pongor, G. Az elektromos cluster rendszerek kutatásának újabb irányzatai és alkalmazásuk a clusterkutatásban. *A kémia újabb eredményei*. B. Csákvári, ed. Vol. 91, pp. 7-173. Akadémiai Kiadó: Budapest, 2003.
- 9 Wilson, A. J. C.; Ed., *International Tables for X-ray Crystallography*, C, Kluwer: Dordrecht, 1995.
- 10 Brode, H. *Ann. Phys.* **1940**, 37, 344.
- 11 Akishin, P.A.; Naumov, V.A.; Tatevskii, V.M. *Kristallografiya* **1959**, 4, 194.
- 12 Shen, Q. *Ph.D. Thesis*, Oregon State University, 1974.
- 13 a) Beattie I.R.; Horder, J.R. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2655. b) Pong, R.G.S.; Stachnik, R.A.; Shirk, A.E.; Shirk, J. S. *J. Chem. Phys.* **1975**, 65, 1525. c) Perov, P.A.; Nediak S.V.; Maltsev, A.A. *Vest. Mosk. Univ. Chim.* **1974** 15(2). d) Balls, A.; Downs, A.J.; Greenwood, N.N.; Straughan, B.P. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 521. e) Rytter, E.; Einarsrud, M.-A.; Sjøgren, C.E. *Spectrochim. Acta* **1986**, 42A, 1317.
- 14 a) Ystenes, B.K.; Ystenes, M.; Scholz, G. *Spectrochim. Acta* **1995** Vol 51/A, 2481. b) Ystenes, M.; Westberg, N.; Ehrhardt, B.K. *Spectrochim. Acta* **1995** Vol 51/A, 1017.
- 15 Tremmel, J.; Hargittai, I.; *J. Phys. E* **1985**, 18, 148.
- 16 Hargittai, M.; Kolonits, M.;Gödörházy, L. *Chem. Phys. Lett.*, **1996** 257 321.
- 17 Hay, P.J.; Wadt, W.R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 284. b) Wadt, W.R.; Hay, P J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82 299.
- 18 Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- 19 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.;

Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian 94, Revision E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

- 20 S. Samdal, *J. Mol. Struct.*, **1994**, 318 133.
- 21 M. Hargittai, T. Veszpremi, T. Pasinszki, *J. Mol. Struct.* **1994**, 326 213.
- 22 Hedberg, L.; Mills, I.M. *J. Mol. Spectroscopy*, **1993**, 160, 117.
- 23 Cyvin, S.J. *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes* Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 24 Selivanov, G. K.; Sekachev, Yu. N.; Maltsev, A. A. *Zh. Fiz. Khim.* **1973**, 47, 2182.
- 25 Perov, P. L.; Nedjak, S. V.; Maltsev, A. A. *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2., Khim.* **1975**, 16, 281.
- 26 Konings, R. J. M.; Booij, A. S. *J. Mol. Struct.* **1992**, 271, 183.
- 27 Marsden, C. J.; Smart, B. A. *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 749.
- 28 Solomonik, V. G.; Marochko, O. Yu. *Russ. J. Phys. Chem.* **2000**, 74, 2094.
- 29 Kovács, A. *J. Mol. Struct.* **1999**, 482-483, 403.
- 30 Groen, P.; Kovács, A.; Hargittai, M.; manuscript in preparation.
- 31 Jolly, C. A.; Marynick, D. S. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2893.
- 32 Haaland, A.; Martinsen, K.-G.; Shorokhov, D. J.; Girichev, G. V.; Sokolov, V. I. *J. Chem. Soc. Dalton* **1998**, 17, 2787.
- 33 Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2233.
- 34 Akishin, P. A.; Naumov, V. A.; Tatevskii, V. M. *Kristallografiya*, **1959**, 4, 194.
- 35 Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- 36 Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
- 37 McLean, A.D.; Chandler, G.S. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- 38 Köhmel, C.; Ahlrichs, R. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5536.
- 39 El-Bahraoui, J.; Dobado, J. A.; Molina, J. M.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1999**, 493, 249.
- 40 Manson, E. L.; De Lucia, F. C.; Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1975.
- 41 Guichemere, M.; Chambaud, G., Stoll, H. *Chem. Phys.* **2002**, 280, 71.
- 42 Koren, P. R.; Chen, F. W.; Davidson, E. R. *Mol. Physics* **2001**, 99, 1329.
- 43 Meyer, V.; Meyer, C. *Ber.* **1879**, 12, 1112.
- 44 Wang, C. H.; Shoemaker, W. *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 358.
- 45 Brewer, L.; Lofgren, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3038
- 46 Cesaro, S.; Coffari, E.; Spoliti, M. *Inorg. Chimc. Acta*, **1972**, 6(3), 513.

- 47 Guido, M.; Balducci, G.; Gigli, G.; Spoliti, M. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55* 4566.
- 48 Guido, M., Balducci, G.; Gigli, G. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57* 3731.
- 49 Martin, T. P., Schaber, H. J., *Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1980.
- 50 Malliavin, M.-J.; Coudray, C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2323.
- 51 Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- 52 (a) Schwerdtfeger, P.; Bowmaker, G. A.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4487 (b) Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; H. Stoll H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123 (c) Dolg, M.; Stoll, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 369.
- 53 Aguado, A.; Ayuela, A.; Lopez, J. M.; Alonso, J. A. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 15353.
- 54 Bencze, L.; Lesar, A.; Popovic, A. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **1998**, *12*, 917.
- 55 Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 56 Schrötter, F.; Müller, B. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1426.
- 57 Hepworth, M. A.; Jack, K. H. *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 345.
- 58 Jacob, E. J.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Davis, H.; Gard, G. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1935.
- 59 Faegri, K.; Martinsen, K.-G.; Strand, T.G.; Volden, H.V. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 547.
- 60 Vanquickenborne, L. G. Vinckier, A. E.; Pierloot, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1305.
- 61 Zasorin, E. Z.; Ivanov, A. A.; Ermolaeva, L. I.; Spiridonov, V. P. *Zh. Fiz. Khim.* **1989**, *63*, 669.
- 62 Hargittai, M.; Kolonits, M.; Tremmel, J.; Fourquet, F.-L.; Ferey, G. *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 75.
- 63 Yates, J. H.; Pitzer, R. M. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4049.
- 64 Girichev, G. V.; Giricheva, N. I.; Petrova, V. N.; Shlykov, S. A., Rakov, E. G. *Zh. Strukt. Khim.* **1994**, *35(6)*, 61.
- 65 Hargittai, I.; Tremmel, J.; Kolonits, M.; *HIS Hung. Sci. Instrum.* **1980**, *50*, 31.
- 66 MOLCAS3; Andersson, K., Blomley, M. R. A., Fülscher, M. P., Karlström, G., Kellö, V., Lindh, R., Malmquist, P.-Å., Noga, J., Olsen, J., Roos, B. O., Sadlej, A. J., Siegbahn, P. E. M., Urban, M., Widmark, P.-O. University of Lund, Sweden.
- 67 Gaussian 92-DFT. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R.L.; Fox, D. J.; DeFrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- 68 Bukhmarina, V. I.; Predtechenskii, Yu. B. *Optika i spektroskopiya*, **1996**, *80*, 762.
- 69 Gillespie, R. J.; Hargittai, I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and

Bacon: Boston, 1991.

- 70 Charkin, O. P. *Zh. Strukt. Khim.* 1969, 10, 754.
- 71 Haubrich, S.T.; Roerhig, M.A.; Kukolich, S.G.: *J. Chem. Phys.* **1990**, **93**, 121.
- 72 Ischenko, A. A.; Miakshin, I. N.; Romanov, G. V.; Spiridonov, V. P.; Sukhoverkhov, V. F. *Dokl. Acad. Nauk SSSR (Engl)* **1982**, 267, 994.
- 73 Hargittai, M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 180, 5.
- 74 a) Schwerdtfeger, P.; Boyd, P. D. W.; Brienne, S.; Burrell, A. K. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3411; b) Schwerdtfeger, P.; McFeaters, J. S.; Liddell, M. J.; Hrusak, J.; Schwarz, H. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 245; c) Schwerdtfeger, P.; McFeaters, J. S.; Stephens, R. L.; Liddell, M. J.; Dolg, M.; Hess, B. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 362; d) Schwerdtfeger, P.; Dolg, M.; Schwarz, W. H. E.; Bowmaker, G. A.; Boyd, P. D. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762; e) Laerdahl, J. K.; Saue, T.; Faegri, K. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 177.
- 75 a) Chung, S.-C.; Krueger, S.; Schmidtbaur, H.; Roesch, N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5387; b) Hrusak, J.; Hertwig, R. H.; Schröder, D.; Schwerdtfeger, P.; Koch, W.; Schwarz, H.; *Organomet.* **1995**, 14, 1284; c) Hrusak, J.; Hertwig, R. H.; Schröder, D.; Koch, W.; Schwarz, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 194.
- 76 Pykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- 77 a) Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Chem. Ber.* **1995**, 128, 957; b) Sharp, A. G. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2901; c) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Au; Verlag Chemie, Weinheim, **1954**; p. 684; d) Gmelin Handbook, Au Suppl. Vol. B 1; Springer, Berlin, 1992; p. 117; e) Puddepath, R. J. *The Chemistry of Gold*; Elsevier: Amsterdam, 1978; f) Engelmann, U.; Müller, B. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1661; g) Engelmann, U.; Müller, B. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 43.
- 78 a) Einstein, F. W. B.; Rao, P. R.; Trotter, J.; Bartlett, N. *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 478; b) Zemva, B.; Lutar, K.; Jeshi, A.; Casteel, W. J.; Wilkonson, A. P.; Cox, D. E.; Von Dreele, R. B.; Bormann, H.; Bartlett N. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, **113**, 4192.
- 79 Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7255.
- 80 Klapötke, T. M. in: *Organic Derivatives of Silver and Gold*; S. Patai (Ed.), J. Wiley: Chichester, Sussex, **1999**, Chapter 15; and references [155] - [169] therein.
- 81 Chilingarov, N.S.; Korobov, M.V.; Rudometkin, S.V.; Alikhanyan, A.S.; Sidorov, L.N. *Int. J. of Mass Spect. and Ion Proc.* **1986**, 69, 175.
- 82 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.;

- Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 83 Andrae, D.; Häussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- 84 a) Woon, D. E.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358; b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796; c) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- 85 Dolg, M. személyes közlése.
- 86 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 87 a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785; b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- 88 Sipachev, V.A. *In Advances in Molecular Structure Research*, Volume 5, Eds. Hargittai, M.; Hargittai, I. JAI Press, Stamford, CT, 1999, pp. 263-311.
- 89 Intramolecular Multiple Scattering Program by Miller, B. R.
- 90 Glauber R. J. *In Lectures in Theoretical Physics Vol. I*; W. E. Brittin et al.; Eds, Interscience: New York, 1959.
- 91 Miller, B. R.; Bartell, L. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72(2)*, 800.
- 92 Kuchitsu, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 505.
- 93 Hargittai, M.; Subbotina, N. Y.; Kolonits, M.; Gershikov, A. G. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7278.
- 94 a) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press: Oxford, **1984**; b) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*; 3rd. ed., Harper & Row: Cambridge, **1983**, pp. 409-410 and 470-471.
- 95 a) Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11; b) Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451.
- 96 Nalbandian, L.; Papatheodorou, G. N. *Vibr. Spectr.* **1992**, *4*, 25.
- 97 (a) Shibata, S. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2256. (b) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: "IV. Constants of Diatomic Molecules"*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.
- 98 Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Clarendon Press: Oxford, 1975, p. 909.
- 99 Akdeniz, Z.; Tosi, M. P. *Z. Naturforsch.* **2000**, *55a*, 495.
- 100 A. Schulz, M. Hargittai *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3657.