



Hargittai Magdolna–Hargittai István

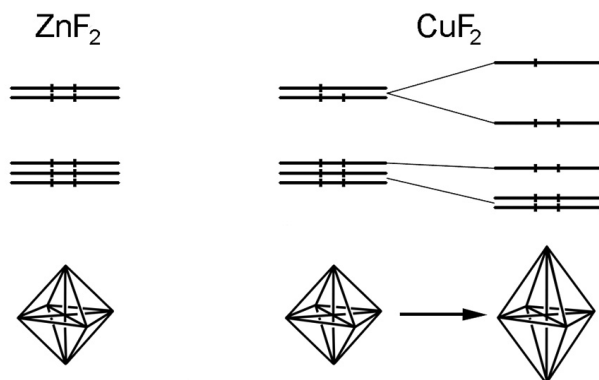
■ BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

„Jahn–Teller”

Egy szimmetrikus, nemlineáris, ún. elfajult elektronállapotú (vagyis elektronokkal csak részben betöltött pályákkal rendelkező) molekula szimmetriája torzul, és ezzel nő a molekula stabilitása. Ez a Jahn–Teller-hatás [1]. Más szavakkal: a nagyobb szimmetriájú atommag-konfiguráció és a kisebb szimmetriájú elektronkonfiguráció közötti ellentmondás instabilitást okoz, ezért a nagyobb stabilitás eléréséhez csökken a magkonfiguráció szimmetriája és egyensúlyba kerül az atommag-konfiguráció és az elektronszerkezet. Így a molekula alacsonyabb szimmetriájú, mint amilyen szimmetriát várnánk a szerkezeti képlet alapján. A Jahn–Teller-hatás az elektronrezgési („vibronic”) kölcsönhatások közé tartozik, és ebben az esetben az egyébként széleskörűen érvényes Born–Oppenheimer-közelítés elveszti érvényességét. A nevezetes közelítés szerint ugyanis a molekula elektronszerkezete és rezgőmozgása jól elkülöníthető annak következtében, hogy az atommagok sokkal lassabban mozognak, mint az elektronok, és az elektronszerkezet rögzített atommag-konfigurációhoz tartozik. A molekula szimmetriája az atommag-konfigurációt jellemzi.

A Jahn–Teller-hatás a szilárdtestfizikában és a szerkezeti kémiában kitüntetett helyet foglal el, gondoljunk például a szupra-vezetés megértésében betöltött szerepére. A „Perovszkit típusú oxidok – a magas T_c szupra-vezetés új megközelítése” című közös Nobel-díjas előadásukban J. Georg Bednorz és K. Alex Müller 5 alkalommal hivatkoztak „Jahn–Teller”-re, de a hivatkozások listáiban nem találunk rá utalást [2]. A Jahn–Teller-hatás a tudományos irodalmi folklór részévé vált. Írásunkban felfedezésének néhány tudománytörténeti vonatkozásával foglalkozunk, elsősorban az érintett tudósok, Teller Ede, Gerhard Herzberg, Rudolf Renner, Lev D. Landau és Hermann A. Jahn személyén keresztül.

A Jahn–Teller-hatás egyszerű példája. A rövid függőleges vonalak elektronokra utalnak, amelyek a vízszintes vonalak által reprezentált energiaszinteken tartózkodnak. A ZnF_2 esetében az energiaszintek betöltöttek és ezzel összhangban van a szabályos oktaédes geometria. A CuF_2 esetében vannak nem teljesen betöltött energiaszintek, és a molekula szerkezete szabályos oktaédes helyett kisebb szimmetriájú nyújtott oktaédes, ami megfelel a Jahn–Teller-hatás által jelzett változásnak



Teller Ede és Teller Mici az 1930-as években.
Wendy és Paul Teller szívességéből közöljük

Teller Ede (1908–2003) [3] nevét számos hatás viseli a tudományos irodalomban. Szeretett másokkal együtt dolgozni; gyakran volt eredeti ötlete, és a részleteket egy-két kollégájával együttműködve dolgozta ki. Amikor Tellerrel tudományos kutatásairól beszélgettünk [4], a többrétű adszorpciót leíró Brunauer–Emmett–Teller- (BET-) összefüggést emelte ki, mint olyat, amelyért Nobel-díjat kaphatott volna. Amikor megkértük, hogy ellenőrizze és javítsa ki beszélgetésünk leiratát, akkor ezt a megjegyzését törölte. Ez különleges eset volt, mert Teller köztudottan ragaszkodott ahhoz, hogy az interjúit változtatás nélkül vagy egyáltalán ne közöljék. Ebben az esetben ő volt az, aki változtatott.



Gerhard Herzberg 1971-ben Moszkvában, a Lomonoszov Egyetemen. Akkor és ott értesült arról, hogy Nobel-díjjal tüntették ki.

Néhai Lev V. Vilkov szívességéből közöljük



A Jahn–Teller-hatás felfedezését megelőzte a Renner–Teller-hatás felfedezése, és még előbb fedezték fel a Herzberg–Teller-hatást (a fizikai alapokat valamelyest részletesebben ismertettük egy korábbi dolgozatban [5]). Teller az 1930-as évek elején Németországban találkozott Gerhard Herzberggel (1904–1999), a későbbi Nobel-díjas német–kanadai spektroszkóppussal. Beszélgetéseik a többatomos molekulák elektronátmeneteinek és molekularezgéseinek együttes tárgyalását bemutató dolgozathoz vezettek [6]. Teller hozta az ötleteket és Herzberg, aki a bábáéhoz hasonlította a szerepét, elkészítette a dolgozat első vázlatát, amelyet Teller kijavított. Teller ragaszkodott ahhoz, hogy Herzberg legyen az első szerző [7]. Ez volt az első eset, amikor az elektronátmeneteket és a molekularezgéseket összekapcsolva tárgyalták, és eredményük kivélt jelentett az általánosan elfogadott Born–Oppenheimer-közelítés érvényessége alól.



Rudolf Renner.

Beate Bauer-Renner szívességéből közöljük

Rudolf Renner (1909–1991) a szén-dioxid-molekula első gerjesztett elektronállapotában fellépő rezgési elektron-kölcsönhatást írta le [8]. Míg Teller és Herzberg a tudománytörténet ismert alakjai (és Teller jóval azon túl is), Renner személye a tudományban doktori munkája után a feledés homályába merült, de némi detektívmunkával sikerült többet megtudni róla [9]. Elsősorban a Stanford Egyetem Hoover Intézménye levéltárának Teller-anyagában találtunk információt, valamint leveleztünk Renner menyével, Beate Bauer-Rennerrel. Renner a sziléziai Schwidnitzben (akkor Németország, ma Lengyelország) született. Hannoverben, majd Göttingenben tanult. Max Born (1882–1970), a modern fizika egyik megteremtője és későbbi Nobel-díjas volt a témavezetője, Teller pedig a konzulense. A náci 1933-as uralomra jutása után Born és Teller is elhagyta Németországot, mielőtt Renner még befejezte volna a projektjét, és Arnold Eucken (1884–1950) segítette abban, hogy letehesse doktori vizsgáit. Ren-

ner megköszönte Born és Teller segítségét [10]. Bár Renner doktori címét sikerült megmenteni, fizikusként nem tudott elhelyezkedni. Kétéves tanfolyam elvégzésével tanári képesítést szerzett, de állásra így sem talált. A háború végéig meteorológusként dolgozott a német birodalmi meteorológiai szolgálatnál. 1942-ben feleségül vette egy gyógyszerész lányát az alsó-szászországi Dorumból. Mindkét sógora elesett a háborúban, így Renner örökölte a gyógyszertárat, és miután megszerezte a gyógyszerészi képesítést, 1950-ben átvette a családi vállalkozást. Felesége halála után Renner feleségül vett egy dorumi gyógyszerészt, és 1980-as nyugdíjazásáig továbbra is gyógyszertárban dolgozott. Beate Bauer-Renner szerint az egykori fizikus soha nem említette, hogy fiatalkorában fontos tanulmányt publikált, és Göttingenben világhírű tudósok voltak a mentorai.

Renner már nyugdíjas volt, amikor levelet írt Tellernek, amely szerint a lapokban és a tv-ben követte egykori konzulense pályáját, és ismételtlen megköszönte Teller segítségét kutatómunkájában [11]. Meghívta Tellert, hogy látogassa meg a Brémától száz kilométerrel északra levő Dorumban. Teller kedvesen válaszolt [12], és megkérte német kiadóját, hogy küldjön egy példányt energiakönyvének akkor megjelenő német fordításából [13]. Renner publikációja egyedül Rennert tüntette fel szerzőként, de idővel az abban leírtakat Herzberg kezdeményezésére az irodalom Renner–Teller-hatásként tartja számon.



Lev D. Landau az 1930-as években egy moszkvai fizikai kutatóintézet udvarán. Néhai David Shoenberg felvétele, és az ő szívességéből közöljük

Teller Németországból Koppenhágába ment, és Niels Bohr csoportjában találkozott a kor több vezető fizikusával. Köztük volt Lev D. Landau (1908–1968) szovjet fizikus, későbbi Nobel-díjas, akivel sokat beszélgetett a molekulák elektron- és rezgési hullámfüggvényei közötti kölcsönhatásokról. Amikor 1996-ban Tellerrel beszélgettünk, emlékeztetett Landau szerepére a Jahn–Teller-hatás felfedezésének történetében ([4], 415–416. oldal): „Akar-



nak hallani a Jahn-Teller-effektusról? Természetesen ez sem inkább kémia, mint a többi kutatásom, amit korábban említettem. Mint tudják, vegyészként kezdtem, és ez a stigma rajtam maradt. Ennek a hatásnak köze volt Lev Landauhoz. Egy német diákom Göttingenben, R. Renner, egy nagyon kedves ember, írt egy tanulmányt a lineáris szén-dioxid-molekula degenerált elektronállapotairól. ... Eredetileg azt vettem fel, hogy vizsgáljuk meg a szén-dioxid elektronátmenetét, amikor az átmenet dipólusmomentuma merőleges a CO₂ tengelyére. Renner feltételezte, hogy a szén-dioxid gerjesztett, degenerált állapota lineáris. 1934-ben Landau és én ott voltunk Niels Bohr koppenhágai intézetében, és sokat beszélgettünk. Landau nem értett egyet Renner dolgozatával; nem tetszett neki. Azt mondta, hogy ha a molekula degenerált elektronállapotban van, akkor a szimmetriája megsemmisül, és a molekula már nem lesz lineáris. Landau tévedett. Sikertelenül meggyőznöm őt, és egyetértett velem. Valószínűleg ez volt az egyetlen eset, amikor megnyertem egy vitát Landauval szemben. Nem sokkal később Londonba mentem, és találkoztam Jahnnal. Elmeséltem neki a Landauval folytatott vitámat, és azt a problémát, amelyben meggyőződtem arról, hogy Landau tévedett. Zavart azonban, hogy Landau általában nem tévedett. Tehát talán a lineáris molekulák kivételével neki igaz. Jahn jó csoportelméleti szakember volt, és megírtuk azt a dolgozatot, amelynek a tartalmát jól ismerik: ha egy molekulának van degenerált elektronállapota, akkor a molekula szimmetriája torzul. Ez a Jahn–Teller-tétel. Ehhez tartozik egy lábjegyzet, amely szerint ez mindig igaz, egyetlen kivétellel, a lineáris molekulák esetében. Tehát a Jahn–Teller-hatás ironikus története az, hogy először tanítványomom, R. Renneren keresztül dolgoztam, a nevem nem is szerepelt azon a dolgozaton, amely 1934-ben jelent meg. Ez a tanulmány bemutatta a Jahn–Teller-hatás egyetlen általános kivételét.”

Amikor megkérdeztük Tellert, hogy Landau örült-e a lábjegyzetnek, így válaszolt: „Remélem, igen, de Landauval soha többé nem találkoztam. Többször is leírtam ezt, és hivatkoztam rá. Valójában Landau–Jahn–Teller-tételnek kellene ezt nevezni, mert Landau volt az első, aki megfogalmazta, sajnos az egyetlen olyan kivételt használva, ahol nem érvényes.”

Hermann A. Jahnról (1907–1979) a Jahn–Teller-hatás ismertsége ellenére is csak keveset tudunk. Jahn és Teller 1935-ben kerültek kapcsolatba, amikor Teller a University College London munkatársa volt és Jahn a Royal Institutionban dolgozott. Az egyik volt kollégája által írt nekrológban [14] találtunk róla információt, fényképét pedig gyermekeitől kaptuk. A nekrológ szerint „a végletekig szerény volt, és ezért nem volt könnyű megismerni”. Teller többször tévesen állította azt, hogy Jahn Németországból menekült. Valójában Jahn apja 1890-ben érkezett Németországból Angliába, és Jahn Colchesterben született. Lincolnban járt iskolába, és 1928-ban a University College Londonban szerzett BSc-diplomát kémiából. Ezt követően Lipcsében folytatta tanulmányait, ahol Werner Heisenberg volt az egyik mentora a doktori cím megszerzésében. Jahn disszertációja a metánmolekula rezgéseiről szólt. Angliába visszatérve a Royal Institution, a Royal Aircraft Establishment és a Birminghami Egyetem matematikai fizika tanszékén (Rudolf Peierls irányítása alatt) dolgozott, mielőtt 1949-ben a Southamptoni Egyetemen kapott oktatói kinevezést. Az egyetem nagyra becsült tagja volt, az alkalmazott matematikai tanszék vezetője, majd a természettudományi kar dékánja. A többatomos molekulák degenerált elektronállapotokban való stabilitásáról szóló két tanulmányán kívül (az elsőben írták le Tellerrel a később Jahn–Teller-hatásként ismert megfigyelést) számos más publikációja is megjelent. Kiválóan alkalmazta a matematikát a különböző problémák megoldásában. Röntgensugár-szórással és a magszerkezeteket leíró csoportelmélet alkalmazásával foglalkozott. Fő érdeklődési területe továbbra is a molekulák szerkezete és a molekuláris rezgések maradtak. A háború alatt háborús projektként nagy szerkezetek, például repülőgépek rezgéseit tanulmányozta.

Hermann A. Jahn az 1930-as években. Michael Jahn és Margaret Jahn szívességéből közöljük

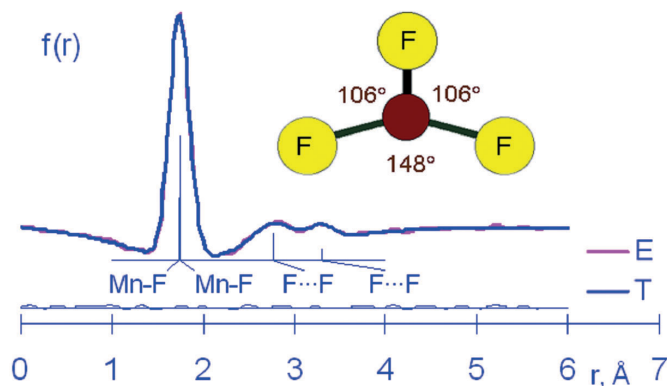


Hargittai Magdolna és Teller Ede 1996-ban Tellerék otthonában, Palo Alto, Kalifornia. Teller éppen Teller, Wendy Teller és Wilson Talley *Conversations on the Dark Secrets of Physics* című könyvét dedikálja. Hargittai István felvétele

Éppen abban az időben, amikor meglátogattuk Telleréket, egyikünk (HM) a gázállapotú mangán-trifluorid-molekula szerkezetén dolgozott, és már akkor sejtettük, hogy a molekula szerkezete Jahn–Teller-hatást mutat. A szerkezetmeghatározásra gáz-



fázisú elektrondiffrakciót és kvantumkémiai számításokat használtunk. Tellert láthatóan érdekelte a szerkezet, és a továbbiakban folyamatosan tájékoztattuk előrehaladásunkról. A kristályos mangán-trifluorid a Jahn–Teller-torzulás egyik legjellemzőbb esete. Ebben a fluoridionok hatos koordinációban veszik körül a mangániont, de nem egyenlő távolságra vannak egymástól, mint ahogyan egy szabályos oktaéderes elrendezésben lennének, és a molekula D_{4h} szimmetriájú, nyújtott oktaéderes szerkezetű.



A szabad mangán-trifluorid-molekula ún. radiális eloszlásai a kísérleti adatokból (E) és számításokból (T) – valójában ezek az atommegtávolságok valószínűségi eloszlásai – és a C_{2v} szimmetriájú molekulamodell [15] nyomán. Az Mn–F kötéshosszak közötti eltérés alig látható, de a kötésszögeket meghatározó F...F távolságok közötti jelentős eltérés szembevető

Az elektrondiffrakciós analízis kvantumkémiai számításokkal kombinálva egyértelműen kimutatta a Jahn–Teller-hatást a szabad molekulában is [15]. A legmagasabb D_{3h} szimmetria helyett a molekula az alacsonyabb C_{2v} szimmetriájú. Két különböző kö-

tésszög van; kettő 106, egy pedig 148 fokos, és az egyik kötés valamelyest rövidebb, mint a másik kettő. A torzulás stabilizálja a molekulát. Részletesen tárgyaltuk ennek mechanizmusát, és csoportelméleti megfontolások segítségével a torzulás feltételeit [16]. A Jahn–Teller- és Renner–Teller-hatást mutató fém-halogenid molekulaszervezetekre további példákat mutattunk be [17, 18]. ●●●

IRODALOM

- [1] Jahn, J. A., Teller, E., Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states – I—Orbital degeneracy. Proc. Roy. Soc. Lond. A (1937) 161, 220–235.
- [2] www.nobelprize.org/uploads/2018/06/bednorz-muller-lecture.pdf
- [3] Hargittai I., Teller. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
- [4] Hargittai, M., Hargittai, I., Candid Science IV: Conversations with Famous Physicists. Chapter 21, “Edward Teller.” Imperial College Press, London, 2004, 404–423.
- [5] Hargittai M., Hargittai I., Nevek és hírnevek: Herzberg, Jahn, Renner, Teller és az elektron-rezgési kölcsönhatások. Fizikai Szemle (2009) 247–250.
- [6] Herzberg G., Molecular spectroscopy: a personal history. Annu. Rev. Phys. Chem. (1985) 36, 1–30, az idézet a 10–11. oldalon található.
- [7] Herzberg G., Teller, E., Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehrtomigen Molekülen. Z. phys. Chem. (1933) B21, 410–456.
- [8] Renner, R., Z. Phys. (1934) 92, 172.
- [9] Hargittai, M., Hargittai, I., Hermann Jahn and Rudolf Renner of the Jahn-Teller and Renner-Teller effects. Struct. Chem. (2009) 20, 537–540.
- [10] Renner, R., “Lebenslauf des cand phys.,” Göttingen, 1. XI. 1933, Universitätsarchiv Göttingen, 1933.
- [11] Rudolf Renner 1980. november 11-i levele Tellerhez. Hoover Institution Archive, Stanford University.
- [12] Teller Ede dátum nélküli levele Rennerhez. Hoover Institution Archive, Stanford University.
- [13] Teller Ede 1980. december 9-i levele Dr. Gustav Weisshez, Lektorat Sachbuch. Hoover Institution Archive, Stanford University.
- [14] Landsberg, P. T., Hermann Arthur Jahn. Bull. Lond. Math. Soc. (1980) 12, 383–386
- [15] Hargittai, M., Réffy, B., Kolonits, M., Marsden, C. J., Heully, J.-L., The Structure of the Free MnF_3 Molecule – A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect. J. Amer. Chem. Soc. (1997) 119, 9042–9048.
- [16] Hargittai, M., Vibronic Interactions in Metal Halide Molecules. Struct. Chem. (2009) 20, 21–30.
- [17] Hargittai, M. Molecular Structure of Metal Halides. Chem. Rev. (2000) 100, 2233–2302.
- [18] Hargittai, M. Structural Effects in Molecular Metal Halides. Acc. Chem. Res. (2009) 42, 453–462.

Chemistry Europe

European Chemical Societies Publishing

Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Which co-own 20 scholarly journals
- Over 19 million downloads in 2022
- Over 120,000 articles published since 1995
- With 128 Chemistry Fellows and 8 Honorary Fellows recognized for excellence in chemistry

www.chemistry-europe.org

European Chemical Societies Publishing

published in partnership with