TELLER EDE UJJLENYOMATAI A MOLEKULAFIZIKÁBAN[1]

Kürti Jenő
az MTA doktora, egyetemi tanár
ELTE Fizikai Intézet, Biológiai Fizika Tanszék
kurti@virag.elte.hu

Kamarás Katalin
az MTA doktora, tudományos tanácsadó
MTA Szilárdtestfizikai
és Optikai Kutatóintézet

Szalay Péter
az MTA doktora, egyetemi tanár
ELTE, Kémiai Intézet
Elméleti Kémia Laboratórium

Surján Péter
az MTA doktora, egyetemi tanár
ELTE, Kémiai Intézet
Elméleti Kémia Laboratórium

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 koncentrálunk, ahol első eredményeit érte el. Bevezetésképpen röviden vázoljuk az utat, ahogy fiatalon 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 fellegvárában, Karlsruhében 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 Arnold Sommerfeldnél, majd Lipcsében Werner Heisenbergnél. Heisenberg körül akkoriban egy húszegynéhány fős nagyon aktív nemzetközi csoport dolgozott. A munkatársak átlagos életkora nem érte el a harminc évet. Közülük is az egyik legfiatalabb Teller volt. Talán csak Carl von Weizsäcker volt nála is fiatalabb, Lev Davidovics Landau pedig szinte napra pontosan vele egyidős.

Heisenberg témavezetésével doktorált 1930-ban, huszonkét évesen. Doktori disszertációjának témája a hidrogén-molekulaion gerjesztett állapotainak kvantummechanikai vizsgálata volt. Teller az általa „lélekölőnek" és „érdektelennek" nevezett számításokat a Max Born és Robert 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 abból, hogy az intézetben lakva éj-

[1] Teller Ede 100. születésnapjára

szakánként 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 James Franck tanársegédjeként. Közben, 1932-ben, magyar állami ösztöndíjjal látogatást tett Enrico Fermi-nél 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 1933–34-es koppenhágai tanulmányút jelentős mérföldkő volt az életében. Sokat tanult Bohrtól, és kiváló kollégákkal ismerkedett meg, köztük az orosz emigráns George 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 színképét addigra már többé-kevésbé sikerült értelmezni. A következő feladat a molekulák sávos spektrumának megfejtése volt. Ezzel akkor még csak néhány kémikus foglalkozott, mivel nem tűnt olyan vonzónak, mint az atomi problémák. Vegyész múltjából kifolyólag, Teller Edének azonban természetes adottsága volt az ilyen problémák felismerésére és megoldására.

Első munkáiban az elektronok és a rezgések valamint forgások közötti csatolás szerepét vizsgálta a molekulák szerkezetére, illetve spektroszkópiai tulajdonságaira. Ebben a témában számos társszerzővel írt jelentős cikkeket. Ezen molekulafizikai munkák társszerzői között olyan fizikusok és vegyészek szerepeltek, mint Benjamin M. Axilrod, Ernst Bartholomé, George Donnan, James Franck, Gerhard Herzberg, Karl Herzfeld, Hermann Jahn, Richard Lord, Lev Davidovics Landau, Robert Mulliken, Gertrude Nordheim, George Placzek, Rudolf Renner, Francis Rice, Alfred Sklar, Hertha Sponer, Tisza László, Bryan Topley, Karl Weigert.

Maga később így emlékezett vissza, hogyan is kezdett a molekulák kvantumelméletével foglalkozni (részlet Teller Ede: *Huszadik századi utazás tudományban és politikában* című könyvéből, Huszadik Század Intézet, 2002 [a 2001-ben megjelent *Memoirs* magyar nyelvű kiadása]):

„A Heisenberg asszisztenseként 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 mozgékonyságával kapcsolatban, Heisenberg megmagyarázta a vasmágnesességet, Hund szép előadásokat tartott a kétatomos molekulák színképeinek részleteiről. A többatomos molekulák viselkedésének földerítése azonban még kezdeti szakaszban volt. A kémia területe, amelyet elvileg ugyan megmagyará-

zott 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 kötéseknél. 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 színképe mutatta szerkezetek részletes magyarázata akkoriban még szinte szűz terület volt. Ezzel a témával eredetileg Karlsruhében 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 A rezgési-forgási spektroszkópia elméleti alapjai (Tisza–Teller-effektus, 1932)

Teller Ede első molekulaspektroszkópiai munkáját, amely 1932-ben jelent meg a *Zeitschrift für Physik*ben (Teller – 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-fölhasadására 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 – Teller, 1932).
- 1932-ben James Franckkal és Hertha Sponerral 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.
- Karl Weigerttel közösen írt, 1933-as cikkében több minimummal rendelkező potenciálfüggvénnyel leírható torziós rezgéseket vizsgált (Teller – 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 jelenik meg, nagyjából az alapvonal felharmonikusai. A kétatomos molekulák potenciálgörbéje általában nagyon jól közelíthető az ún. Morse-függvénnyel. Göttingenben Teller és G. Pöschl megmutatták (Pöschl – 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 két állandót tartalmazó képlettel elő lehet állítani. A potenciálfüggvény egyértelmű megválasztásához a molekula rotációs állandóira vonatkozó adatokat is fel kell használni. Az általuk bevezetett

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

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 alapműnek számít Tellernek jó barátjával, a cseh fi-

zikus George Placzekkal 1933-ban közösen írt cikke (Placzek – Teller, 1933). Ebben részletesen kiszámították a szimmetrikus pörgettyűmolekula 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 $D_{\infty h}$ pontcsoporthoz 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 paramódosulatainak egyensúlyi arányát is megadják.

Placzek és Teller levezették továbbá a szimmetrikus, illetve aszimmetrikus pörgettyűmolekulák 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 James Franck volt, aki akkor már nemcsak a Nobel-díjat hozó Franck–Hertz-kísérletről, hanem a molekulaspektroszkópiában fontos Franck–Condon-elvről is híres volt. Teller itt ismerkedett meg a nála néhány évvel idősebb Gerhard Herzberggel, akinek 1928–30 között volt posztdoktori állása Francknál. Közös munkájukból 1933-ban született egy 37 oldalas, sokat idézett cikk (Herzberg – 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 fejezhetők ki.

Herzberg és Teller a FC-közelítésen túllépve azt vizsgálták, hogyan változnak az átmeneti valószínűségek, ha először a II. feltevést, majd az I. megkötést 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, valamint az elektronok hullámfüggvénye, és emiatt az átmeneti valószínűségek is sorba fejthetők a normálkoordináták szerint. Ily módon, például a FC-közelítésben tiltott átmenetek a HT-közelítésben megengedetté válhatnak.

A Herzberg–Teller-sorfejtés alkalmazására a következő példát említjük. Molekulák Ra-

man-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 fejezhetők ki. Általában a B és C tagokat elhanyagolják az A tag mellett. Ez akkor jogos közelítés, ha a molekula potenciális energiafelülete 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 Jenő és Hans Kuzmany 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 pörgettyűmolekula szögsebességének és impulzusnyomatékának szimmetriatengelyre vonatkoztatott értékei közötti (nem teljesen triviális) kapcsolat. (A megoldás egyébként megtalálható Lev 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 kvadrupólus-momentum, illetve mágneses dipólusmomentum megváltozásának hatása az infravörös tartományban teljesen elhanyagolható. Megadta benne továbbá a szimmetrikus pörgetytyű-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:

$$B = B\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

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, Rudolf Rennernek, hogy határozza meg a szén-dioxid-molekula azon átmeneteit, ahol az átmeneti dipólusmomentum merőleges a 2 tengelyére, és vizsgálja meg a 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, 1934) Renner egyedüli szerzője volt, az elektronok és a 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 az elmélethez jelentősen járult hozzá Christopher Longuet-Higgins is.

Történetileg Renner cikke volt az első jelentős munka, amelyik túllépett az egyszerű Born–Oppenheimer-közelítésen. A degenerált állapot miatt ugyanis az elektronok és a magok mozgását csatoltan kell kezelni.

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

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

Otto 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), ám 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, 1934) Teller sokat vitatkozott Landauval 1934-ben Koppenhágában, nézeteltérésükre a 4.2 pontban még visszatérünk. Teller még abban az évben Londonban találkozott Hermann Arthur Jahnnal.[2] 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-tétel.[3]

Számos fizikai-kémiai rendszer létezik, ahol a Jahn–Teller-torzulásnak fontos szere-

[2] Érdekes megjegyezni Jahn és Teller munkahelyeinek kereszteződését: Jahn 1928-ban diplomázott a Londoni Egyetemen (ahol Tellernek 1934–35 között volt állása), majd 1935-ben doktorált Heisenbergnél Lipcsében – ahol Teller öt évvel korábban doktorált).

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

pe 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.

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 beolvasztható 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 befoglaló térfogat 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 fénnyel történő gerjesztést követően a többletenergia szétoszlani a molekula belső szabadsági fokai között. A rezgési populációnak folyadékfázisban történő relaxációját manapság is szokás a Landau–Teller-elmélet segítségével meghatározni (Landau – 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 A 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 (Herzberg – Longuet-Higgins, 1963), 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 Stephen (István) Brunauer, gázok adszorpciójával kapcsolatban fordult Tellerhez. A hagyomány szerint Teller másnap átadta

Brunauernak a jelenség matematikai leírását. Az ennek alapján megírt cikkben (Brunauer et al., 1938) (a harmadik szerző az amerikai Paul Hugh 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 Gregory Breittel közösen írt cikkében megállapította, hogy egy hidrogénatom metastabil 2*s* állapotának legerjesztődéséért elsősorban a kétfotonos emisszió a felelős (Breit – Teller, 1940). Ezzel értelmezni lehetett az interstelláris hidrogén spektrumának ezen részletét.

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:

$$\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

ahol ω_{LO} a longitudinális, ω_{TO} pedig a transzverzális optikai fonon frekvenciája, ε_o a sztatikus dielektromos állandó, ε_∞ pedig a nagyfrekvenciás dielektromos állandó, ami a vizsgált gerjesztésnél nagyobb energiát igénylő 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 megmérvén a negyedik, esetleg nehezen mérhető mennyiség értékét kiszámítsuk.

3.7 Ashkin–Teller-modell (1943)

1943-ban Teller egy doktoranduszával, Julius Ashkinnal általánosította a fázisátalakulások elméletéből ismert Ising-modellt (Ashkin – 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 húrelméletben is.

3.8 Metropolis–Rosenbluth–Teller-algoritmus (1953)

A fizikában számtalan helyen használt sztochasztikus 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 A 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-, ill. Thomas–Fermi–Weizsäcker-közelítések a napjainkban

kidolgozott nagy teljesítőképességű sűrűségfunkcionál módszerek előfutárai. A Wigner 60. születésnapjára készült ünnepi kiadványba Teller írt egy cikket, melyben megmutatta, hogy a Thomas–Fermi–Dirac-közelítésben nem alakulhat ki kémiai kötés (Teller, 1962).

Most rátérünk a már említett két molekulafizikai jelenség, 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 matematikai szigorba öntött formája érvényes a molekulák világában is. A molekulákról általában elmondható, hogy egyensúlyi állapotban térszerkezetük a lehető legszimmetrikusabb. A metán tetraéderes, a benzol hatszöges, a fullerén (C_{60}) ikozaéderes stb. Egy látszólag kevéssé 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 makacskodott 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, csakhogy a tétel lineáris molekulákra nem vonatkozik. A tétel bizonyítását végül is Jahn és Teller adták meg (Jahn – Teller, 1936, 1937), ezért az effektust róluk nevezték el, de talán nem véletlen, hogy a Jahn–Teller-tétel meglehetős alapossággal szerepel az elméleti fizikát felölelő híres Landau-sorozat III., kvantummechanikáról szóló kötetében (Landau – Lifsic, 1978) is.

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

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

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 elektronsűrűségé.

A Hellmann–Feynman-tétel szerint a molekula atommagjaira ható erő

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

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 az (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? 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 kivivő 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 ábrázolásokat), amelyek szerepelnek a $\Gamma^* \otimes \Gamma$ f^2-dimenziós ábrázolásban.

Híres példa a metánmolekuláé, amelynek nemszimmetrikus normálrezgései a T_d cso-

port kétdimenziós E vagy háromdimenziós T_2 ábrázolásához tartoznak. Ha a molekula degenerált hullámfüggvénye E szimmetriájú (ami gerjesztett vagy ionizált állapot esetén fordulhat elő), akkor

$$\Gamma^* \otimes \Gamma = E \otimes E = 2A_1 \otimes E,$$

ha pedig egy 1 szimmetriájú, háromszor degenerált hullámfüggvényt tekintünk, akkor

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

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 ugyanis 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. (Itt a $C_{\infty h}$ csoport jelölésrendszerét használtuk, és l=1,2,…)

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 háromszorosan, hanem négyszeresen és ötszörösen elfajult állapotok is megjelennek az elektronszerkezetében. Alapállapota nem degenerált, mert legfelső elektronhéján éppen teljesen betöltődik egy ötször 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 triplett nívók esetében. Ezeket a nívókat azért hívják így, mert mágneses térben három állapotra hasadnak fel. Relativisztikus okokból azonban külső mágneses tér nélkül is parányi különbség mutatkozik a három triplett nívó energiája között, ami modern ESR-spektroszkópiai módszerekkel jól mérhető. A jelenség neve találóan: zérustér-felhasadás – ZFS. Oka a molekulán belüli spin-spin, illetve spin-pálya felhasadásban rejlik. A JT-torzulás jelen-

tőségét az adja, hogy a ZFS-jelenségre vonatkozó kiválasztási szabályok miatt egy ikozaéderes molekulában nincs zérustér-felhasadás. Mivel azonban a triplett gerjesztett állapotok JT-aktívak, a molekula elveszti ikozaéderes szimmetriáját, és a D_{5d} pontcsoporttal jellemezhető szerkezetbe torzul. Itt azonban a kiválasztási szabályok már megengedik a triplett nívók spontán felhasadását, ahogy azt Surján Péter és munkatársai megmutatták. A ZFS jelensége tehát ez esetben a C_{60} molekula JT torzulásának szép, kísérletileg is ellenőrzött megnyilvánulása.

A fenti meggondolások és számítások kiterjeszthetőek kisebb és nagyobb fullerénekre 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 ikozaéderes 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_{1u}) 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 magas hőmérsékleten a rezgési módusok száma a kristályszimmetriához képest lecsökken, anélkül, hogy szerkezeti fázisátalakulás történne. Kamarás Katalin és munkatársai megmutatták, hogy 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 legalább *Cn* szimmetriával rendelkeznek, mutathatnak-e JT-torzulásokat. Ez azért delikát kérdés, mert a *Cn* 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 sok ezer elektronhoz képest egy-két elektron elvesztése, hozzáadása vagy gerjesztődése alig változtatja meg egy

nagy cső elektronszerkezetét. 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 benzolmolekula fotoelektron spektruma

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

A benzolmolekula szénatomjai szabályos hatszög csúcspontjaiban helyezkednek el, így a molekula a D_{6h} pontcsoportba tartozik. Már a legegyszerűbb Hückel-elmélet is megadja, hogy a semleges benzolmolekula 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 ($\tilde{X}^2E_{1g}$). 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 munkatársai magasszintű *ab initio* módszerrel pontos energiafelületeket számítottak ki, majd ezen felületek felhasználásával a magmozgás dinamikáját figyelembe véve az ún. LVC-módszer (linear vibronic coupling), illetve a MCTDH (multiconfiguration time-dependent Hartree-method)-hullámcsomag propagációs módszer 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 veszik. 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 teljesség igénye nélkül – csak néhány magyar vonatkozást említünk meg.

Hargittai István, Hargittai Magda és munkatársaik fémhalidok JT torzulását követték nyomon kvantumkémiai számításokkal. Tarczay György és munkatársai méréseket és számításokat végeztek, hogy elsőfajú, illetve pszeudo torzulásokat mutassanak ki különböző vegyületekben. Vibók Ágnes és munkatársai idevágó munkásságának többsége a Renner–Teller-effektusra vonatkozik, de foglalkoztak a JT-effektussal is. Rockenbauer Antal 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, 1934) azonban megmutatta, hogy lineáris molekulák esetében más a helyzet.

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

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

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:

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

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 spektroszkópiai 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 impulzusmomentumnak a 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 koordinátarendszer *z* tengelye mentén helyezünk el. Legyen ennek a molekulának egy Π szimmetriájú degenerált pályája, melyen egy elektron van. Ezt az elektront elhelyezhetjük e pálya egyik komponensén, mondjuk azon, amelyik az *x* irányba 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 kölcsönhatásnál a hajlított molekula esetén megszűnik 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, hogy mindkét koordináta mentén csökken az energia, a molekulának mindkét állapotához hajlított egyensúlyi geometria tartozik. Az alábbiakban mindkettőre mutatunk példát.

5.2 Renner–Teller-effektus molekulák rezgési és gerjesztési spektrumában

A fentebb említett első típushoz tartoznak 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 figyelembe vételével 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 S. L. N. G. Krishnamachari és R. Venkatasubramanian által 1984-ben mért kísérleti UV spektruma nem is a HCCO-tól származik: a szerzők a HCCO állapotait analógnak tekintették a HCCS-molekuláéval, ennek a feltételezésnek a spektrum jellege meg is felelt. Azonban Szalay Péter és munkatársai számításaikkal rámutattak a HCCO és a HCCS szerkezetének különbözőségére, ami a gerjesztési energia jelentős eltérésével 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 gondolatok

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 a hidrogénbomba 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, amelyek azóta is lendületben tartják a molekulafizikát és a kvantumkémiát.

Cikkünkben 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.

Kulcsszavak: *molekulafizika, kvantumkémia, fizikai kémia, molekularezgések, molekula-spektroszkópia, Jahn–Teller-effektus, Renner–Teller-effektus, degenerált állapot, szimmetria, csoportelmélet*

IRODALOM

Ashkin, Julius – Teller, Edward (1943): Statistics of Two-Dimensional Lattices with Four Components. Physical Review. 64, 178.

Bartholomé, Ernst – Teller, Eduard (1932): Model Mass Calculation on the Natural Frequency of Organic Chain Molecules. Zeitschrift für Physikalische Chemie. B19, 366.

Breit, Gregory – Teller, Edward (1940): Metastability of Hydrogen and Helium Levels. The Astrophysical Journal. 91, 2, 215–238.

Brunauer, Stephen – Emmett, P. H. – Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society. 60, 309.

Franck, James – Sponer, H. – Teller, E. (1932): Bemerkungen über die Prädissoziation dreiatomiger Moleküle. Zeitschrift für Physikalische Cemie. B18, 88.

Herzberg, Gerhard – Longuet-Higgins, H. Christopher (1963): Intersection of Potential Energy Surfaces in Polyatomic Molecules. Discussions of the Faraday Society. 35, 77.

Herzberg, Gerhard – Teller, Eduard (1933): Chemie der Elementarprozesse Aufbau der Materie 21 (5/6): Zeitschrift für Physikalische Chemie. Abteilung B. 21, 410–446.

Herzberg, Gerhard (1991): Molecular Spectra and Molecular Structure. Reprint Edition, Kriegeri, Malabarr.

Jahn, Hermann A. – Teller, Edward (1936): Stability of Degenerate Electronic States in Polyatomic Molecules. Physical Review. 49, 874.

Jahn, Hermann A. – Teller, Edward (1937): Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 161, 905, 220–235.

Landau, Lev – Lifsic, E. (Jevgenyij) M. (1978): Kvantummechanika. Elméleti fizika III. Tankönyvkiadó, Budapest.

Landau, Lev – Teller, Eduard (1936): Zur Theorie der Schalldispersion. Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. 10, 34.

Lyddane, Russell H. – Sachs, R. G. – Teller, E. (1941): On the Polar Vibrations of Alkali Halides. Physical Review. 59, 673.

Metropolis, Nicholas – Rosenbluth, A. – Rosenbluth, M. – Teller, A. H. – Teller, E. (1953): Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. Journal of Chemical Physics. 21, 1087.

Placzek, George – Teller, Eduard (1933): Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle. Zeitschrift für Physik. 81, 209.

Pople, John A. – Longuet-Higgins, H. Christopher (1958): Theory of the Renner Effect in the NH2 Radical. Molecular Physics. 1, 372.

Pöschl, Gertrud – Teller, Eduard (1933): Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators. Zeitschrift für Physik. 83, 143.

Redlich, Otto (1935): Zeitschrift für Physikalische Chemie. B. 28, 371.

Renner, Rudolf (1934): Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. Zeitschrift für Physik. 92, 3–4, 172–193.

Teller, Eduard (1930): Über das Wasserstoffmolekülion. Zeitschrift für Physik. 61, 458–480.

Teller, Eduard (1931): Der Diamagnetismus von freien Elektroden. Zeitschrift für Physik. 67, 311.

Teller, Eduard (1934): Molekül- und Kristallgitterspektren. Abschnitt 2, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. (Hrsg. von Eucken, A. – Wolf, K. L.) Band 9: Die Spektren. Entstehung und Zusammenhang mit der Struktur der Materie. Bearbeitet von W. Finkelnburg, R. Mecke, O. Reinkober und E. Teller. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, II, 43.

Teller, Edward (1937): The Crossing of Potential Surfaces. Journal of Physical Chemistry. 41, 1, 109–116.

Teller, Edward (1962): On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. Reviews of Modern Physics. 34, 627–631.

Teller, Edward (1982): The Jahn-Teller Effect—Its History and Aapplicability. Physica. Statistical and Theoretical Physics. 114(A), 1–3, 14–18.

Teller Ede (2002): Huszadik századi utazás tudományban és politikában. Huszadik Század Intézet, Budapest (angolul: Memoirs: A Twentieth-Century Journey in Science and Politics. Perseus, Cambridge MA, 2001)

Teller, Eduard – Tisza Laszlo (1932): Zur Deutung des ultraroten Spektrums mehratomiger Moleküle. Zeitschrift für Physik. 73, 11–12, 791–812.

Teller, Eduard – Weigert, Karl (1933): Die spezifische Wärme des gehemmten eindimensionalen Rotators. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 218.