

Teller Ede ujjlenyomatai a molekulafizikában*

Kürti Jenő^{b)}, Kamarás Katalin^{a)},
Szalay Péter^{c)}, Surján Péter^{c)}

a): MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

b): Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Intézet,
Biológiai Fizika Tanszék

c): Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet,
Elméleti Kémia Laboratórium, 1518 Budapest, Pf. 32

February 27, 2008

1 BEVEZETÉS

Teller Ede a fizika és a fizikai kémia több területén alkotott jelentőset: magfizikában, molekulafizikában, szilárdtestfizikában, plazmafizikában, statisztikus fizikában. A közös ezekben a munkákban a kvantummechanika úttörő jellegű alkalmazása volt. Ebben a cikkben molekulafizikai munkásságára koncentrálnak, ahol első eredményeit érte el. Bevezetésképpen röviden vázoljuk az utat, ahogy fiatalon az érdeklődése ebbe az irányba fordult.

Teller Ede kiemelkedő tehetsége matematikából és fizikából már a Trefort-utcai Mintagimnáziumban megmutatkozott. A középiskola után azonban – ügyvéd édesapja rábeszélésére – kémiát kezdett tanulni. Előbb a budapesti Műegyetemen, majd fél év elteltével, 1926-tól a német vegyipar egyik fellegrárában, Karlsruhéban folytatta tanulmányait, vegyészmérnöki karon. Itt hallott először Herman Mark előadásain a kialakulóban lévő kvantummechanikáról, mint a "kémia új alapjáról". A kvantummechanikával való megismerkedés alapvetően befolyásolta későbbi pályáját. Ezt követően, 1928 tavaszától fizikát tanult, előbb Münchenben Sommerfeldnél, majd Lipcsében Heisenbergnél. Heisenberg körül akkoriban egy húszegynéhány fős nagyon aktív nemzetközi csoport dolgozott. A munkatársak átlagos életkora nem érte el a 30 évet. Közülük is az egyik legfiatalabb Teller volt. Talán csak Weizsäcker volt nála is fiatalabb, Landau pedig szinte napra pontosan vele egyidős.

Heisenberg témavezetésével doktorált 1930-ban, 22 évesen. Doktori disszertációjának témája a hidrogén-molekulaion gerjesztett állapotainak kvantummechanikai vizsgálata volt. Teller az általa "lélekölő"-nek és "érdektelen"-nek nevezett számításokat a Born és Oppenheimer által pár évvel korábban bevezetett és később róluk elnevezett közelítés keretében végezte. Sosem derült ki, hogy Heisenberg valóban elegendőnek találta-e már az eredményeket, vagy csak elege lett

*Teller Ede 100-adik születésnapjára

abból, hogy az intézetben lakva éjszakánként azt kellett hallgatnia, ahogy Teller egy emelettel alatta a mechanikus számológépét kattogtatta. Mindenesetre a dolgozatból cikk is készült (Teller, 1930).

A doktorálás után, 1930-33 között a híres Göttingeni Egyetemen dolgozott és tanított, az akkor már Nobel-díjas Franck tanársegédjeként. Közben, 1932-ben, magyar állami ösztöndíjjal látogatást tett Ferminél Rómában. 1933-ban Hitler hatalomra kerülése után kénytelen volt elhagyni Németországot. Szilárd Leó segítségével a Londoni Egyetemen kapott állást. Közben elnyert egy Rockefeller ösztöndíjat, amely lehetővé tette, hogy egy évet Koppenhágában, Niels Bohr munkatársaként dolgozhasson. Az 1934-es koppenhágai tanulmányút jelentős mérföldkő volt az életében. Sokat tanult Bohrtól, és kiváló kollégákkal ismerkedett meg, köztük az orosz emigráns Gamow-val, továbbá Lipcse után újból találkozott Landauval. Mindkét orosz fizikus nagy hatással volt Teller gondolkodásmódjára. Életének talán legnagyobb fordulata pedig az volt, amikor egy évvel később, 1935-ben, Gamow hívására az Egyesült Államokba került, a George Washington Egyetemre. Ezt követően Teller figyelme egyre inkább – bár nem kizárólagosan – a magfizika irányába fordult, ez azonban már nem témája ennek a tanulmánynak.

Természettudományos érdeklődésének és képzettségének hármassága (matematika, fizika, kémia) a 30-as években, a kvantummechanika hőskorában természetszerűleg vezették Tellert a molekulák elméleti vizsgálatához. Az atomok vonalas színeképet addigra már többé-kevésbé sikerült értelmezni. A következő feladat a molekulák sávós spektrumának megfejtése volt. Ezzel akkor még csak néhány kémikus foglalkozott, mivel nem tűnt olyan vonzónak, mint az atomi problémák. Vegyészmuftjából kifolyólag, Teller Edének azonban természetes képessége volt az ilyen problémák felismerésére és megoldására.

Első munkáiban az elektronok és a rezgések valamint forgások közötti csatolás szerepét vizsgálta a molekulák szerkezetére, illetve spektroszkópiái tulajdonságaira. Ebben a témában számos társszerzővel írt jelentős cikkeket. Ezen molekulafizikai munkák társszerzői között olyan fizikusok és vegyészek szerepeltek, mint Axilrod, Bartholomé, Donnan, Franck, Herzberg, Herzfeld, Jahn, Lord, Landau, Mulliken, Nordheim, Placzek, Renner, Rice, Sklar, Sponer, Tisza, Topley, Weigert.

Maga később így emlékezett vissza, hogyan is kezdett a molekulák kvantumelméletével foglalkozni (részlet Teller Ede: Huszadik századi utazás tudományban és politikában c. könyvből, Huszadik Század Intézet, 2002 (a Memoirs, Perseus, 2001. magyar nyelvű kiadása)):

”A Heisenberg asszisztensekét töltött utolsó hónapban – félig szándékosan, félig egy látszólag véletlen alkalom hatására – más irányt választottam a munkám számára. A körülöttem lévő kiváló elmék, akik viszonylag keveset tudtak kémiából, hatalmas lépéseket tettek az anyag szerkezetének magyarázatában: Sommerfeld és Bloch döntő eredményeket ért el a fémekben lévő elektronok mozgékonyásával kapcsolatban, Heisenberg megmagyarázta e vasmágnességét, Hund szép előadásokat tartott a kétatomos molekulák színeképeinek részleteiről. A többatomos molekulák viselkedésének földerítése azonban még kezdeti szakaszban volt. A kémia területe, amelyet elvileg ugyan megmagyarázott a kvantummechanika, megszámlálhatatlan régi és új jelenség konkrét, részletes magyarázatáért kiáltott. Pauling és Slater tetszetős magyarázattal állt elő arról, miért ellenállóbbak a szerves kémiában jól ismert kettős kötések az egyes kötésekénél. Azt is megmagyarázták, miért 180 foktól eltérő szöget vesznek föl egyes kémiai kötések, mint például az, amely a víz oxigénatomja és két hidrogénatomja között jön létre. A többatomos molekulák színeképe mutatta szerkezetek részletes magyarázata akkoriban még szinte szűz terület volt. Ezzel a témával eredetileg Karlsruheban ismerkedtem meg, amikor először találkoztam a

kvantummechanikával. Igaz, ez a problematika jóval kevésbé volt fontos, mint a fizika élvonalában lévők, de én reméltem, hogy ezen a téren jelentős eredményt érhetek el.”

Utólag elmondható, hogy Tellernek valóban sikerült jelentős eredményeket elérnie a molekulák fizikájának terén. Legnagyobb hatású felismerése kétségkívül az volt, ami azóta Jahn-Teller-effektusként vonult be a fizikába és kémiába, de ezen kívül is számos helyen hagyta ujjlenyomatát a molekulafizikában. Először röviden és nagyjából időrendben ismertetjük ezeket az eredményeket, melyek többsége – tétel, szabály, elmélet formájában – a mai napig őrzi a nevét. Ezután részletesebben tárgyaljuk a két talán legfontosabbat: a Jahn-Teller tételt és a Renner-Teller effektust.

2 Teller Ede molekularezgésekkel kapcsolatos munkássága

2.1 Rezgési-forgási spektroszkópia elméleti alapjai (Tisza-Teller effektus, 1932)

Teller Ede első molekulaszpektroszkópiai munkáját, ami 1932-ben jelent meg a Zeitschrift für Physik-ben (Teller és Tisza, 1932), Tisza Lászlóval közösen írta. Tisza, akinek 100. születésnapját 2007-ben ünnepelhette a fizikustársadalom, még a gimnáziumi tanulmányi versenyekről volt jó barátja Tellernek. A motivációt egy olyan kísérleti tapasztalat jelentette, ami Tellert még Karlsruhe óta izgatta. Rejtély volt ugyanis, miért van az, hogy a metilhalogenid molekulák infravörös spektrumának megfigyelt finomszerkezetében az egymást követő vonalak távolsága nagyon különböző. Ebből azt a következtetést lehetett levonni, hogy az ún. szimmetrikus pörgettyű-molekulák tehetetlenségi nyomatéka degenerált rezgések esetén sokkal jobban megváltozik, mint azt naivul gondolni lehetne. Más szóval, a molekulák rezgése és forgása között meglepően erős csatolás léphet föl. Tisza, Teller segítségével, néhány hetet Németországban töltött, abból a célból, hogy együtt próbálják megoldani ezt a rejtélyt. Teller későbbi visszaemlékezésében úgy fogalmazott, hogy munkájukat ”katasztrofális tudatlanságban” kezdték. Előbb külön ki kellett dolgozniuk, amit ma normálkoordináta-analízisnek hívunk.

Tisza és Teller elsőként ismerték fel, hogy a molekulaszínképet befolyásoló rezgési-forgási csatolásban a centrifugális erő mellett a Coriolis-erőnek is fontos szerepe van. Az említett megfigyelés magyarázatához azt kellett felismerni, hogy a Coriolis-erő hatása szimmetrikus pörgettyű-molekulákra sokkal nagyobb, mint lineáris molekulákra, és ennek különösen az elfajult rezgési állapotok esetén van jelentősége. Ilyenkor ugyanis a molekulának a szimmetriatengelye körüli forgása következtében felhasad a rezgési nívó. Szemléletesen szólva, a degenerált rezgések fölfoghatók úgy is, hogy egy kiszemelt atom körmozgást végez az egyensúlyi helye körül. Az egész molekula forgása miatt ébredő Coriolis-erő azonban a kétféle forgás egymáshoz képesti irányától függően egyik esetben növeli, másik esetben csökkenti a visszatérítő erőt, s így két különböző rezgési frekvencia adódik. Lineáris molekulánál ez az effektus nem lép föl, hiszen a C_∞ tengelyre vonatkozó tehetetlenségi nyomaték (és így az impulzusnyomaték is) nulla. Teller kvantummechanikai számításokkal meg is adta az eredetileg elfajult rezgési nívónak ezen Coriolis-felhasadására vonatkozó képletet. A motivációt jelentő rejtélyes megfigyelés magyarázata végül is az, hogy a degenerált rezgési nívók a Coriolis-csatolás miatt felhasadnak, és a különböző degenerált rezgési nívók felhasadása nem egyforma.

2.2 Molekulák rezgései, forgásai (1932-33)

Teller még egy sor további, különböző szerzőkkel, köztük saját diákjaival, írt cikkében foglalkozott molekulák rezgéseivel és forgásaival.

- Egy 1932-es cikkben például vizsgálta a csoportfrekvenciák kérdését, vagyis azt, hogy egyes atomcsoportok frekvenciái miért lehetnek olyan hasonlóak egészen különböző molekulákban (Bartholomé és Teller, 1932).
- 1932-ben Franck-kal és Sponer-ral publikáltak egy cikket, amelyben vizsgálták az SO_2 molekula rezgési és forgási állapotait alap- és gerjesztett állapotban, és kiszámították az ún. disszociációs határ értékét (Franck et al., 1932). Az eredmények jelentőségét az adta, hogy ez kizárta, hogy az SO_2 abszorpciós sávjainak kísérletileg megfigyelt nyomás általi erős kiszélesedése ütközések által indukált predisszociáció következménye. Ehelyett a kiszélesedés valamely szomszédos diszkrét állapotba való átmenet következménye, amelyet az ütközések tettek lehetővé.
- Weigert-tel közösen írt 1933-as cikkében több minimummal rendelkező potenciálfüggvénnyel leírható torziós rezgéseket vizsgált (Teller és Weigert, 1933).

2.3 Pöschl-Teller anharmonikus oszcillátor (1933)

Kétatomos molekulák rezgése csak kis amplitúdó esetén tárgyalható harmonikus oszcillátorként. Nagyobb amplitúdóra már nem hanyagolható el, hogy a potenciál alakja nem pontosan parabola. Egy anharmonikus oszcillátor energiaszintjei nem egyenletesen helyezkednek el, rezgési színképében pedig több vonal megjelenik, nagyjából az alapvonal felharmonikusai. A kétatomos molekulák potenciálgörbéje általában nagyon jól közelíthető az ún. Morse-függvénnyel. Göttlingenben Teller és Pöschl megmutatták (Pöschl és Teller, 1933), hogy a rezgési nívóknak kísérletileg adott sorozata esetén a Morse-potenciál nem az egyetlen lehetséges olyan függvény, amely a Schrödinger-egyenletbe helyettesítve megadja ezeket a rezgési nívókat, még abban az esetben sem, ha a nívókat egy 2 állandót tartalmazó képlettel elő lehet állítani. A potenciálfüggvény egyértelmű megválasztásához a molekula rotációs állandóira vonatkozó adatokat is fel kell használni. Az általuk bevezetett

$$V^{(A,B)}(x) = \frac{A(A-1)}{\cos^2(x)} + \frac{B(B-1)}{\sin^2(x)}$$

alakú trigonometrikus potenciált eredetileg csak tankönyvi példának szánták. Azóta kiderült, hogy szimmetriatulajdonságai miatt jól használható különböző fizikai jelenségek tárgyalásánál, a szórási folyamatoktól kezdve a nemlineáris optikáig.

2.4 Rezgési-forgási intenzitások, kiválasztási szabályok (1933)

A rezgési-forgási spektroszkópiában alpműnek számít Tellernek jó barátjával, a cseh fizikus Placzek-kal 1933-ban közösen írt cikke (Placzek és Teller, 1933). Ebben részletesen kiszámították a szimmetrikus pörgettyű-molekula forgási és rezgési-forgási Raman-színképében az

intenzitáseloszlást. Ehhez egyrészt szükség volt - a magspinek figyelembevételével - a rotációs nívók statisztikus súlyára. A kétatomos molekulákra alkalmazott módszer kiterjesztésével meghatározták tetszőleges atomot tartalmazó, a $D_{\infty h}$ pontcsoportoz tartozó szimmetrikus lineáris molekulák szimmetrikus és antiszimmetrikus forgási nívóinak statisztikus súlyát, nem nulla magspinek esetére is (Bose- és Fermi-statisztikára egyaránt). E súlyfaktorok egyúttal ezen molekulák orto és para módosulatainak egyensúlyi arányát is megadják.

Placzek és Teller levezették továbbá a szimmetrikus, illetve aszimmetrikus pörgettyű-molekulák rezgési-forgási Raman-színképére vonatkozó kiválasztási szabályokat. Ezek azért nem triviálisak, mert még ha szimmetrikus is a molekula, a polarizációs ellipszoidjának a tengelyei nem szükségszerűen esnek egybe a fő tehetetlenségi tengelyekkel, más szóval a külső tér által indukált elektromos dipólusmomentum változik miközben a molekula forog.

2.5 Herzberg-Teller formalizmus – a Franck-Condon elv általánosítása (1933)

Teller a doktorátus megszerzése után, 1930-33 között Göttingenben dolgozott. Az intézet igazgatója Franck volt, aki akkor már nemcsak a Nobel-díjat hozó Franck-Hertz kísérletről, hanem a molekulaszpektroszkópiában fontos Franck-Condon elvről is híres volt. Teller itt ismerkedett meg a nála néhány évvel idősebb Herzberggel, akinek 1928-30 között volt posztdoktori állása Franck-nál. Közös munkájukból 1933-ban született egy 37 oldalas, sokat idézett cikk (Herzberg és Teller, 1933). Megjegyezzük, hogy ez a munka is fontos része volt Herzberg spektroszkópiai munkásságának, amiért később kémiai Nobel-díjat kapott. A cikkben azt tárgyalták, hogyan változnak a kiválasztási szabályok, illetve általában az átmeneti valószínűségek, ha túllépnek a Franck-Condon (FC) közelítésen. A FC-elv lényege, hogy az elektrongerjesztés során, klasszikusan szólva, az atommagok egyhelyben maradnak. Mindehhez két közelítést kell alkalmazni: (I) a molekula hullámfüggvénye szeparálható az elektronok és a magok hullámfüggvényeinek szorzatára (ezt ma Born-Oppenheimer közelítésnek hívjuk, de akkoriban még nem nevezték annak), (II) az elektronok hullámfüggvényét pedig elég a molekula egyensúlyi helyzetében venni. A két feltevés következményeként a dipólátmenet mátrixeleme független lesz a magkoordinátáktól, és az átmeneti valószínűségek a rezgési hullámfüggvények átfedéséből adódó ún. FC-integrálok segítségével fejezhető ki.

Herzberg és Teller a FC-közelítésen túllépve azt vizsgálták, hogyan változnak az átmeneti valószínűségek, ha először a II feltevést, majd I-et is föladjuk. Érdekes módon manapság szűkebb értelemben szokás a Herzberg-Teller (HT) mechanizmusról beszélni, vagyis akkor, ha a Born-Oppenheimer közelítésen belül maradunk, de föladjuk a II feltételt. Ebben az esetben a Hamilton-operátor, az elektronok hullámfüggvénye, és emiatt az átmeneti valószínűségek is sorba fejthetők a normálkoordináták szerint. Ily módon pl. a FC-közelítésben tiltott átmenetek a HT-közelítésben megengedetté válhatnak.

A Herzberg-Teller sorfejtés alkalmazására a következő példát említjük. Molekulák Raman-spektrumának intenzitásviszonyait az Albrecht-formalizmus segítségével lehet számítani. Az Albrecht-elméletben egy molekula polarizálhatósága három perturbációs tag összegeként adódik: $A + B + C$. Az A tag úgy kapható, hogy a dipólátmenet mátrixelemeit a rezgésektől függetlenül konstansnak tekintjük, a Franck-Condon közelítés szellemében. A B és C tagok ezzel szemben a Herzberg-Teller sorfejtés szerint a mátrixelemeknek a normálkoordináták szerinti deriváltjával fejezhető ki. Általában a B és C tagokat elhanyagolják az A tag mellett. Ez akkor jogos

közelítés, ha a molekula potenciális energia-felülete alap- és gerjesztett állapotban különbözik egymástól - alapvetően abban, hogy a minimumuk más geometriánál van. A nagyon hosszú polimerláncok, mint például a poliacetilén esetében azonban az ún. szilárdtest limitben vagyunk, ahol egy elektrongerjesztés során a molekula (egydimenziós szilárdtest) geometriája változatlan marad. Ilyenkor az Albrecht-féle A tag eltűnik. A polimer ugyanakkor erős Raman-aktivitást mutat. Az intenzitásnak a gerjesztő lézer frekvenciájától való függését, a gerjesztési profilnak a rezonancia körüli viselkedését csak az elektron-fonon kölcsönhatásnak a Herzberg-Teller sorfejtésből következő B tagja segítségével lehet leírni. (A C tag nem rezonáns, tehát az érdekes tartományban elhanyagolható.) Kürti és Kuzmány a B tag segítségével részletesen vizsgálták a véges és végtelen hosszúságú polimerláncok rezonancia Raman gerjesztési profilját és értelmezni tudták a kísérleti megfigyeléseket.

2.6 Hand und Jahrbuch der Chemischen Physik (1934)

Ebben a kézikönyvben Teller összefoglalta addigi eredményeinek jelentős részét (Teller, 1934). A munka akkoriban több szempontból is alapvető műnek számított. Ez volt az első dolgozat, amely molekulák normálrezgéseinek meghatározásával és szisztematikus csoportelméleti jellemzésével foglalkozott. Aztán, egyebek között olyan, ma már tankönyvi feladatot is megoldott benne, mint egy nem-lineáris szimmetrikus pörgettyű-molekula szögsebességének és impulzusnyomatékának szimmetriatengelyre vonatkoztatott értékei közötti (nem teljesen triviális) kapcsolat. (A megoldás egyébként megtalálható Landau Elméleti fizika sorozatának I. kötetében is.) A kézikönyvben megmutatta azt is, hogy az infravörös aktivitáshoz az kell, hogy a rezgés során a molekula dipólusmomentuma megváltozzon, ehhez képest a kvadrupólusmomentum, illetve mágneses dipólusmomentum megváltozásának hatása az infravörös tartományban teljesen elhanyagolható. Megadta benne továbbá a szimmetrikus pörgettyű-molekula rezgési-forgási infravörös- és Raman-színképére vonatkozó kiválasztási szabályokat is.

Külön említést érdemel a "rezgő rotátor". Egy kétatomos molekula Θ tehetetlenségi nyomatéka, s így az ennek reciprokával arányos B rotációs állandója függ a rezgésektől:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

ahol B_e az egyensúlyi magtávolsághoz tartozó érték (merev rotátor közelítés). Teller harmad- és negyedfokú tagokat is tartalmazó potenciálra meghatározta α_e -t (Teller, 1934). Azt kapta, hogy az anharmonicitás miatt a tehetetlenségi nyomaték valamelyest megnő. Érdekes megjegyezni, hogy Teller eredménye szerint B_e egzaktul harmonikus potenciál esetén mindig valamivel *kisebb*, mint a merev rotátor közelítésben kapható érték.

2.7 Renner-Teller effektus (1934)

Göttingenben Teller azt a feladatot adta egyik diákjának, R. Rennernek, hogy határozza meg a szén-dioxid molekula azon átmeneteit, ahol az átmeneti dipólusmomentum merőleges a CO_2 tengelyére, és vizsgálja meg a CO_2 molekula szimmetriájának a kiválasztási szabályokra gyakorolt hatását. Ehhez a rezgések és az elektronállapotok közötti csatolást kellett figyelembe venni. A számolás során az volt a feltevés, hogy a molekula a degenerált gerjesztett állapotában is lineáris marad. Mivel az 1934-ben megjelent cikknek (Renner, 1934a) Renner egyedüli szerzője

volt, az elektronok és rezgések közötti csatolásnak degenerált elektronállapotokra való hatását sokáig Renner-effektusnak nevezték. Herzberg volt az, aki híres könyvében (Herzberg, 1991), sőt, 1971-es Nobel-díjas előadásában is, rámutatott Teller szerepére és azóta hívják ezt a jelenséget Renner-Teller effektusnak. Később jelentős hozzájárulása volt ehhez az elmélethez Longuet-Higginsnek is (Pople és Longuet-Higgins, 1958).

Történetileg Renner cikke volt az első jelentős munka, amelyik túllépett a Born-Oppenheimer közelítésen. A degenerált állapot miatt ugyanis az elektronok és a magok mozgását nem lehet adiabatikusan szétcsatolni.

Tágabb értelemben Renner-Teller effektus alatt az elektronok és a rezgések valamint forgások közötti csatolásnak a hatását értjük tetszőleges lineáris molekula degenerált állapotában. A jelenség matematikájáról a 5. fejezetben számolunk be részletesebben.

2.8 Teller-Redlich-féle szorzatszabály az izotópeffektusra (1935)

Redlich és Teller 1935-ben egymástól függetlenül kimutatták, hogy két izotóp molekulánál valamely adott szimmetriatípus minden rezgésére nézve a harmonikus frekvenciák hányadosainak szorzata független az erőállandóktól és csak az atomok tömegétől, valamint a molekula geometriai szerkezetétől függ, s erre a függésre meg is adták az általános összefüggést. Az anharmonicitás miatt a kísérletileg mérhető frekvenciákra ez ugyan már nem szigorúan igaz, azonban még így is igen hasznos a különböző izotópokra mért rezgési frekvenciák ellenőrzésére. Megjegyezzük, hogy cikk formájában csak Redlich közölte az eredményt (Redlich, 1935), azonban megint Herzberg (Herzberg, 1991) hívta föl a figyelmet, hogy ugyanezt Teller is megmutatta – azóta hívják Teller-Redlich szabálynak.

2.9 Jahn-Teller effektus (1936,1937)

Renner cikkéről (Renner, 1934a) Teller sokat vitatkozott Landauval 1934-ben Koppenhágában, nézeteltérésekre a 4.2 pontban még visszatérünk. Teller még abban az évben Londonban találkozott H.A. Jahn-nal¹. Jahn jól értett a csoportelmélethez s így kettőjüknek sikerült általánosan bebizonyítani, hogy elfajult elektronállapotok esetén a nemlineáris molekulák térszerkezete instabil. Ezért a molekula geometriája torzul, szimmetriája lecsökken, aminek következtében a degeneráció megszűnik. Ez a Jahn-Teller tétel².

Számos fizikai-kémiai rendszer létezik, ahol a Jahn-Teller torzulásnak fontos szerepe van. A Jahn-Teller tétel matematikáját és néhány alkalmazását a 4. fejezetben ismertetjük.

3 Teller Ede egyéb molekulafizikai munkássága

Teller az elektronok és a rezgések, forgások csatolásán kívüli további, tágabb értelemben vett molekulafizikai problémákkal is foglalkozott, köztük szilárdtestfizikai, statisztikus fizikai alkalmazásokkal is.

¹Érdekes megjegyezni Jahn és Teller munkahelyeinek kereszteződését: Jahn 1928-ban diplomázott a Londoni Egyetemen (ahol Tellernek 1933-35 között volt állása), majd 1935-ben doktorált Heisenbergnél Lipcsében – ahol Teller 5 évvel korábban doktorált).

²A tételt részletesen 1937-ben publikálták (Jahn és Teller, 1937), azonban egy rövid tartalmi kivonat már 1936-ban megjelent az Amerikai Fizikai Társaság 205. ülésének konferenciakiadványában (Jahn és Teller, 1936).

3.1 Szabad elektronok diamágnessége (1931)

Teller már Göttingenben volt állásban, de időnként visszalátogatott Lipcsébe. Egy ilyen alkalommal folyt bele Heisenberg és Landau vitájába a szabad elektronok diamágnességéről. Az általános nézet szerint ilyen diamágnesség nem létezik, mivel az állapotösszeg számításakor a vektorpotenciál beolvasható a kanonikus impulzusba és így eltűnik a mágneses tértől való függés. Landau szerint viszont a szabad elektronok mozgása következtében igenis csökkenhet a mágneses tér, tehát van diamágnesség. Heisenberg azonban úgy érvelt, hogy a mágneses teret csökkentő elektronok hatását kiegyenlíti a fém szélén lévő néhány elektron hatása, ugyanis ezeket az elektronokat újra meg újra visszatükrözi a térségbe a fém elektronjait befoglaló határ (skipping orbital). Teller egy cikkben (Teller, 1931) bebizonyította, hogy Landaunak van igaza. A térfogatba befoglalt elektronok határához közeli elektronok, éppen a Heisenberg-féle határozatlansági reláció miatt, érzik annak a térségnek a közelségét, ahová már nem léphetnek be. Következésképp ezek az elektronok a teljes arányuknál kevésbé vesznek részt a mágneses mező befolyásolásában. Ez a korrekció már elegendő volt Heisenberg és Landau vitájának megoldására.

3.2 Landau-Teller elmélet (1936)

Egy molekula stabilizálása szempontjából fontos annak ismerete, hogyan tud egy kémiai reakciót vagy egy fényel történő gerjesztést követően a többletenergia széteszani a molekula belső szabadsági fokai között. A rezgési populációnak folyadék fázisban történő relaxációját manapság is szokás a Landau-Teller elmélet segítségével meghatározni (Landau és Teller, 1936). Az elmélet a kontinuum oldószer és a diszkrét oldott molekula rezgési módusai közötti kölcsönhatást a lineáris válasz formalizmus keretében kezeli, és a segítségével meg lehet jósolni a hang csillapodásának a közeg molekuláris összetételétől és a hőmérséklettől való függését.

3.3 Wigner-Neumann-féle szinttaszítás ("level repulsion") általánosítása (1937)

Wigner Jenő és Neumann János 1929-ben vizsgálták, hogy ha egy folytonos paramétertől függő Hamilton-operátor sajátértékeit a paraméter függvényében ábrázoljuk, a kapott görbék mikor metszhetik egymást és mikor nem. Teller általánosította az eredményeket két vagy több szabadsági fok esetére (Teller, 1937).

Negyed századdal később Herzberg és Longuet-Higgins mutattak rá, hogy Teller munkája volt az első molekulafizikai példa arra jelenségre, amit azóta Berry-féle topológiai fázisnak hívnak.

3.4 Brunauer-Emmett-Teller egyenlet (1938)

1938-ben egy fizikokémikus, a magyar származású Brunauer, gázok adszorpciójával kapcsolatban fordult Tellerhez. A hagyomány szerint Teller másnap átadta Brunauernek a jelenség matematikai leírását. Az ennek alapján megírt cikkben (Brunauer et al., 1938) (a harmadik szerző az amerikai Emmett volt) általánosították a monomolekuláris rétegekre vonatkozó Langmuir-izoterma egyenletét. Ez utóbbi egyetlen molekularétegnek egy felületen történő adszorpciójára adja meg a felület lefedettségének a nyomástól vagy a koncentrációtól való függését. A három

szerző nevének kezdőbetűit jelző BET-egyenlet ugyanezt tetszőleges számú molekularéteg esetére adja meg.

3.5 H-atom kétfotonos legerjesztődése (1940)

Teller 1940-ben Breit-tel közösen írt cikkében megállapította, hogy az interstelláris hidrogénatom metastabil $2s$ állapotának legerjesztődéséért elsősorban a kétfotonos emisszió a felelős (Breit és Teller, 1940).

3.6 Lyddane-Sachs-Teller összefüggés (1941)

Egy 1941-es cikkben (Lyddane et al., 1941) Teller és munkatársai fölállítottak egy, a szilárdtestek optikai tulajdonságaira vonatkozó hasznos összefüggést. Ez az ún. Lyddane-Sachs-Teller összefüggés az ionos kristályok rezgési spektroszkópiájában használatos leginkább, és a sztatikus és a nagyfrekvenciás dielektromos "állandó" (a dielektromos függvény valós része) között teremt kapcsolatot. Tekintsünk egy ionos kristályt, amelyben az ionoknak csak egy rezgési módusuk van. A dielektromos függvény a módus alatti és feletti frekvencián egy-egy állandóhoz tart, és értékükre az alábbi kifejezés érvényes:

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

ahol ω_{LO} a longitudinális, ω_{TO} pedig a tranzverzális optikai fonon frekvenciája, ϵ_0 a sztatikus dielektromos állandó, ϵ_∞ pedig a nagyfrekvenciás dielektromos állandó, ami a vizsgált gerjesztés fölötti folyamatok hatását foglalja össze a dielektromos függvényre. Az összefüggés általánosítható több rezgés esetére is, és többek között arra használható, hogy a benne szereplő négy mennyiség közül hármat megmérve a negyedik, esetleg nehezen mérhető mennyiség értékét kiszámítsuk.

3.7 Ashkin-Teller modell (1943)

1943-ban Teller egy doktoranduszával, Ashkin-nal általánosította a fázisátalakulások elméletéből ismert Ising-modellt (Ashkin és Teller, 1943). A 60-as évek óta kiderült, hogy az Ashkin-Teller modell, az Ising modellel együtt, egy sokkal általánosabb család tagja. Ez a család fontos szerepet játszik a fázisátalakulások vizsgálatában, sőt a részecskefizikai hűrelméletben is.

3.8 Metropolis-Teller algoritmus (1953)

A fizikában számtalan helyen használt stochasztikus Monte Carlo módszerek egyik standard fajtája a Metropolis algoritmus, amit egy 1953-ban írt cikkben írtak le Teller és munkatársai (Metropolis et al., 1953). A szerzők között szerepel Teller egy korábbi tanítványa, valamint Teller felesége ("Mici") is.

3.9 Thomas-Fermi-Dirac közelítés vizsgálata (1962)

Tellert mindig is izgatta az atomokra bevezetett Thomas-Fermi modell, annak erősségei és gyengeségei. A továbbfejlesztett változatok, a Thomas-Fermi-Dirac, illetve Thomas-Fermi-Weizsäcker közelítések a napjainkban molekulákra kidolgozott nagy teljesítőképességű sűrűségfüggő módszerek előfutárai. Wigner 60. születésnapjára készült egy ünnepi kiadvány, amibe Teller egy cikket írt, amelyben megmutatta, hogy a Thomas-Fermi-Dirac közelítésben nem alakulhat ki kémiai kötés (Teller, 1962).

Most rátérünk a már említett két molekulafizikai jelenségre, a Jahn-Teller tétel és a Renner-Teller effektus részletesebb ismertetésére. Megkíséreljük elmondani ezen jelenségek fizikai lényegét és matematikáját, különös figyelmet fordítva azokra az újabb magyarországi kutatásokra, amelyek ezen jelenségek kvantitatív leírására vonatkoznak konkrét molekulafizikai rendszerekben.

4 A Jahn-Teller tétel

4.1 A Jahn-Teller effektus lényege

A természet szereti a szimmetriát. A növények, az állatok formái sőt maga az emberi test is közel szimmetrikusak. Szimmetriával gyakran dolgozik a művészet is: a szép épületek például gyakran mutatnak határozott szimmetriát. Ez a szimmetria azonban sohasem tökéletes: az alapvetően meghatározó szimmetria merevségét mind a természetben, mind a művészetekben kicsi, de fontos szimmetriasértések oldhatják.

Ennek a megfigyelésnek egy matemaikailag szigorban öntött formája érvényes a molekulák világában is. A molekulákról általában elmondható, hogy egyensúlyi állapotban térszerkezetük a lehető legszimmetrikusabb. A metán tetraéderes, a benzol hatszögös, a fullerén ikozaéderes stb. Egy látszólag kevésbé fontos elektronszerkezeti finomság, néhány elektronnívó degenerációja azonban arra vezethet, hogy a térbeli szimmetria (általában kissé) eltorzul. Ez a Jahn-Teller (JT) effektus lényege.

4.2 Születéstörténet

Teller Ede maga mesélte el (Teller, 1982), hogy a JT effektust voltaképpen Landau fedezte fel. A dolog úgy történt, hogy – a lineáris molekulákra vonatkozó Renner-Teller hatás felfedezése után – Landau azt mondta Tellernek, hogy a szimmetrikus molekulák degenerált állapotban instabilok kell legyenek. Teller ezt nem akarta elhinni, és bár Landau makacszkodott egy ideig, végül feladta. Teller pedig azért nem akart hinni Landaunak, mert a lineáris molekulákra érvényes Renner-Teller tételben az állítás cáfolatát látta. A beszélgetés után Jahn és Teller hamar rájöttek, hogy mégis Landaunak volt igaza, csak a tétel lineáris molekulákra nem vonatkozik. A tétel bizonyítását végül is Jahn és Teller adta meg (Jahn és Teller, 1936, 1937), ezért az effektust róluk nevezték el, de talán nem véletlen, hogy a Jahn–Teller tétel meglehetősen alaposan szerepel az elméleti fizikát felölelő híres Landau-sorozat III., kvantummechanikáról szóló kötetében.

4.3 Matematikai vonatkozások

A JT tétel lényegét legvilágosabban a csoportelmélet segítségével érthetjük meg. Tekintsünk egy többatomos molekulát, amelynek Ψ hullámfüggvénye a molekula szimmetriacsoportjának valamelyik Γ_Ψ egydimenziós ábrázolása szerint transzformálódik. Ekkor a

$$\rho = \Psi^* \Psi \quad (1)$$

elektronsűrűség a $\Gamma = \Gamma_{\Psi^*} \otimes \Gamma_\Psi$ direktszorzat ábrázolás szerint transzformálódik. Mivel azonban bármely egydimenziós ábrázolás saját konjugáltjával vett direktszorzata a totálszimmetrikus ábrázolás, az elektronsűrűség is totálszimmetrikus lesz. Ez egyszerűen azt a tényt fejezi ki, hogy amilyen a molekula szimmetriája, olyan az elektronsűrűsége.

A Hellmann-Feynman tétel szerint a molekula atommagjaira hat erő

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial H}{\partial R} d\vec{r}, \quad (2)$$

ahol H a molekula energiaoperátora, ami szintén totálszimmetrikus. Ezért aztán a magokra ható erők is megfelelnek a molekula szimmetriájának, a szimmetria egy esetleges relaxáció során is megőrződik. Határesetben az egyensúlyi konfiguráció is szimmetrikus lehet.

Egészen más a helyzet akkor, ha Ψ egy többdimenziós irreducibilis ábrázolás egyik komponense. Ekkor a (1) sűrűségfüggvény nem kell totálszimmetrikus legyen, így a molekula atomjaira ható erők sem feltétlenül azok. Ekkor pedig a szimmetria elvész: a molekula eltorzul.

Kérdés azonban, hogy milyen irányba? Erre a választ a következőképpen adhatjuk meg.

Egy molekula Hamilton operátorát felírhatjuk a Q_i normálkoordináták szerinti mint a szimmetrikus pont körül vett *Herzberg-Teller sorfejtés* alakjában:

$$H = H^0 + \sum_i V_i Q_i + \sum_{ik} V_{ik} Q_i Q_k + \dots$$

ahol V_i, V_{ik} az elektronszerkezettől függő együtthatókat jelöli. Ebből $\frac{\partial H}{\partial Q_i} = V_i$ miatt láthatjuk, hogy Q_i és V_i ugyanolyan szimmetriájú, tehát a fenti sorfejtés $V_i Q_i$, stb. tagjai egyenként akkor is totálszimmetrikusak, ha maga a V_i operátor a Γ_i nem totálszimmetrikus ábrázolás szerint transzformálódik. Tartozzék most a molekula hullámfüggvénye egy többdimenziós (degenerált) ábrázoláshoz, amit jelöljünk Γ -val. Ekkor maga a hullámfüggvény nem egyértelműen definiált, csak az összes degenerált

$$\{\Psi_a\}_{a=1,2,\dots,f}$$

vektor által kifeszített f -dimenziós altérnek van fizikai jelentése. Építsük föl az energiaoperátor elsőrendű részének mátrixát ezen a bázison:

$$W_{ab} = \sum_i Q_i \langle \Psi_a | V_i | \Psi_b \rangle.$$

A szimmetrikus magkonfiguráció – a (2) Hellmann-Feynman tétel miatt – akkor lehet egyensúlyban, ha az összes W_{ab} mátrixelem nulla. Mivel itt Q_i -k kicsiny de tetszőleges értékű mennyiségek, ez csak akkor állhat fenn, ha az összes $\langle \Psi_a | V_i | \Psi_b \rangle$ mátrixelem eltűnik. Ennek csoportelméleti feltétele viszont az, hogy a

$$\Gamma^* \otimes \Gamma_i \otimes \Gamma$$

direktszorzat reprezentáció ne tartalmazza a totálszimmetrikus ábrázolást. Ha Γ egydimenziós volna, $\Gamma^* \otimes \Gamma$ biztosan totálszimmetrikus lenne, és mivel Γ_i biztosan nem az (a szimmetriából kivívó rezgéseket vizsgálunk), $W_{ab} = 0$, tehát a szimmetrikus pont egyensúlyi lehetne. Most azonban Γ többdimenziós, $\Gamma^* \otimes \Gamma$ nem az egységábrázolás, így tartalmazhatja Γ_i -t. Ha pedig ez így van, $W_{ab} \neq 0$, a molekula atomjaira valamelyik nemszimmetrikus normálkoordináta irányában szükségképpen erők hatnak: fellép a JT torzulás. A torzulás lehetséges irányait úgy kell megkeresni, hogy megkeressük azokat a normálkoordinátákat (azokat a Γ_i szimmetriákat), amelyek szerepelnek a $\Gamma^* \otimes \Gamma$ f^2 -dimenziós ábrázolásban.

Híres példa a metán molekuláé, amelynek nemszimmetrikus normálrezgései a T_d csoport kétdimenziós E vagy háromdimenziós T_2 ábrázolásához tartoznak. Ha a molekula degenerált hullámfüggvénye E szimmetriájú (ami gerjesztett- vagy ionizált állapot esetén fordulhat elő), akkor

$$\Gamma^* \otimes \Gamma = E \otimes E = 2A_1 \oplus E.$$

Ha pedig egy T_1 szimmetriájú, 3-szor degenerált hullámfüggvényt tekintünk, akkor

$$\Gamma^* \otimes \Gamma = T_1 \otimes T_1 = A_1 \oplus E \oplus T_2.$$

A felbontásban mindkét esetben megtalálhatjuk a torzító irányú normálkoordinátákat: E az első esetben, E vagy T_2 a másodikban. Ha több lehetőség is van, akkor csoportelméleti eszközökkel nem állapítható meg, hogy melyik a kedvezőbb: ehhez el kell végezni a konkrét számításokat.

Mivel a torzulás egy vagy több szimmetriaelem elvesztésével jár, szükségképpen egy alcsoportba vezet. Itt a hullámfüggvény degenerált ábrázolása már nem feltétlenül irreducibilis. Ha ezt a reducibilis ábrázolást az alcsoport irreducibilis ábrázolásai szerint kiredukáljuk, csak az egydimenziós ábrázolásokra érdemes odafigyelni. Ha ugyain a szimmetriavesztés többdimenziós ábrázoláshoz tartozó hullámfüggvényt eredményezne, a fent mondottak érvényesek lennének az alcsoportra, és a torzulás nem állna meg.

A lineáris molekulák azért nem torzulnak, mert nincs olyan normálrezgésük, amelynek szimmetriája szerepelne az E_l szimmetriájú degenerált hullámfüggvény $E_l \otimes E_l$ direktszorzatában.

A magyar nyelvű olvasó további információkat kaphat pl. a összefoglalókból. A nemzetközi irodalom pedig ebben a témában (is) szinte beláthatatlanul hatalmas.

4.4 Kémiai példák

Most néhány olyan, anyagszerkezeti vonatkozású kérdést szeretnénk megemlíteni, amelyek megoldásában a JT torzulás és ennek csoportelméleti analízise igen fontos szerepet játszik.

4.4.1 Fullerének torzulásai

A fullerének prototípusa, a C_{60} molekula igen nagy, ún. ikozaéderes szimmetriával rendelkezik. Ez a természetben előforduló legnagyobb véges pontcsoport szimmetriája. Jellemző rá, hogy nemcsak 3-, hanem 4- és 5-szörösen elfajult állapotok is megjelennek az elektronszerkezetében. Alapállapota nem degenerált, mert legfelső elektronhéján éppen teljesen betöltődik egy 5-ször degenerált alhéj (kvázi nemesgáz szerkezet). Ha azonban gerjesztjük vagy ionizáljuk a molekulát, az elektronikus hullámfüggvény degenerálttá válhat, és a molekula a JT torzulás folytán elveszíti ikozaéderes szimmetriáját. Az ionizált állapotok torzult szerkezetét próbálgatásos alapon, csoportelméleti analízis nélkül is meg lehet határozni. A sok, energiában egymáshoz közel eső

gerjesztett állapot felderítésekor a csoportelméleti megközelítés nélkülözhetetlen, mert csak ennek segítségével érhető el, hogy a számítás során a molekula ne véletlenül torzuljon egyik vagy másik állapotba, hanem kívánság szerint vegyen fel adott szimmetriájú elektronállapotot.

A Jahn-Teller torzult állapotoknak különösen nagy jelentőségük van a tripllett nívók esetében. Ezeket a nívókat azért hívják így, mert mágneses térben 3 állapotra hasadnak fel. Relativisztikus okokból azonban külső mágneses tér nélkül is parányi különbség mutatkozik a 3 tripllett nívó energiája között, ami modern ESR spektroszkópiai módszerekkel jól mérhető. A jelenség neve találón: zérustér-felhasadás, ZFS. Oka a molekulán belüli spin-spin, illetve spin-pálya felhasadásban rejlik. A JT torzulás jelentőségét az adja, hogy a ZFS jelenségre vonatkozó kiválasztásai szabályok miatt egy ikozaédes molekulában nincs zérustér felhasadás. Mivel azonban a tripllett gerjesztett állapotok JT aktívak, a molekula elveszti ikozaédes szimmetriáját, és a D_{5d} pontcsoporttal jellemezhető szerkezetbe torzul. Itt azonban a kiválasztásai szabályok már megengedik a tripllett nívók spontán felhasadását. A ZFS jelensége tehát ebben az esetben a C_{60} molekula JT torzulásának szép, kísérletileg is ellenőrzött megnyilvánulása.

A fenti megfontolások és számítások kiterjeszthetők kisebbés nagyobbfullerénekre is.

Mind a C_{60} , mind a többi fullerén esetében a torzulás mennyiségileg kicsi: a kémiai kötések hosszában század Å, energiában néhány 10 meV nagyságrendű. Ezért a torzulás közvetlen kimutatása nem lenne könnyű feladat, de szerencsére a szimmetriára érzékeny spektroszkópiai módszereket segítségül hívhatjuk. Ilyen a már említett ESR módszer mellett a rezgési spektroszkópia.

Az ikozaédes szimmetria miatt a C_{60} molekulának 174 rezgési szabadsági foka közül csak négy, egyenként háromszorosan degenerált infravörös aktív módusa van. Már kismértékű torzulás is változásokat eredményez a spektrumban: az aktív degenerált módusok felhasadását, és az inaktív módusok megjelenését. Ezek számából nagy biztonsággal következtethetünk a torzult szimmetriára.

A semleges molekulák gerjesztett állapotai mellett Jahn-Teller torzulásra hajlamosak azok a fulleridionok is, amelyekben a C_{60} legalacsonyabb betöltetlen (T_u) szintje részlegesen töltődik be elektronokkal, tehát az 1-5 töltésű fulleridionok. Ezek Jahn-Teller torzulásairól külön könyv jelent meg, ezért csak nagy vonalakban ismertetjük a legfontosabb tulajdonságokat. Ezekben a "töltött gömbökben" egy különleges mozgás, az ún. pszeudorotáció fordul elő, melynek során a torzulás végigmegy a gömb felületén, anélkül, hogy a molekula maga elfordulna. Ha a pszeudorotáció gyorsabb, mint a rezgés frekvenciája, akkor az egyes torzulások kiátlagolódnak, és a rezgési spektrumok nagyobb szimmetriájúnak mutatják a molekulát, mint az a csoportelméleti számításból következne. Ez a dinamikus Jahn-Teller effektus. (Ugyanez igaz az elektrongerjesztésekre is: gyorsítóban előállított szabad ionokban közeli infravörös spektroszkópiával sikerült az effektust kimutatni.) A pszeudorotáció kristályokban is előfordul, és hatása abban jelentkezik, hogy a kristályszimmetriához képest magas hőmérsékleten a rezgési módusok száma lecsökken, anélkül, hogy szerkezeti fázisátalakulás történné. A látszólagos szimmetriacsökkenés magyarázata ilyenkor a pszeudorotáció aktiválódása a hőmérséklettel.

4.4.2 Torzulhatnak-e a nanocsövek?

Jelenleg vizsgálják azt az érdekes kérdést, hogy a szabályos szén nanocsövek, amelyek C_n szimmetriával rendelkeznek, mutathatnak-e JT torzulásokat. Ez azért delikát kérdés, mert a C_n csoport voltaképpen ábeli, a komplex konjugált irreducibilis ábrázolások fellépte miatt mégis

generál kétszer elfajult energianívókat a csövek spektrumában. A semleges csövek totálszimmetrikusak ugyan, de a C_{60} molekulához hasonlóan gerjesztett vagy ionizált állapotaik torzulhatnak. A torzulás hosszú csövekre nem figyelhető meg, hiszen a sokezer elektronhoz képest egy-két elektron elvesztése, hozzáadása vagy gerjesztődése alig változtatja meg egy nagy cső elektron-szerkezetét. A rövid, nyitott végű csövek esetében azonban a számítások a fullerénekhez képest több nagyságrenddel nagyobb torzulási energiát jósolnak, ami a jelenséget felettébb érdekessé teszi. Az erősebb torzulást valószínűleg a nyitott csövek kisebb merevsége okozza.

4.4.3 A benzol molekula fotoelektron spektruma

A benzol molekula fotoionizációjával állítható elő a benzol anion; e folyamat során észlelhető fotoelektron spektrumban jól megfigyelhető a Jahn-Teller effektus hatása. Ezt Szalay német kollégákkal részletesen vizsgálta.

A benzol molekula szénatomjai szabályos hatszög csúcspontjaiban helyezkednek el, így a molekula a D_{6h} pontcsoportba tartozik. Már a legegyszerűbb Hückel-elmélet is megadja, hogy a semleges benzol molekula legfelső betöltött pályája degenerált (E_{1g} szimmetriájú). A két degenerált pályán azonban négy elektron található (teljesen betöltött), ezért a semleges molekula hullámfüggvénye teljesen szimmetrikus. Ha azonban a molekulából eltávolítunk egy elektront (ionizáljuk), e degenerált pályán párosítatlan elektronok maradnak vissza, és az ion alapállapota degenerált lenne ($\tilde{X}^2 E_{1g}$). A Jahn-Teller-tétel alapján (l. 4.3 fejezet) azonban azt várjuk, hogy az atommagok elmozdulása révén az ion stabilizálódik, az egyensúlyi szerkezet D_{2h} szimmetriájú lesz. De nem csak az alapállapotú, hanem további gerjesztett ionállapotokra vonatkozóan is figyelembe veendő a Jahn-Teller torzulás: az öt legalacsonyabb, D_{6h} szerkezethez tartozó ionállapot közül három degenerált, ezek egy szűk, 5 eV-os tartományt fednek le. Mindhárom degenerált állapot esetében az E_{2g} szimmetriájú rezgések (négy pár rezgés) Jahn-Teller aktívak. Tekintettel ezekre, valamint a semleges molekula szimmetrikus szerkezetére, a fotoionizációs spektrum nem írható le a szokásos Born-Oppenheimer közelítés keretében, szükséges a különböző állapotok között a magok elmozdulása révén megvalósuló kölcsönhatást (vibronikus kölcsönhatást) is figyelembe venni. E leírás szempontjából talán a legfontosabb a különböző állapotok potenciálfelületeinek ún. kónikus átmetszése: a Jahn-Teller aktív koordináták mentén a különböző állapotokhoz tartozó potenciálfelületek kereszteződnek, a spektrum szimulációjakor ezek együttes kezelése szükséges. Szalay és mksai magaszintű ab initio módszerrel pontos energiafelületeket számítottak ki, majd ezen felületek felhasználásával a magmozgás dinamikáját figyelembe véve az ún. LVC (linear vibronic coupling), illetve MC-TDH (multiconfiguration time dependent Hartree) hullámcsomag propagációs módszerek keretében szimulálták a fotoelektron spektrumot. A számítások megmutatták, hogy a szimulált spektrum csak akkor adja vissza a kísérleti spektrum lényegi elemeit, ha a különböző elektronállapotok csatolását is figyelembe vesszük. Az átmetszések felelősek azért is, hogy a benzol kation, ellentétben a fluorozott analógokkal, nem rendelkezik fluoreszcenciás spektrummal: a többszörös átmetszések sugárzásmentes stabilizálódást tesznek lehetővé vissza az alapállapotba.

A fenti példákon kívül természetesen mind Magyarországon, mind külföldön hatalmas mennyiségű kísérleti és számítási munkát végeztek, amelyek aláhúzzák a Jahn-Teller tétel kémiai jelentőségét. Ezek töredékének ismertetése is szétfeszítené cikkünk kereteit. Ezért – a tel-

jesség igénye nélkül – csak néhány magyar vonatkozást említünk meg. Hargittai és munkatársai fémhalidok JT torzulását követték nyomon kvantumkémiailag számításokkal. Tarczay és munkatársai méréseket és számításokat végeztek, hogy elsőfajú ill. pszeudoJT torzulásokat mutassanak ki különböző vegyületekben. Vibók és mksai idevágó munkásságának többsége a Renner-Teller effektusra vonatkozik, de foglalkoztak a JT effektussal is. Rockenbauer ESR spektroszkópiával detektálta a JT effektust dopolt histidine molekulákban.

5 A Renner-Teller effektus

5.1 A Renner-Teller effektus lényege

Ha a molekula térszerkezete lineáris, akkor a megfelelő pontcsoport tartalmaz degenerált reprezentációkat, ezért számítani lehetne a Jahn-Teller effektus fellépésére. Renner (Renner, 1934a) azonban megmutatta, hogy lineáris molekulák esetében más a helyzet.

Lineáris rendszerek esetében a Π szimmetriájú degenerált elektronállapot a leggyakoribb, ekkor pl. egy elektron hiányzik a π (degenerált) pályáról. Erre:

$$\Gamma^* \otimes \Gamma = \Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta. \quad (3)$$

Mivel a lineáris molekula rezgései csak totálszimmetrikusak (Σ^+) vagy Π szimmetriájúak lehetnek, nincs olyan rezgés, mely mentén lineárisan csökkenne az energia, a Jahn-Teller-tétel nem érvényes. Renner arra mutatott rá, hogy ebben az esetben az elektronok és a magok mozgását más okból kell együtt tárgyalni: Π elektronállapot és Π rezgési állapot esetén a molekula teljes szimmetriáját a két irreducibilis ábrázolás direktszorzata határozza meg:

$$\Pi \otimes \Pi = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta \quad (4)$$

Négy ún. “vibronikus” állapotot kapunk tehát: a Σ^+ , Σ^- egydimenziós (nem degenerált) valamint a Δ degenerált állapotot, azaz a vibronikus kölcsönhatás következtében a rendszernek három különböző energiaszintje lesz. Elegendően pontos spektroszkópiailag módszerekkel az energiakülönbség kimérhető, a felhasadást Renner-Teller felhasadásnak nevezik. A jelenség mögött a π pályán lévő elektron impulzusmomentumának (ennek z irányú vetülete 1, illetve -1 lehet) és a hajlítási rezgéshez tartozó impulzusmomentum kölcsönhatása áll. Az x és az y irányú rezgéseknek is lehet olyan lineárkombinációit képezni, melyek a középső atom óramutató járással egyező, illetve ellentétes forgásának felelnek meg, azaz a rezgéshez is rendelhető impulzusmomentum 1, illetve -1 sajátértékkel. Figyelembe véve az elektron- és magmozgásból származó impulzusmomentumok kölcsönhatását, érthető a degeneráció megszűnte.

Csoportelmélet nélkül is megérthető a jelenség: tekintsünk egy lineáris molekulát, melyet a koordináta rendszer z tengelye mentén helyezünk el. Legyen ennek a molekulának egy Π szimmetriájú degenerált pályája, melyen egy elektron van. Ezt az elektront elhelyezhetjük a pálya egyik komponensén, mondjuk azon, amely az x irányban mutat. Az y irányba mutató komponens tehát üres. Most tekintsük a molekula hajlítási rezgéseit: ennek is van egy x és egy y komponense, melyek szimmetria alapján a Π degenerált rezgés két komponensét testesítik meg. Azonban az x irányú pályán jelenlévő párosítatlan elektron miatt most a molekula x , illetve y irányba való hajlítása nem degenerált, a rezgési spektrumban nem egy, hanem két vonal jelenik meg, a rezgési energiaszint felhasad – ez a Renner-Teller felhasadás.

Ámbár a Jahn-Teller hatáshoz hasonlóan a Renner-Teller felhasadás leírásához is a magok és elektronok együttes mozgását kell figyelembe venni, belátható, hogy ez megtehető a Born-Oppenheimer közelítés keretein belül. A lineáris geometriából kitérített szerkezethez meghatározható a megfelelő elektronenergia, azaz a potenciálfelületek. A kölcsönhatás erősségének megfelelően három lehetőség ismert. Igen gyenge kölcsönhatás esetén a hajlított molekula esetén megszűnik ugyan a degeneráció, de az energia minimuma a lineáris molekulához kapcsolható. Ebben az esetben a spektrumban a hajlítási rezgések enyhén felhasadnak. Ha a kölcsönhatás erősebb, akkor az egyik hajlítási koordináta mentén csökkenhet az energia, a molekula egyensúlyi geometriája nem lesz lineáris, míg a másik komponens lineáris. Végezetül előfordulhat az is, hogy mindkét koordináta mentén csökken az energia, a molekulának mindkét állapotához hajlított egyensúlyi geometria tartozik. Az alábbi példák között mindkettőre mutatunk példát.

5.2 Renner-Teller effektus molekulák rezgési és gerjesztési spektrumában

A fentebb említett első típushoz tartozik az NCO, NCS és a HCCS molekulák (gyökök) alap és első gerjesztett állapotai is. Az egyensúlyi geometria tehát lineáris, azonban az eredetileg degenerált hajlítási módusok felhasadnak. A Born-Oppenheimer potenciálfelületeket magas szintű ab initio számításokkal határozták meg, majd a rezgési spektrumot a Renner-Teller effektus figyelembevételével számították ki. Azokra a rezgésekre, melyekre rendelkezésre állt kísérleti felhasadás, az elmélet és a kísérlet között nagyon jó egyezés volt megállapítható.

A HCCO molekula izoelektronos az NCO molekulával, azonban ebben az esetben mégis a Renner-Teller hatás második típusa valósul meg az alapállapotban, míg a gerjesztett állapot ismét az első típusnak felel meg. Ebben az esetben a számítások nagyon hasznosnak mutatkoztak, hiszen ez alapján derült fény arra, hogy a HCCO Krishnamachari és Venkatasubramanian által 1984-ben mért kísérleti UV spektruma nem is a HCCO-tól származik: a szerzők a HCCO állapotait analógnak tekintették a HCCS molekulával, ennek a feltételezésnek a spektrum jellege meg is felelt. Azonban a számítások rámutattak a HCCO és a HCCS szerkezetének különbözőségére, ami a gerjesztési energia jelentős eltéréseivel jár. Az elméleti eredmények ismeretében sikerült a HCCO spektrumát azonosítani a spektrum egészen más tartományában, mint azt a fent idézett indiai kollégák gondolták.

6 Záró gondolat

Ebben a tanulmányban Teller Ede molekulafizikai munkásságát és ezek (főként magyarországi) továbbgyűrűzéseit mutattuk be. Érdemes kimondani, hogy ez a munkásság igencsak jelentős. Teller, aki a közvéleményben az atombomba atyjaként jelenik meg, és akit a legtöbb fizikus elsősorban magfizikusnak tart, egy ettől jelentősen különböző tudományban, a molekulafizikában folyamatosan, több évtizeden keresztül dolgozott és ért el világraszóló eredményeket. Köztük olyanokat, amik azóta is lendületben tartják a molekulafizikát és a kvantumkémiaiát.

Ebben a cikkben a szövegben felsorolt hivatkozások közül terjedelmi okokból kizárólag Teller Edére és közvetlen munkatársaira történő idézeteket sorolunk fel. A teljes hivatkozásjegyzék megtalálható a http://virag.elte.hu/kurti/teller_100_eves.pdf weboldalon.

References

- J. Ashkin – E. Teller (1943):, Phys. Rev.,* **64**, 178.
- E. Bartholomé – E. Teller (1932):, Z. Physik. Chem.,* **B19**, 366.
- G. Breit – E. Teller (1940):, Astrophys. J.,* **91**, 215.
- S. Brunauer – P. Emmett – E. Teller (1938): J. Am. Chem. Soc.,* **60**, 309.
- J. Franck – H. Sponer – E. Teller (1932): Z. Physik. Chem.,* **B18**, 88.
- G. Herzberg (1991): Molecular Spectra and Molecular Structure, Reprint Edition, Kriegeri, Malabarr*
- G. Herzberg – H. C. Longuet-Higgins (1963): Discuss. Faraday Soc.,* **35**, 77.
- G. Herzberg – E. Teller (1933): Z. Physik Chem. B.,* **21**, 410.
- J. A. Jahn – E. Teller (1936): Phys. Rev.,* **49**, 874.
- J. A. Jahn – E. Teller (1937): Proc. Roy. Soc. (London),* **A161**, 220.
- L. Landau – E. Teller (1936): Physik. Z. Sowjetunion,* **10**, 34.
- R. H. Lyddane – R. G. Sachs – E. Teller (1941): Phys. Rev.,* **59**, 673.
- N. Metropolis – A. Rosenbluth – M. Rosenbluth – A. H. Teller – E. Teller (1953): J. Chem. Phys.,* **21**, 1087.
- G. Placzek – E. Teller (1933): Z. Physik,* **81**, 209.
- J. A. Pople – H. C. Longuet-Higgins (1958): Mol. Phys.,* **1**, 372.
- G. Pöschl – E. Teller (1933): Z. Physik,* **83**, 143.
- O. Redlich (1935): Z. Physik Chem. B.,* **28**, 371.
- R. Renner (1934a): Z. Phys.,* **92**, 172.
- E. Teller (1962): Rev. Mod. Phys.,* **34**, 627.
- E. Teller (1934): Hand- und Jahrb. d. Chem. Phys. 9, II,* 43.
- E. Teller (1930): Z. Phys.,* **61**, 458.
- E. Teller (1982): Physica,* **114A**, 14–18.

E. Teller (1931): Z. Phys., 67, 311.

E. Teller (1937): J. Phys. Chem., 41, 109.

E. Teller – L. Tisza (1932): Z. Physik, 73, page 791.

E. Teller – K. Weigert (1933): Gött. Nachr., 218.

Magyar Tudomány, 2008 március, 301.o.