

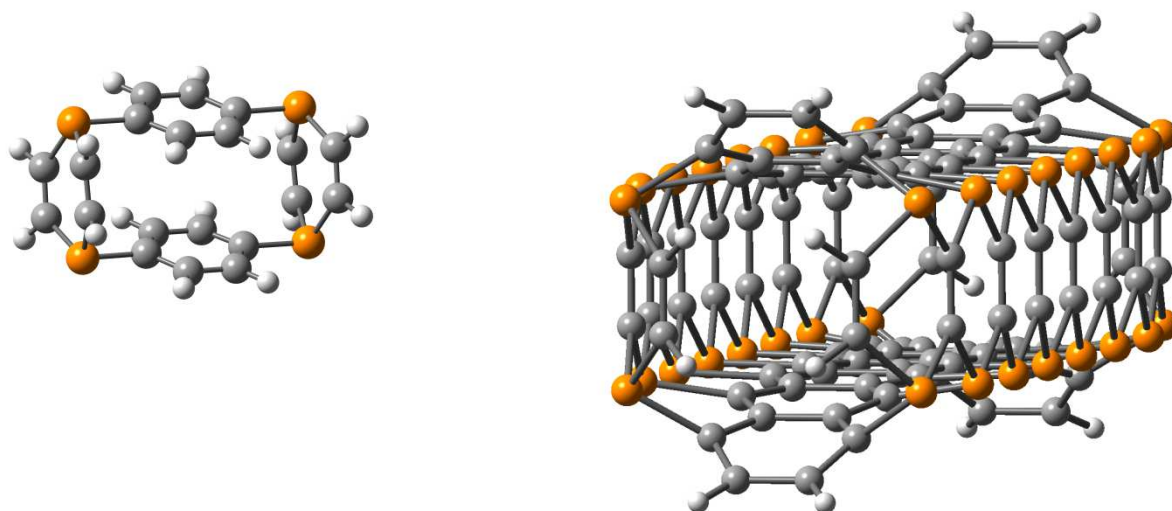
A legkisebb nanokarika - cikloparafenilének stabilitásának kvantumkémiai vizsgálata

Írta: Faragó Endre Zoltán

Bsc-hallgató

Témavezető: Szilvási Tibor

Szervetlen és Analitikai kémia tanszék



1. BEVEZETÉS

Az elmúlt másfél évtized jelentős vívmányokat hozott a nanotechnológia elméleti és gyakorlati kutatásában. Már a hetvenes évektől, a fullerének felfedezésétől és későbbi előállításuktól kezdve voltak törekvések alacsony-dimenziós rendszerek létrehozására. Az első lényeges, praktikus két-dimenziós anyag, a grafén felfedezéséért és szintetizálásáért ítelték oda a 2010-es fizikai Nobel-díjat. Azóta számos egyéb két-dimenziós anyagot állítottak elő, amelyek számos tulajdonsága messze jobb, mint bármely ismert háromdimenziós anyagé, ráadásul vastagságuk is csak néhány ångström. Ez a két tényező igen ígéretessé teszi ezen anyagok mélyebb tanulmányozását, illetve ipari előállításuk lehetőségeinek vizsgálatát. A kutatás nem állt meg egyszerűen a két dimenziónál, mára a fizika és kémia fontos ágazatát teszi ki az alacsony-dimenziós anyagok szintetizálása és vizsgálata.

A mai nanotechnológiai kutatások jelentős részét teszi ki a szén-alapú nanocsövek kutatása. A célok között szerepel a minél kisebb belső átmérőjű nanocsövek szintetizálása, amelynek elsődleges eszköze a csövek falát alkotó nanokarikák, vagyis cikloparafenilén-gyűrűk méretének csökkentése. Egy viszonylag új publikációban az öt fenil-gyűrűből álló cikloparafenilének sikeres szintéziséről számoltak be.

Munkám az egyik célkitűzése a négy - illetve három fenil-gyűrűből álló cikloparafenilének stabilitásának vizsgálata, illetve esetleges dimerizációs reakcióik feltérképezése sűrűségfüggő elméleti kémiai számításokkal. A másik lényeges célunk, hogy amennyiben az előbb említett gyűrűk nem stabilak, akkor találjunk módszert ezek stabilizálására, illetve vizsgáljuk meg az így stabilizált nanokarikák nanotechnológiai alkalmazásainak lehetőségeit, elsősorban az ezekből építhető nanocsövek tulajdonságain keresztül. A számítások során kiderült, hogy bizonyos szénatomok foszforral való szubsztituálása ugrásszerű növekedést mutat a stabilitásban, és az így keletkezett nanokarikák stabil nanocsövek létrehozására is alkalmasak, amelyek legérdekesebb tulajdonsága az eddig szintetizált "hagyományos" nanocsövekkel szemben a szögletes keresztmetszet. Természetesen az így nyert új vegyületcsoport számos vizsgálati témát sugall, amelyek mindegyikét ebben a munkában természetesen nem taglalhatjuk, azonban célunk ezzel a munkával, hogy aktívan hozzájáruljunk jelenlegi nanotechnológiai ismereteink bővítéséhez.

2. ELMÉLETI ÁTTEKINTÉS

2.1 A szén allotrópjai

2.1.1 A szén "hagyományos" allotrópjai: gyémánt és grafit

A szén az emberiség által egyik legkorábban felfedezett anyagok közé sorolható, bár a kezdeti felhasználása korántsem merítette ki a benne rejlő potenciálokat. A szén sokoldalúságát nem is írhatná le jobban más, mint maga a földi élet, hiszen a szén számos olyan tulajdonsággal rendelkezik, amelyek alkalmassá teszik arra, hogy belőle szerves létforma alakulhasson ki.

Az emberiség a szénnek nem csak a grafit módosulatát ismerte a kezdetek óta, már több ezer évvel időszámításunk előtt alkalmaztak gyémántot, elsősorban a ritkasága miatt díszítőként. Bár már az ókoriak is ismerték a gyémántot, egészen a 18. századik nem volt ismert, hogy a gyémánt kristályait szén alkotja. 1772-ben Lavoisier kimutatta^{1,2}, hogy a gyémántkristályok szénből épülnek fel, majd 1797-ben Smithson Tennant, megvizsgálva a grafit és gyémánt égésekor keletkező gáz mennyiségét³, bebizonyította, hogy a grafit és a gyémánt kristályait ugyanaz az elem - a szén - alkotja.

A gyémánt kristályaiban az sp^3 állapotú szénatomok tetraédes helyzetben helyezkednek el, egymással egyszeres kovalens kötést kialakítva. Ez az atomrácsos szerkezet rendkívüli stabilitást ad a gyémántkristálynak, aminek köszönhetően az olvadáspontja igen magas, és jók a szilárdsági tulajdonságai. A gyémánt keménysége a mind a Vickers, mind pedig a Mohr-féle keménységi skálán a legnagyobb. A kristályok keménysége elsősorban annak tisztaságától függ, emellett lényeges azonban a keménység szempontjából terhelő erőhatás iránya is. Utóbbira igen fontos példa a szintén szénallotróp lonsdaleite^{4,5}, amely bizonyos irányokból érkező terhelés esetén keményebbnek bizonyult⁶, mint a tiszta gyémánt. A földön a jelenleg ismert legkeményebb anyag ugyancsak szénallotróp, a gyémánt nanokristályos módosulata, az úgynevezett Aggregated Diamond Nanorod (ADNR)^{7,8,9}, vagy nanodiamond. A gyémánt szintézise mesterségesen is lehetséges, ennek leggyakoribb módszere az úgynevezett High Pressure-High Temperature (HPHT) módszer¹⁰, amely magas hőméreleten és nyomáson képes szintetikus (jellemzően ipari felhasználásra szánt) gyémántot előállítani. A gyémántnak a hagyományos, ékkőként való felhasználása mellett mára számos más alkalmazása is ismert, amelyek elsősorban a keménységére építenek. Utóbb

említett felhasználásaira remek példa a különböző vágó-illetve fúrófejekben való alkalmazása, de igen nagy nyomások létrehozására alkalmas a belőle készített gyémánttüllő-cella, amely 600 gigapascal nyomást is képes létrehozni¹¹. Természetesen a szintetikus gyémántok előállítására igen költséges, így alkalmazásuk nem túl kiterjedt, de az előállítási eljárások fejlődésével nem kizárt hogy nagyobb teret nyerhetnek.

A szén leggyakrabban alkalmazott módosulata máig a grafit, használata igen kiterjedt, amely az írásra használt ceruzáktól egészen az atomerőművek moderátoráig terjed. A természeti előfordulása már rég ismert volt, mesterségesen azonban csak 1896-ban sikerült előállítani¹². Bár a grafit kristályait a gyémánthoz hasonlóan szén építi fel, szinte az összes létező tulajdonságuk különbözik. Az előbb említett különbség oka a grafit kristályszerkezetében rejlik, amely sp^2 állapotú szénatomok gyűrűinek lemezes szerkezetű formája. A lemezes szerkezetet mindössze másodrendű kölcsönhatások tartják össze, ebből adódóan a lemezek igen könnyen elcsúszhatnak egymáson, így a grafit meglehetősen puha. A grafitot már napjainkban is igen széles körben alkalmazzák, azonban kiemelt fontosságú anyag lett a további szénallotrópok felfedezése után, mivel ezeknek a szintéziséhez kiváló kiindulási anyag.

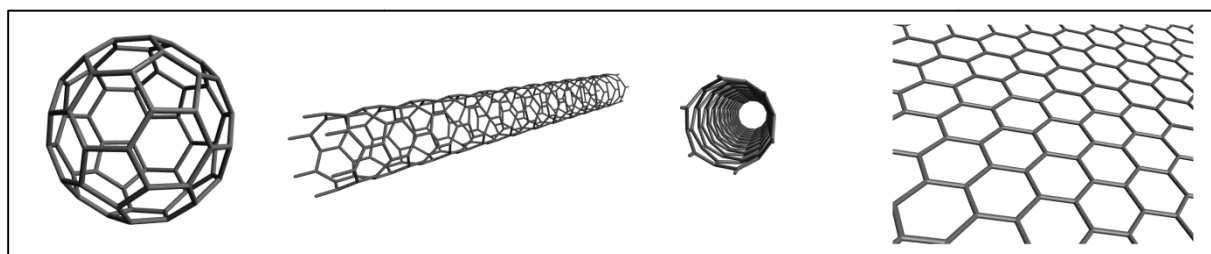
2.1.2 Áttörések a szénkémiában: fullerén, grafén és szén alapú nanocsövek

A fullerének, mint a szén allotrópjai az irodalomban az 1970-es évek közepén jelentek meg, több cikk is elképzelhetőnek tartotta a C_{60} molekula létezését.^{13,14,15} 1985-ben sikerült tömegspektroszkópiai módszerekkel kimutatni¹⁶ a C_{60} molekulát. A C_{60} molekula a szerkezetet alkalmazó építész, Richard Buckminster Fuller után kapta a nevét, nemzetközi irodalomban "Buckminsterfullerene"-ként, vagy az alakjának focilabdával való hasonlósága miatt "buckyball"-ként is emlegetik. A C_{60} molekula első kimutatása után számos egyéb fullerén létezését sikerült bizonyítani, ezek közül kiemelendő a legkisebb jelenleg ismert fullerén, a C_{20} .

A C_{20} egyik leglényegesebb tulajdonsága, hogy átírja¹⁷ az eredeti, C_{60} egyik felfedezőjének, a Nobel-díjas Harold Krotonak az úgynevezett ötszög-izolációs szabály (pentagon-isolation rule) elméletét.^{18,19} Kroto így a Nobel-előadásában felveti az úgynevezett részben stabil fullerének ("semi-stable fullerene") fogalmát, amelyek a C_{20} -tól egészen a legkisebb, eredeti ötszög-izolációs szabályt kielégítő C_{60} molekuláig változhatnak méretben. Természetesen a feszültebb szerkezet miatt a C_{20} szintézise sokkal nehezebb mint az eredeti "buckyball"-é, azonban mára számos eljárást dolgoztak ki erre a célra is^{20,21,22}. A C_{20} a

matematikailag elképzelhető legkisebb fullerén, ennek már minden lapját ötszögek alkotják (az eredeti ötszög-izolációs szabály szerint legalább 12 ötszög kell hogy alkotson egy stabil fullerént, és ezeknek az ötszögeknek a lehető legtávolabb kell lenniük egymástól), és a feszült szerkezet miatt igen reaktív. További érdekessége a C_{20} -nak, hogy létezik egy tál (angol irodalomban bowl) alakú izomerje is, ami 2.1 eV-al stabilabb²³, mint az úgynevezett cage konformer. Annak az okát, hogy egy adott C_{20} cage konformere miért nem alakul át a stabilabb bowl konformerré, TBMD (Tight-Binding Molecular Dynamics) számításokkal sikerült bizonyítani²⁴, amely alapján a legkisebb aktiválási gát amelyet az izomerizációhoz át kellene lépni 5 eV, továbbá nem létezik metastabil állapotok olyan sorozata, amelyeken keresztül a cage izomer bowl-á alakulhatna, magasabb hőmérsékleteken azonban az utóbbi konformer a stabilabb²⁵. A fulleréneknek jelenleg nincsen széles körben elterjedt, vagy iparilag szabadalmaztatott felhasználásuk, azonban komoly potenciál rejlik elektronikai felhasználásaikban. Jelenlegi alkalmazásuk nem önmagában a fulleréneket alkalmazza, hanem őket adalékolja vagy használja adalékanyagként. Jelenleg nagy érdeklődés övezi azt az új felfedezést, hogy C_{60} molekulák makroszkopikus rétegeire vékony filmként felvitt diamágneses és paramágneses fémek szobahőmérsékleten így ferromágnesesek lesznek.²⁶ Egyéb bizalomgerjesztő tulajdonságuk, hogy megfelelő alkáli - atomokat interkalálva a fullerének belsejébe azok szupravezetőként viselkednek, ezáltal lehetséges légköri nyomáson már 33K-en működőképes szupravezetők létrehozása is.^{27,28} Ezen alkalmazások mellett a fullerének makroméretű rendszereinek (fulleritek) HPHT feldolgozásával a már korábban említett kiváló mechanikai tulajdonságú ADNR-hez jutunk.⁹

A szén bizonyos allotrópjai egy másik szempontból is érdekesek. Amennyiben eltekintünk egy fullerén viszonylag kicsi méreteitől, és figyelembe vesszük a gömbszimmetriáját, tekinthetjük egy praktikusán nulla dimenziós pontnak (természetesen



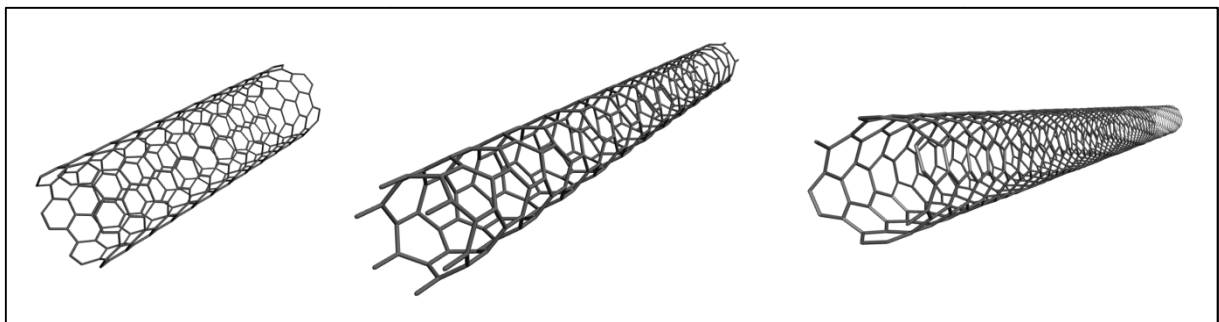
2.1.2.1 ábra: Különböző dimenziós szénallotrópok. Balról jobbra a 0 dimenziós fullerén, az egydimenziós CNT, illetve a 2D-s grafén

minden anyagnak van háromdimenziós kiterjedése, de az elérhetetlen nulla dimenziós rendszerekhez ez a szemlélet makroszkopikus viszonylatban igen közel áll). Ebben a

"modell"-ben természetesen leírhatjuk a szén összes allotrópját, amelyek a kristályszerkezetüket tekintve mind háromdimenziósnak tekinthetők (hiszen ellentétben a fullerénnel nem tudunk elszeparálni egy kisebb dimenziós egységet jelentős makroszkopikus tulajdonság változás nélkül). Van azonban néhány allotróp, amelyek ebben a szemléletben alacsony dimenziós rendszerekként írhatók le.

Egydimenziós rendszerekről akkor beszélhetünk, ha a rendszernek csak hosszanti kiterjedése lehetséges. Akárcsak a fullerének esetében, ez fizikailag lehetetlen, de a jelenség igen jól közelíthető, ha ezen rendszerek egyik dimenzió irányába vett mérete nagyságrendekkel nagyobb, mint a másik két irányba. Ezt a feltételt kielégítik az úgynevezett szén-nanocsövek (Carbon Nanotubes, CNT).

A szén-nanocsövek csoportja igen kiterjedt, rengeteg felosztás létezik a csoportosításukra. A legegyszerűbb elválasztani őket a falvastagságuk alapján, amely szerint beszélhetünk egy réteg vastag falú csövekről (Single-Walled Carbon Nanotube, SWCNT), illetve többrétegű falakkal rendelkező (Multi-Walled Carbon Nanotube, MWCNT). Ezen különböző nanocsövek számos tulajdonsága eltérő^{29,30,31,32,33,34}. A falak szerkezete is eltérő lehet, ezek alapján beszélhetünk úgynevezett armchair, zigzag, illetve chiral CNT-kről. A falszerkezetben különböző CNT-k tulajdonságai is jelentősen eltérnek. Ez az eltérés igen jól



2.1.2.2. ábra: Nanocsövek, balról jobbra armchair, zigzag, illetve chiral falszerkezettel. A különbség jól megfigyelhető a CNT-k végén

kihasználható, mivel elektromos vezetési tulajdonságaikra is kiterjed, így a különböző falszerkezettel rendelkező nanocsövek viselkedhetnek elektromos szempontból fémekként, vagy kis - illetve nagy tiltott sávval rendelkező félvezetőkként.³⁵ Emellett elméleti tanulmányok azt is mutatják, hogy a CNT-k nemcsak, hogy a saját hosszirányukban vezetik az áramot, a vezetőképességük nagyságrendekkel meghaladja a rézét.³⁶

A CNT-k felhasználása még nem kiterjedt, de mivel tulajdonságaik igen flexibilisek, és igen széles skálán mozognak, ezért lehetséges felhasználásaik palettája igen színes. Kiváló

mechanikai tulajdonságaik miatt számos területen látnak potenciált szerkezeti anyagként történő alkalmazásukban, az egyszerű ütés, szúrás - illetve lövedékálló mellényektől kezdve az űrliftekig³⁷, akár önmagukban alkalmazva, vagy adalékként más anyagok szerkezeti tulajdonságainak javítására. Kiváló elektronikai tulajdonságaik miatt alkalmazhatók lehetnek mind elektromos áram effektív szállítására, mind pedig mikroelektronikai alkalmazásra, továbbá igen vékony elemek, illetve akkumulátorok létrehozására.³⁸ Mikroelektronikai alkalmazásuk mára olyan szintre fejlődött, hogy már sikeresen létrehoztak teljesen CNT alapú tranzisztorokból álló számítógépet.³⁹ Lehetséges emellett gázok kondenzálása is a nanocsövek belsejébe. Ennek a legnagyobb haszna a hidrogén tárolása lehet, amely a hidrogén-üzemű járművek elméletének jelenlegi legnagyobb problémáját oldaná meg.⁴⁰ Számos egyéb alkalmazási lehetőség mellett nem elhanyagolható az orvosi felhasználás széles területe, azonban mivel az élettani hatásuk még nem pontosan meghatározott, így ez a terület még csak lehetőségként áll fenn.

Természetesen léphetünk tovább a dimenziókban is. Az egy síkban kiterjedő, kétdimenziós szénallotróp az úgynevezett grafén. A grafén nem más, mint a grafit esetében már említett rétegek közül egy különálló darab. A grafén szintén egyedülálló tulajdonságokkal rendelkezik, fontosságukat mutatja, hogy a 2010-es fizikai Nobel-díjat a grafénkutatás két vezető alakjának, Andre Geimnak, illetve Konstantin Novoselovnak ítélték meg. Felhasználási területei elképesztően széles skálán oszlanak meg igencsak kiváló makroszkopikus tulajdonságai révén. A legjelentősebb előnye azonban a grafénnek, hogy tulajdonságai igen széles skálán változtathatók meg a megfelelő szénatomok szubsztituálásával, adalékanyagok hozzáadásával, és számos egyéb módszerrel. Jelenleg a legszélesebb körben a mikroelektronikai ipar alkalmazza. Kis méretei mellett könnyen elmozduló töltéshordozókat tartalmaz, és ezáltal alkalmas tranzisztorok és egyéb áramköri elemek létrehozására. Mára sikeresen hoztak létre mind grafén alapú tranzisztort⁴¹, processzort⁴², illetve integrált áramkört⁴³. Komoly lehetőség rejlik emellett átlátszó elektródaként való alkalmazásukban, például kijelzőkként, vagy fényemittáló diódákként (OLED)⁴⁴. A kijelzők terén egy még fontosabb újdonsággal szolgálhat a korábbiakhoz képest relatív alacsony ára és kisebb toxicitása mellett: a grafén kiváló mechanikai tulajdonságainak^{45,46,47} köszönhetően lehetővé válik grafén-alapú flexibilis képernyők létrehozása is⁴⁸. További elektronikai alkalmazást jelenthet a szuperkondenzátorként való alkalmazása is^{49,50}, köszönhetően a grafén kiváló tömeg - felület arányának.⁵¹ Az előbbieken említett pozitív tulajdonságok mellett számos egyéb igen hasznos és széles területen

alkalmazható pozitívuma van a grafénnek, továbbá igen kis mérete és tömege miatt a grafént alkalmazó berendezések is igen kis méretűek lehetnek.

A grafén lenyűgöző tulajdonságai már önmagukban is óriási méretű kutatási területet adnak, viszont még jelentősebb ennél, hogy óriási számú származéka is létezik, amelyek tulajdonságai szintén eltérnek tőle, csak az említés kedvéért már a kétrétegű (bilayer) grafén is számos tulajdonságában különbözik az egyrétegű (monolayer) graféntól⁵², vagy említhetnénk a grafén hidrogénezett származékát, a grafánt^{53,54,55,56} is.

Egy másik igencsak lényeges tény, hogy az, hogy mára már messze nem csak a grafén az egyetlen kétdimenziós anyag, lehetővé teszi, hogy 1-1 réteg megfelelő anyag megfelelő szerkezetű kombinálásával gyakorlatilag bármilyen tulajdonsággal rendelkező anyagot előállíthassunk, mindezt elképesztően kis méretekben. Fontos megjegyezni, hogy ezek a kétdimenziós anyagok nem csak szénallotrópok, hanem teljesen más atomok allotrópjai, vagy molekulák speciális kristályszerkezetei is lehetnek. Előbbiekre kiváló példa a sikeresen stabilizált szilicén^{57,58,59}, vagy germanén^{60,61}, illetve foszforén⁶² vagy az elméletileg létező sztannén⁶³, amelynek szintézisének még igencsak kísérleti fázisban van.⁶⁴ Utóbbiakra példa a hexagonális bór-nitrid, vagy az úgynevezett átmenetifém-dikalkogénidek csoportja (Transition-metal dichalcogenides).^{65,66,67,68} Ez utóbbi vegyületsorozat szintén óriási kutatási területet ad, amelyre ebben a munkában nem térünk részletesebben ki. Fontos emellett még kiemelni, hogy mára már lehetségessé vált ezen kétdimenziós anyagok bizonyos atomjainak szubsztituálása,⁶⁹ még tovább szélesítve a nanotechnológiai építőanyagok palettáját.

Látható tehát, hogy mára már lehetőségünk van kétdimenziós anyagok óriási arzenáljából válogatni, és felépíteni a kívánalmainknak megfelelő szerkezetű nanorendszert. A kombinációk száma végtelen, Jonathan Coleman szavaival megfogalmazva: "The most exciting 2D material is probably one that hasn't been yet".

2.2 Kicsi, kisebb, még kisebb?

Elgondolkodtató kérdéssel folytatjuk: mekkora a legkisebb nanocső? Sajnálatos módon a válasz nem az, mint a szénallotrópok esetében olyan gyakran: amekkorát szeretnénk. Egy nanocső méreteit alapvetően két paraméter határozza meg, annak ellenére hogy praktikusán egy dimenziós rendszerről beszélünk. Ez a két paraméter a nanocső hossza és belső átmérője (feltéve, hogy csak egy rétegű fallal rendelkezik - ellenkező esetben természetesen a további rétegek száma, a rétegtávolság és a rétegvastagság is változó paraméterek). A legkisebb

hosszra adott válasz egyszerű: olyan rövid a legkisebb CNT, mint amilyen hosszú a legkisebb periodikusan ismétlődő egysége. Bár láthattuk, hogy a falszerkezet miatt ezen periodikus egységek nem mindig azonosak, általánosan azt mondhatjuk, hogy minden CNT esetében ez a legrövidebb egység az úgynevezett cikloparafenilén gyűrű. A cikloparafenilén gyűrű (pontosabban [n]-cikloparafenilén) egy szerves gyűrű, amelyet n darab, egymással *para* helyzetben kapcsolódó fenil-gyűrű alkot. Ezeket a CPP gyűrűket nevezzük még nanokarikáknak (nanohoop) is. Ezen CPP gyűrűket egymás mellé helyezve (illetve falszerkezettől függően eltolva, elforgatva) kaphatjuk meg a nanocsöveket. Ez utóbbi belátható, hogyha elgondoljuk, hogy ezen gyűrűket egy helyen elvágva, és kiterítve, majd többet egymás mellé helyezve gyakorlatilag grafént kapunk, amelyet bizonyos tengely mentén felcsavarva áll elő egy adott falszerkezetű CNT.

Következzen egy nehezebb kérdés: mekkora a legkisebb átmérőjű CNT? Láthattuk, hogy a legrövidebb nanocső pontosan egy CPP egység hosszának felel meg. A belső átmérő azonban nehezebb kérdés. Tekintsünk egy adott [n]-CPP gyűrűt. Nyilvánvalóan a legkisebb belső átmérő akkor érhető el, hogyha n a lehető legkisebb. Logikus lenne tehát azt mondani, hogy ez esetben a [3]-CPP a legkisebb belső átmérőjű egység (figyelembe véve, hogy a két fenil-gyűrűből álló CPP, méginkább az egy önálló fenil-gyűrű elég nehezen nevezhető CPP gyűrűnek), és ezzel a kérdést letudni. Sajnálatos módon a [3]-CPP-t még nem sikerült stabilizálni. A jelenleg stabilan létező legkisebb belső átmérőjű CPP gyűrű jelenleg az [5]-CPP.^{70,71} De vajon stabilak-e a [4]-CPP, illetve [3]-CPP gyűrűk, és ha nem, akkor hogyan stabilizálhatnánk őket? Ezekre a kérdésekre keressük a továbbiakban a választ.

3. KVANTUMKÉMIAI ÖSSZEFOGLALÓ

3.1 A kvantumkémiai közelítések hierarchiája

A kvantummechanika első axiómája alapján minden mikrorendszer állapotát egy egyértelmű állapotfüggvény (hullámfüggvény) írja le. A hullámfüggvény közvetlenül azonban nem mérhető, de a hullámfüggvényre az úgynevezett Dirac-egyenletet (a kvantummechanika relativisztikus állapotegyenletét) megoldva megkaphatjuk a mérhető fizikai mennyiségeket. A Dirac-egyenlet összhangban van a relativitáselmélettel (mivel a Lorentz-transzformációra nézve invariáns), továbbá következik belőle a spin. Sajnálatos módon a Dirac-egyenlet a mai erőforrásainkkal nagy rendszerekre praktikusán megoldhatatlan, ezért közelítéseket kell alkalmaznunk. A relativisztikus effektusok elhanyagolása vezet a Schrödinger-egyenlethez, melynek megoldását szintén közelíteni kell, tekintve, hogy már kis rendszerekre sem vagyunk képesek ez utóbbit sem megoldani.

Sajnos sem a Dirac, sem pedig a Schrödinger-egyenlet nem oldhatók meg analitikusan, bonyolultabb rendszerek esetében is csak a numerikus megoldás lehetséges. Azonban jelenlegi számítási kapacitásaink nem teszik lehetővé komolyabb rendszerekre egyikük közvetlen, diszkrétizáción alapuló numerikus megoldását sem, ezért a kvantumkémia egyik legjelentősebb feladata olyan módszerek és közelítések létrehozása, amelyek amellettt hogy csökkentik a számítási időt mégis kielégítő eredményeket adnak a kémiai is érdekes problémákra. Természetesen minden számításbeli sebességnövekedés csak elhanyagolások árán érhető el, a cél tehát egy reális kompromisszum a kielégítő számítási pontosság és az elfogadható számítási idő között.

Első közelítésben a kvantumkémia elhanyagolja a relativisztikus effektusokat, vagyis a Dirac-egyenlet helyett a Schrödinger-egyenletet veszi alapul. Ez a közelítés, bár a pontosságot befolyásolja, a periódusos rendszer első három periódusának elemei esetén komolyabb pontatlanságot nem okoz, viszont a számítási igényt jelentősen csökkenti, így jelenleg a legtöbb kvantumkémiai számítás a Schrödinger - egyenlet közelítésén alapszik.

Második közelítésünk az egyik legfontosabb kvantumkémiai közelítés, a Born-Oppenheimer közelítés, amely szétválasztja az atommag és az elektronok mozgását. Tekintve, hogy az atommagok három nagyságrenddel nagyobb tömegűek, mint az elektronok, ezért kézenfekvő az említett szétválasztás. A szétválasztást elvégezve továbbá kapunk egy

$E_e(1,2,\dots,N)$ függvényt, amelyben 1, 2, N, stb. az adott i-dik elektron három térkoordinátáját jelöli. Ezt az $E_e(1,2,\dots,N)$ függvényt nevezzük potenciális energia hiperfelületnek (vagy potenciálfelületnek). Ez a függvény kémiai szempontól igen jelentős, mivel ezen a potenciálfelületen található minimumok egyensúlyi pontokat jelentenek.

Az előzőekhez képest további közelítéseket vezet be az úgynevezett függetlenrészecske-modell, amelynek lényege, hogy egy adott elektron mozgását nem az összes többiétől veszi függőnek (bár a valóság természetesen ez), hanem egy-az elektronok által generált-átagtérben írja le. Ez természetesen egy jelentős elhanyagolás, hiszen egy adott elektron elmozdulása hatással van a többire, ami a teret is változtatja. A függetlenrészecske-modell jelentős elhanyagolásokkal él, és ezáltal nem túl pontos. Azonban ennek az elhanyagolásnak az alkalmazásával már megoldható egyenleteket kapunk amelyek már alkalmasak kémiai érdekes rendszerek leírására is.

3.2 A Hartree-Fock módszer

Amennyiben egy adott elektron mozgását minden külső tényezőtől függetlennek tekintjük, beszélhetünk egyelektronos függvényekről. Ezek az egyelektron-függvények építik fel a determináns alakú hullámfüggvényt, másnéven az úgynevezett Slater-Determinánst (Φ), amellyel a hullámfüggvényt közelítjük. Célunk most tehát ezen egyelektron-függvények meghatározása.

Az

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij}\varphi_j \quad i=1,2,\dots,n$$

alakú egyenleteket kanonikus Hartree-Fock (HF) egyenleteknek nevezzük, amelyekben $\hat{F}(i)$ az úgynevezett Fock-operátor, ε_{ij} pedig a φ_i és φ_j egyelektron-függvényekkel lépzett várható értékek. Mátrix alakban írt formáját egy transzformáló mátrixsal diagonalizálva az egyes komponensek

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad i=1,2,\dots,n$$

sajátérték-egyenlet alakban írhatók fel, ezeket nevezzük kanonikus HF egyenleteknek. A fenti képletek egyes paraméterei iterációval számíthatók, felvéve $\varphi_1^0, \varphi_2^0, \dots, \varphi_n^0$ függvényt kapunk egy \hat{F}^0 operátort, amelyből újra számolhatunk egyelektron-függvényeket. Amennyiben az

iteráció a kívánt tűréshatáron belülré ért, a rendszert önmagához következetesnek, angolul self-consistent field (SCF)-nek nevezzük.

Fontos azonban, hogy nagyobb rendszerekre a Hartree-Fock egyenletek megoldása igen nehéz és időigényes, ezért ebben az esetben az úgynevezett Hartree-Fock-Roothan módszert alkalmazzák, amelyben a φ_i egyelektronos pályafüggvényeket egy megfelelő χ_μ bázis (lásd 3.3) és annak lineárkoefficiensei segítségével fejezzük ki az alábbi módon:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_\mu \quad i=1, \dots, n$$

A Hartree-Fock módszerrel szemben tehát adott függvények variálása helyett a megoldáshoz mindössze a lineárkoefficienseket kell variálni, amely jelentősen egyszerűbb mint az előbbi és ugyanúgy iterációs módszerrel számítható.

3.3 Bázisok a kvantumkémiaiában

Adott molekulák elektronszerkezetének kvantumkémiai megállapítására az SCF módszert és a bázisfüggvények szükségességét már bemutattuk. Tekintve, hogy a számítási igény a bázis méretével ugrásszerűen növekszik, nem használhatunk korlátlan számú bázisfüggvényt. Előbbiek alapján lényeges minél jobban megválasztanunk a bázisfüggvényeinket, illetve azok elhelyezését, hogy racionális számítási igény mellett is kielégítő eredményeket kapjunk.

Korábban a Slater-típusú pályák (Slater Type Orbital, STO) jelentek meg, bár ezeknek az integráljai nehézkesen kifejthetők. Emiatt jelentek meg az úgynevezett Gauss-típusú pályák (Gauss Type Orbital, GTO), amelyekből nagyobb mennyiségű kell az STO-k pontosságának eléréséhez, de számítási igényük is sokkal alacsonyabb. A GTO-k esetében az integrálok kifejtése egyszerűbb, illetve további nagy előnyük, hogy bármely két Gauss-függvény szorzata is Gauss-függvény, tehát két különböző centrumon elhelyezett Gauss-függvényből számolható egy harmadik, így a kételektron-integrálok is igen gyorsan számíthatók. A GTO-k hátránya az, hogy egy adott STO minőségének eléréséhez több GTO-ra van szükség, azonban a számítási sebesség még így is nagyobb, mint ha STO-kkal számolnánk.

Nem elhanyagolható a bázisfüggvények elhelyezésének (centrálásának) kérdése sem. Természetesen ha egy adott bázist a vizsgálandó molekulától végtelen távol helyezünk el, akkor annak lineárkoefficiense nulla lesz, vagyis a számításainkban nem szerepel, azonban

figyelembe véve, hogy számítási kapacitásaink belimitálják a bázisfüggvények számát, lényeges, hogy minél hatékonyabban helyezzük el őket. A leggyakrabban használt módszer egy adott molekula atomjaira történő centrálás, mivel ez további megfontolásokat nem igényel (például a függvények további helyei komplexebb rendszerek vizsgálata esetén nagyban befolyásolhatják az eredményt), és általában kielégítő eredményeket ad.

Felmerülhet természetesen az igény, hogy a kémiaileg érdekes vegyértékhéjakra pontosabb leírást alkalmazzunk, mint a praktikusán inert belsőkre. Pontosabb eredményeket kaphatunk, ha bizonyos atompályafüggvények többszörös felhasználása esetén, például az úgynevezett double-zeta (DZ) módszerben, amelyben a zéta (ζ) jelöli egy adott atompályafüggvény felhasználásainak számát. Ebben az esetben például a szénatom atompályafüggvényei $1s, 1s', 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p_x', 2p_y', 2p_z'$. Hasonlóan definiálhatók a TZ, QZ, 5Z, 6Z, stb. esetek is.

A mai kvantumkémiaiban leggyakrabban az úgynevezett felhasított vegyérték (split valance) bázist használjuk, amelyben a belső héjak egyszeres, míg a vegyértékhéjak két- vagy háromszoros zéta típusúak. Gyakori módszer a pontosság növelésére a polarizációs, illetve a diffúz függvények használata, ezeknek a leggyakoribb jelölése a *. A mai bázisok egy része már magában foglalja a polarizációs-függvényeket, ezek közül jelentős szerepe van a Dunning által létrehozott korreláció-konzisztens (cc) bázisoknak. Természetesen ebben is használhatunk több bázisfüggvényt a vegyértékhéjon, például a cc-pVTZ (correlation-consistent valance triple-zeta) bázis korreláció-konzisztens és a vegyértékhéj számítása háromszoros zéta minőségű.

A kvantumkémiaiban a módszer illetve a bázis megjelölésekor a kettőt egy perjellel választjuk el (pl. HF/6-31G*). Ha egy adott molekulán végzett számítások során nem azonos módszer-bázis párossal dolgoztunk (például az energiát és a geometriát különbözően számítottuk), akkor a két jelölést egy kettős perjellel választjuk el (pl. HF/cc-pVTZ//HF/6-31G*).

3.4 Post-Hartree-Fock módszerek

A HF módszer legnagyobb hátránya, hogy az elektronok mozgását átlagtérben írja le, figyelmen kívül hagyja az elektronok folyamatos, egymástól függő kölcsönhatását (korrelációját). Ebből adódóan a HF módszer sosem érheti el a pontos (nem relativisztikus) energiát, a végtelen bázissal számolt HF számítások is csak az úgynevezett Hartree-Fock-

limithez tartanak. A HF-limit és a tényleges energia különbségét korrelációs energiának nevezzük. A HF módszer geometria számítására általában kielégítő pontossággal alkalmazható, azonban a módszer használatával figyelmen kívül hagyott korrelációs energia - még úgy is, hogy ez az összenergia kevesebb mint 1 százaléka - igen fontos, mivel a kémiai reakciók energiaskálája ezzel összemérhető. Egyértelmű tehát, hogy a további pontosság eléréséhez valamilyen szinten figyelembe kell vennünk a korrelációs energiát (természetesen ez is a számítási igény növekedésével jár). Az ilyen módszereket összefoglaló néven Post-HF módszereknek nevezzük.

A korrelációs energia figyelembe vételére számos megoldás született, és fejlesztésük a mai napig tart. Lehetséges megoldás, amennyiben a létező determináns alakú hullámfüggvényeink bizonyos egyelektron-függvényeit kicseréljük egy virtuális pályára, formálisan erre az üres pályára gerjesztve az elektront. Az így kapott determinánst gerjesztett determinánsnak nevezzük. Ezzel a módszerrel számos determináns képezhető (ezeket nevezzük konfigurációknak), amelyeket osztályozhatunk a gerjesztések száma szerint egyszeresen, kétszeresen, stb. gerjesztett determinánsokként. Ezt a módszert nevezzük konfigurációs kölcsönhatás (configuration interaction, CI) módszernek. Adott végtelen bázison a CI hullámfüggvény éppen a nem-relativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldása, ezt nevezzük Complete CI (CCI) módszernek. Természetesen végtelen bázissal nem dolgozhatunk, így egy adott véges méretű bázison vett teljes CI sorfejtést Full-CI (FCI)-nek nevezik. Az FCI természetesen igen nagy számítási igényű, ezért használata igen ritka, jelentősége abban rejlik, hogy további módszereinkkel az FCI minőségét igyekszünk közelíteni. Gyakorlatban jellemzőbb ezért, hogy csak bizonyos gerjesztéseket vesszünk figyelembe, mint a CISD (single and double CI), vagy CISDT (single, double and triple CI). Ezeknek azonban nagy hátránya, hogy feladják az FCI-re jellemző (és kémiai szempontból jelentős) méret-konzisztenciát.

A méret-konzisztencia két alapvető kritériumot foglal magában: adott p darab azonos, nem kölcsönható molekula energiája legyen egyenlő egy ilyen molekula energiájának p -szeresével, illetve egy adott disszociáló molekula energiája tartson a nem-kölcsönható felépítő-elemeinek energiájához. A méret-konzisztencia elvesztése súlyos hátránya az összes (nem FCI) CI módszernek, ezért léteznek gyakorlati szempontból jobban teljesítő módszerek is.

Gyakran használt a többtest-perturbációs elméletnek (many body perturbation theory MBPT), vagy megalkotóik után Møller-Plesset perturbációs elméletnek nevezett módszer. A számítás rendjétől függően MBPT (2), MBPT (3), stb., vagy MP2, MP3... rövidítéssel jelöljük ezeket a módszereket. A módszer lényege, hogy a HF-energiát alapul véve közelítjük a korrelációs energiát. Egyre nagyobb pontosság érhető el az MP2, MP3, stb. módszerekkel, azonban ezzel párhuzamosan a számítási kapacitás is jelentősen növekszik. Lehetséges jelen esetben is csak bizonyos gerjesztések figyelembevétele, így kapjuk például az MP4 (DQ) vagy MP4 (SDQ) módszereket, amelyekkel csökkenthetjük a szükséges számítási időt. Leggyakrabban az MP2 módszert alkalmazzuk, amely a korrelációs energia kb. 90%-át figyelembe veszi, pontossága így hasonló a CISD-jéhez, számítási ideje viszont nem sokkal nagyobb a HF-számításokénál.

A csatolt-klaszterek módszerének (Coupled-Clusters, CC) nevezett számítások során a CI esetben bemutatott konfigurációkat előállító \hat{T} operátort írjuk fel exponenciális alakban, ahol

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$$

és \hat{T}_1 az egyszeres, \hat{T}_2 a kétszeres, stb. gerjesztést leíró operátorok. Ha az összes ilyen gerjesztést figyelembe vesszük szintén az FCI megoldást kapjuk. Lehetséges ebben az esetben is csak bizonyos gerjesztések figyelembe vétele, például a CCSD gerjesztés a \hat{T}_1 és \hat{T}_2 gerjesztésekkel dolgozik. Lényeges azonban, hogy az

$$e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2^3 + \dots$$

exponenciális sorfejtésben megjelenő négyzetes, köbös, stb. tagok a négyszeres, hatszoros, stb. gerjesztéseknek felelnek meg, így a CC pontosabbak a CI módszereknél, vagyis például a CCSD pontossága nagyobb a CISD-énél. Ennek a módszernek a nagy hátránya, hogy az azonos szintű CI módszernél is költségesebb, emiatt jelenlegi számítási kapacitásaink a magasabb szintű CC számításokat csak kisebb molekulákra képesek megoldani, ezért általában a legjobb minőségű használt CC módszer a CCSD(T). Ebben a módszerben a többszörös kötések leírásában lényeges háromszoros gerjesztéseket perturbatíván számítjuk. Hasonló módon számíthatók nagyobbrendű gerjesztési koefficiensek is, például a CCSD(TQ) módszer esetében.

3.5 Sűrűségfüncionálon alapuló módszerek

Az eddig tárgyalt módszerek mind a Schrödinger-egyenlet-bizonyos egyszerűsítések melletti-megoldásán alapult. Lehetséges azonban egy másik irányból is megközelíteni a problémát. Ehhez a módszerhez alapul az elektronsűrűséget vesszük.

Az úgynevezett sűrűségfukcionál-elmélet a két Hohenberg-Kohn tételen⁷² alapszik. Ennél a módszernél a térben szabadon elhelyezett elektronfelhőbe az atommagokat külső potenciálként helyezzük bele. Az első Hohenberg-Kohn tétel kimondja, hogy egy ilyen $v(r)$ külső potenciál egy konstans erejéig kölcsönösen egyértelműen megfeleltethető a $\rho(r)$ alapállapotú elektronsűrűséggel, vagyis az elektronsűrűség funkcionáljaként felírható a rendszer alapállapotú energiája. A második tétel kimondja, hogy egy adott $v(r)$ külső potenciál esetén a rendszer energiájának $E[\rho_0]$ minimuma pontosan a ρ_0 alapállapotú sűrűséghez tartozik. A Hohenberg-Kohn modell nagy hibája, hogy az

$$F[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho]$$

úgynevezett Hohenberg-Kohn funkcionálban-amelyben $T[\rho]$ a kinetikus energia-míg $V_{ee}[\rho]$ az elektron-elektron taszítási funkcionál-a $V_{ee}[\rho]$ pontos értékét nem ismerjük, és csak közelítéssel határozhatjuk meg, tehát az egzakt energia kiszámításához szükséges $F[\rho]$ pontos értékét nem tudjuk meghatározni.

Az előbb felvázolt problémára a megoldást a Walther Kohn és Sham által kidolgozott úgynevezett Kohn-Sham egyenletek⁷³ jelentik. A Kohn-Sham modell lényege, hogy egy olyan fiktív, nemkölcsönható rendszer Schrödinger-egyenletét oldjuk meg, amelynek alapállapotú sűrűsége egyezik a rendszerünk elektronsűrűségével. Mivel a nemkölcsönható rendszer kitétele megszünteti az elektronok korrelációjának bonyolultan megoldható problémáját, így a Kohn-Sham modellnek megfelelő Schrödinger-egyenletből a sűrűség kifejezhető, amelyet már egy egydetermináns hullámfüggvény pontosan leír.

A Kohn-Sham egyenletek alapján az energia már

$$E[\rho]=T_{\epsilon}[\rho]+V_{ne}[\rho]+E_{xc}[\rho]+\int \rho(r) \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} dr$$

alakban kifejezhető, amelyben $T_{\epsilon}[\rho]$ a hipotetikus rendszer kinetikus energiája, $E_{xc}[\rho]$ az úgynevezett kicserélődési-korrelációs funkcionál, $V_{ne}[\rho]$ a mag-elektron taszítási funkcionál, az integrálkifejezés pedig az elektron-elektron taszítást leíró tag. Sajnálatos módon az $E_{xc}[\rho]$ funkcionál egzakt értéke nem ismert, csak közelítő leírások léteznek rá, amelyek felbontják $E_x[\rho]$ kicserélődési és $E_c[\rho]$ korrelációs funkcionálokra. Természetesen az előbb említett

közelítések pontossága eltérő, akár csak a számítási igényük, vagyis ebben az esetben is cél minél jobb hatékonyságú funkcionálok kifejlesztése és alkalmazása.

A legegyszerűbb közelítés természetesen az $E_{xc}[\rho]$ elhagyása. Ebben az esetben jutunk az úgynevezett Thomas-Fermi modellhez, amely viszont kémiaileg érdekes problémák leírására alkalmatlan. A legegyszerűbb közelítés amelyet kidolgoztak az úgynevezett lokális sűrűségközelítés (local density approximation, LDA) volt. Azokban a nyílt-héjú esetekben, ahol az α , illetve β spinű elektronok sűrűsége eltérő, a módszert lokális spinsűrűségközelítésnek (local spin-density approximation, LSDA) nevezzük. Az LDA közelítés a kicserélődési funkcionál homogén elektrongázra levezetett alakját használja. Az LDA módszer korrelációs tagjának közelítésére számos megoldás született, mint az X_α funkcionál, vagy a VWN, illetve LYP funkcionálcsoportok. Az LDA/LSDA módszerek azonban - a homogén elektrongáz közelítés miatt - nem igazán alkalmasak kémiai problémák pontos leírására, azonban a szilárdtest-fizikában a mai napig elterjedt módszerek.

Az elektronsűrűség inhomogenitásának figyelembe vételére a legegyszerűbb módszer a sűrűséggradienssel való korrekció. Az ilyen funkcionálokot nevezzük gradiens-korrigált funkcionáloknak. A legegyszerűbb lehetőség az első-derivált alkalmazása, ebben az esetben jutunk az úgynevezett GGA (Generalized Gradient Approximation) funkcionálokhoz. Erre példa a P86, PW86, PW91, B97D vagy PBE funkcionálok. Ha második deriváltakat is bevonunk a kicserélődési funkcionál sorfejtésébe, kapjuk az úgynevezett meta-gradiens közelítést (meta-GGA). Ezekre a funkcionálokra kiváló példa a TPSS vagy az úgynevezett Minnesota-funkcionálok csoportjának bizonyos tagjai. Lényeges azonban, hogy ezek a funkcionálok is tartalmaznak empirikus állandókat.

Sajnálatos módon a pontosság nem növekszik jelentős mértékben további deriváltak bevonásával. Létezik azonban egy másik lehetőség is, amellyel nagyobb pontosságnövekedést érhetünk el. Lehetséges módszer, hogy a kicserélődési energiát HF számításból nyerjük (mivel ez annak az egzakt értékét adja), és a kicserélődési és korrelációs energiát a DFT-vel számított korrelációs, és a HF-al számított kicserélődési energia empirikus konstansokkal súlyozott lineárkombinációjaként adjuk meg:

$$E_{xc}[\rho] = c_{HF} E_x[\rho] + c_{DFT} E_c[\rho]$$

Az ilyen elven megalkotott funkcionálokot hibrid-funkcionáloknak nevezzük. Az egyik legjelentősebb ilyen hibrid-funkcionál a B3LYP funkcionál, amely az egyik legnépszerűbb

funkcionál a kémiai problémák megoldására irányuló számításokkor. Természetesen lehetséges a hibrid funkcionálokban a korrelációs tagot pontosabb, például meta-GGA számításokból nyerni, utóbbi esetben jutunk az úgynevezett hibrid-meta-GGA funkcionálokhoz.

A DFT elmélet komoly hibája, hogy a távoli kölcsönhatásokat igen pontatlanul írja le, amelynek oka a korrelációs tag viszonylag pontatlan számítása. Ez a pontatlanság kiterjedt rendszerekben jelentős hibához vezet, amelynek mértéke összemérhető a kémiai reakciók energiáival. A legegyszerűbb megoldás az előbbi problémára, ha a funkcionálon valamilyen empirikus korrekciót alkalmazunk. Tekintettel arra, hogy az eddig említett funkcionálok hosszú távú kölcsönhatások leírására nem alkalmasak, jelentős pontosságnövekedés érhető el a diszperzió figyelembe vételével. Így jutunk el az úgynevezett diszperzió korrigált funkcionálokhoz. A diszperzió korrigált funkcionálok esetében az energiához hozzáadunk egy diszperziós energiatagot, amely egy empirikusan meghatározott, a távolság r^{-6} lefutású függvényének és egy úgynevezett csillapító függvénynek empirikus konstansokkal súlyozott szorzata. A csillapító függvény célja, hogy ezt az előbbi empirikus függvény lefutása megfelelően korrigálja a funkcionál hibáját. A diszperzió-korrekció legnagyobb előnye, hogy jelentős pontosságnövekedés érhető el (elsősorban nagyobb rendszereknél), azonban a számítási igénye gyakorlatilag azonos a hagyományos DFT számításokéival. A diszperzió korrigált funkcionálok egyik legelterjedtebb képviselője a B97-D funkcionál.

Más DFT módszerek is megjelentek, melyekkel a számítások pontosságának növelésére tettek kísérletet, több - kevesebb sikerrel. Ezek közül kiemelkednek az úgynevezett double-hibrid funkcionálok, amelyek esetében a hibrid funkcionálok pontosságát tovább növelik egy empirikus konstansal súlyozott post-HF megoldás (jellemzően MP2) energiájával. Erre a módszerre kiváló példa a B2PLYP funkcionál. Természetesen az előbbieken alapján lehetséges létrehozni double-hibrid-meta-GGA funkcionálokat, mint a PTPSS vagy a PWPB95 funkcionálok. A nagyobb rendszerekre végzett számítások pontosságának növelésére létrehozták a diszperzió korrigált double-hibrid funkcionálokat, mint a B2PLYP-D. Tekintettel arra, hogy kis távolságok esetén a DFT számítás pontos eredményt ad, megalkották az úgynevezett távolság-szeparált (range-separated) double-hibrid funkcionálokat, amelyben a HF illetve post-HF tagokat csak bizonyos távolságok felett veszik figyelembe. A távolság-szeparáció nem új elképzelés, elve gyakorlatilag azonos a GGA-funkcionálok esetében alkalmazott, úgynevezett hosszútáv-korrekcióval (Long-range correction). A double-hibrid funkcionálok legnagyobb hibája a hagyományos DFT

módszerekhez képest a magasabb számítási igény, azonban léteznek olyan double-hibrid módszerek is, amelyek célja éppen ennek a számítási igénynek a csökkentése, mint a JMP2 funkcionál. Igen magas pontosság elérését várják egy jelenleg is fejlesztés alatt álló elmélet az úgynevezett általánosított véletlenszerű-fázis közelítés (Generalized Random Phase Approximation, GRPA) módszerétől. A GRPA módszer célja az RPA (Random Phase Approximation) módszer kiterjesztése bármilyen rendszerre. Az RPA módszer számos tulajdonságát megfigyelték már, és általánosságban elmondható, hogy pont azok az előnyei ennek a módszernek, amik a korábbi módszereink hátrányai voltak. Ezek alapján a hagyományos és RPA DFT számítások összekapcsolásával a jelenlegi funkcionálokhoz képest remélhetőleg nagyobb pontosság érhető majd el.

4. EREDMÉNYEK

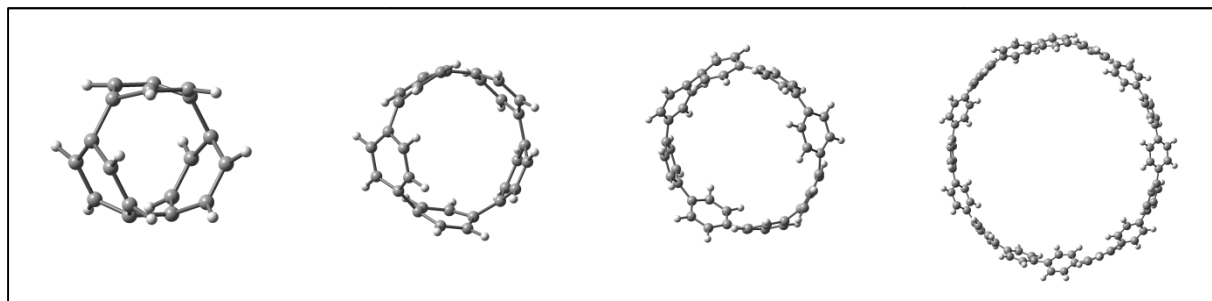
4.1 Cikloparafenilén-gyűrűk stabilitása

A következőkben a cikloparafenilének-gyűrűk (továbbiakban: gyűrűk) egy részével foglalkozunk. Az itt tárgyalt cikloparafenilének 3-tól 16-ig terjedő fenilgyűrű - számmal rendelkeznek.

Bár természetesen praktikusán lehetetlen létrehozni olyan rendszereket, amelyekben egy darab molekula található, bármiféle oldószer, vagy egyéb molekula nélkül (még egy teljesen tiszta vákuumban is zavarhatna a tároló edény fala), mégis lényeges erre a teoretikus szituációra megvizsgálni a gyűrűk stabilitását. Az előbb vázolt rendszerben a stabilitás alapvetően az úgynevezett szinglett - tripllett gap függvénye, amely értéke meghatározza, hogy az elektronok inkább a stabilabb szinglett, vagy az igencsak reakcióképes tripllett állapotban tartózkodnak. Utóbbi esetben gyakorlatilag biztosan elreagál a molekula szinte bármilyen ágenssel, ezért ezt az esetet instabilnak tekintjük. Amennyiben a molekula szinglett - tripllett energiakülönbsége negatív, az elektronok inkább a tripllett, míg pozitív esetben szinglett állapotban tartózkodnak. A nullához közeli pozitív gap értékek esetében az elektronok már minimális gerjesztésre (legtöbbször ez már termikus gerjesztésből is megszületik) tripllett állapotba kerülnek, vagyis a molekula magasabb hőmérsékleteken szintén elreagál. Lényeges emellett megjegyezni, hogy mivel a potenciálfelületen a tripllett és szinglett minimum nem egy helyen található, ezért kétféle gapról beszélhetünk - egyik esetben a szinglett minimumhoz tartozó helyen meghatározott tripllett és szinglett energia különbségét tekintjük gapnek (továbbiakban: gap), míg a másik esetben a tripllett optimált geometriából számított energiaértékből vonjuk le a szinglett minimum energiáját (továbbiakban: optimált gap). A jelen munkában tárgyalt számítások során mindkét módszerrel számított gap eredményei általában azonos tendenciát mutatnak, azonban a teljesség igényével jegyezzük meg, hogy léteznek olyan esetek, amelyben a két eredmény nagymértékben eltérhet (például úgynevezett Minimum Energy Crossing Pointok esetén).

4.2.1 Különálló gyűrűk stabilitása

A CPP - gyűrűk szerkezetéből adódóan a felépítő fenilgyűrűk (továbbiakban: tagok) számának növekedésével a belső feszültségek csökkennek, a stabilitás nő. Ez utóbbi jól látható a gyűrűk szerkezetét megfigyelve (4.2.1.1. ábra). Előbbiekből adódóan az általunk vizsgált legnagyobb, tizenhat tagú gyűrű gapje és optimált gapje a legnagyobb, értékeik 221,3



4.2.1.1 ábra: Három-, öt-, nyolc-, illetve tizenhat-tagú CPP gyűrűk. A tagszám csökkenésével járó feszültségnövekedés jól megfigyelhető

kJ/mol, illetve 192,0 kJ/mol, amelyek igen magas stabilitást jeleznek. Az öttől tizenhat tagú gyűrűk gap adatait a függelék 1. táblázata tartalmazza. Fontos emellett, hogy még a kisebb, öttagú gyűrű gap értékei is 137,4 kJ/mol, illetve optimált esetben 92,9 kJ/mol. Ezek alapján ezen gyűrűk stabilak, amely állítást az is alátámaszt, hogy sikeresen szintetizálták már őket.

4.2.1.1 Táblázat: Különálló gyűrűk szinglett - triplett energiakülönbségei a három - és négytagú gyűrűkre

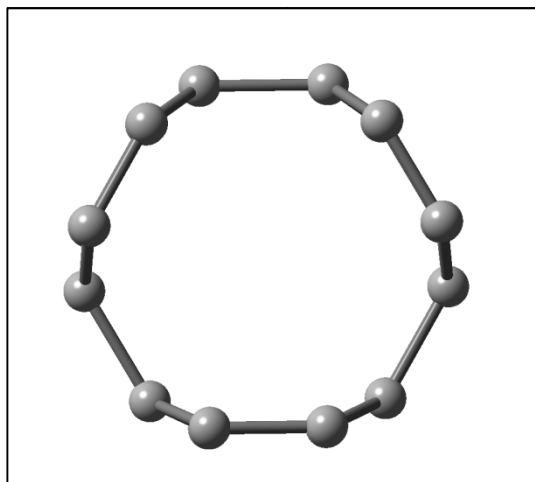
Tagszám	Gap (kJ/mol)	Optimált Gap (kJ/mol)
3	50,4	-10,9
4	120,4	56,3

Vizsgáljuk most meg a kisebb, 4 - illetve háromtagú gyűrűket. Ezekben az esetekben már sokkal kisebb stabilitást mutatnak a gyűrűk, amelynek oka a tagszám csökkenésével egyre növekvő feszültség. Ezt támasztja alá a tagszám csökkenésével egyre csökkenő szinglett -

triplett energiakülönbség tendenciája is. A négytagú gyűrű esetében az alapvető problémát az optimált gap jelenti. Bár látható, hogy ez az érték még mindig viszonylag magas, azonban már okozhat komolyabb problémákat (figyelembe véve például a Boltzmann - eloszlást szobahőmérsékleten). A háromtagú gyűrű esetében az optimált gap egyértelműen mutatja a gyűrű reakcióképességét (a gyűrűk reakcióit bővebben a 4.2.2 fejezet tárgyalja). A [3]-CPP esetében látható egy érdekes jelenség: az optimált gap energiája negatív, azonban a gap pozitív. Természetesen ebben az esetben a valóságot az optimált gap tükrözi, hiszen ebben az esetben az elektron legstabilabb állapota a triplett felület optima. Előbbiek alapján az elvárásaink szerint az ötnél kisebb tagszámú gyűrűk reakcióképesek, míg az ötnél nagyobb tagszámmal rendelkező gyűrűk nem - vagy csak mérsékelten lesznek azok. Látható emellett,

hogy a [3]-CPP esetében már egy adott fenil-taggyűrűből a két tagot összekötő szénatom jelentősen kilóg a gyűrű síkjából, ami szintén destabilizálja a molekulát (4.2.1.2 ábra).

4.2.2 A gyűrűk dimerizációs reakciói, a dimerek stabilitása, tendenciák a dimerizációs reakciók lefolyásában



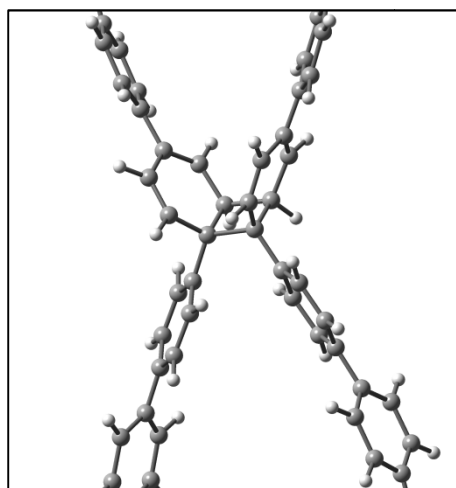
4.2.1.2 ábra: A [3]-CPP szénváz. A tagokban jól megfigyelhető az erőteljes elhajlás.

Bár egy bizonyos molekula stabilitását az adott közeggel való reakcióképessége is befolyásolja, ezeket a reakciókat ennek a munkának nem célja részletezni. A legfontosabb szempont a reakcióképesség vizsgálatánál a dimerizációs reakciók feltérképezése, mivel amennyiben két adott molekula kis időn belül elreagál saját magával, makroszkopikus mennyiségben nem lesz előállítható. Ebben a részben a 3-8 tagszámú gyűrűket vizsgáltuk, mivel egy sikeres dimerizációs reakció végterméke a két reagáló gyűrű tagszámának összegével egyenlő tagszámú gyűrű lesz, így két nyolctagú gyűrű dimerje legfeljebb az általunk vizsgált legnagyobb, tizenhat tagú gyűrű lehet.

A gyűrűk dimerizációjának esetében négy különböző sémát különböztetünk meg, amelyeket az egyszerűsítés kedvéért A-D-vel jelölünk. Az 'A' típusú dimerizációs reakcióban a két tagot összekötő szénatom reagál egy másik gyűrű ugyanezen két szénatomjával egy általában kettő - vagy háromlépéses reakcióban (4.2.2.1.2 ábra). A 'B' dimerizáció esetében az egyik reagáló szénatom a két tagot összekötő szénatom egyikével szomszédos, míg a másik a két tagot összekötő 1-1 szénatom (4.2.2.2.1 ábra). Lehetséges emellett egy [2+2]-cikloaddíciós reakció lejátszódása, amelyet 'C' jellel jelölünk. Ebben az esetben mindkét gyűrűben 2-2, tagokat össze nem kötő szénatom fogja a dimerizáció által létrejövő kötések létrehozni. 'D' jelzéssel jelöljük a két CPP-gyűrű között lejátszódó Diels-Alder reakciót, amely az egyik gyűrű, két, *para*-helyzetben található, tagokat összekötő szénatomja, és a másik gyűrű 2, illetve 5 helyzetű szénatomja között alakul ki, amely számozás esetében eggyessel illettük a tagokat összekötő szénatomot (4.2.2.4.1 ábra).

4.2.2.1 Az $[n]$ -CPP gyűrűk 'A' típusú dimerizációs reakciói

Az 'A' típusú dimerizációs reakciók, mint már korábban említettük, három fő lépésben zajlanak le (4.2.2.1.2 ábra). Első lépésként a két gyűrű egy-egy, tagokat összekötő szénatomja alakít ki egy kötést (4.2.2.1.2/a ábra). A kialakult kötés menti rotációval a két gyűrű olyan helyzetbe kerül, hogy a másik két, tagokat összekötő szénatom között is kialakulhasson egy kötés. A második lépés által a kapcsolódó résznél egy négyzethez közeli (bár térben kissé torzult) alakzat jön létre, amelynek két-két közel párhuzamos oldala a két gyűrűt, illetve a két gyűrűben a tagokat köti össze (4.2.2.1.2/b ábra). A harmadik lépésben az egyik ilyen gyűrű tagköti kötése hasad fel, míg a másik megmarad (4.2.2.1.2/c ábra). Bár a korábbiakban kettő - vagy háromlépéses reakciókról beszéltünk, a legáltalánosabb mégis a négylépéses reakció, bár az előbbiekre is látunk majd példát a későbbiekben. A negyedik lépés a második tagköti kötés felhasadását jelenti (4.2.2.1.2/d ábra), illetve az így kialakult dimer átalakulását a termodinamikailag stabilabb gyűrűs formába, [n]-CPP dimerizációja esetén a [2n]-CPP gyűrűbe. Meg kell jegyeznünk, hogy bár ez a reakcióséma általában igaznak bizonyul, mégis



4.2.2.1.1 ábra: A [8]-CPP 'A' dimerizációjának harmadik intermedierjének részlete. Látható, hogy az egyik gyűrűben a két tag második szénatomjai között is kialakult egy kötés

léteznek olyan, későbbiekben tárgyalt esetek, hogy a reakció bizonyos lépéseket kihagy, vagy bizonyos intermediereknél megáll, mivel azok stabilabbak, mint a nagyobb gyűrű, illetve az aktiválási gát túl nagy az átalakuláshoz. Az előbbieken levezetett reakcióséma az A, B, illetve C típusú dimerizációk mindegyikére igaz, az egyetlen különbség a kialakuló és felszakadó kötésekben résztvevő szénatomok tagokon belüli helyzete.

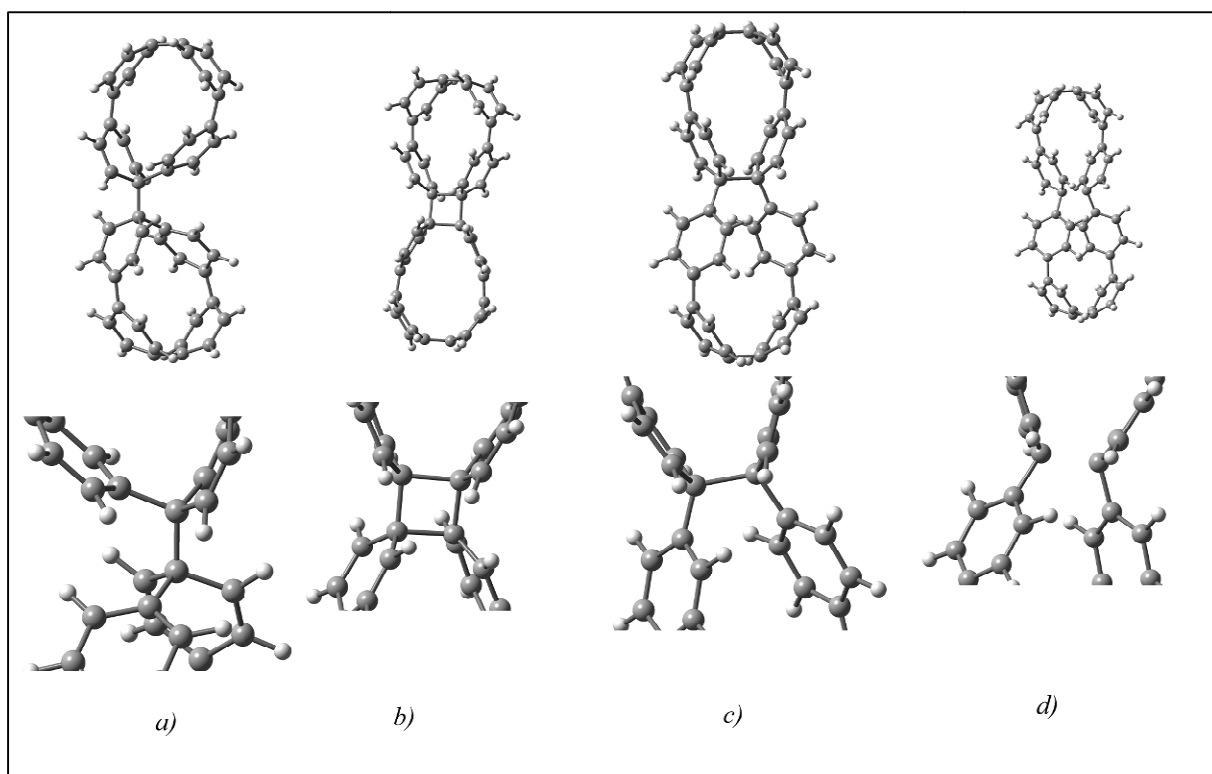
Legegyszerűbb helyzetünk ennek a dimerizációs sémának a tárgyalásánál a 6-8 tagú gyűrűk esetén van, ezeknek a gyűrűknek sem az első, sem pedig a második intermedierjük nem jött létre, a gyűrűk egyszerűen

4.2.2.1.1 táblázat: 5-8 tagú CPP gyűrűk 'A' típusú dimerizációinak harmadik intermedierjeihez tartozó energia - illetve szabadentalpia értékek

Tagszám	Energia[kJ/mol]	Szabadentalpia[kJ/mol]
5	-92,83	-32,72
6	-14,50	51,19
7	16,24	81,17
8	58,53	120,72

eltaszították egymást. Már korábban említettük viszont, hogy egyes gyűrűk a dimerizáció során kihagynak lépéseket. Pontosan ez a helyzet ezeknél a gyűrűknél, mivel - bár

az első két intermedier nem létezett - a harmadik intermedier nemcsak, hogy létrejön, de szerkezete nem is azonos a korábban tárgyalt reakcióséma által előrejelzett szerkezettel (4.2.2.1.1 ábra). Ez olyannyira igaz, hogy nemcsak a 6-8 tagú gyűrűk adják ezt a jelenséget, de még az öttagú is. A négytagú gyűrűnek is létezik ezen dimerje, azonban ebben az esetben már stabilabb az eredeti reakcióséma által bemutatott intermedier. A 4.2.2.1.1 táblázat tartalmazza az 5-8 tagú gyűrűk harmadik intermedierjeinek energia - illetve szabadentalpia értékeit. Megfigyelhető, hogy a hét - illetve nyolctagú gyűrű esetében ezek az értékek pozitívak, ezért ez a dimerizációs lépés sem fog lejátszódni esetükben. A hattagú gyűrű esetében, bár az energia egy kevéssel kisebb minimumot ad, a reakció szabadentalpiája miatt ebben az esetben sem jön létre a dimer. Az öttagú gyűrű esete már érdekesebb, mivel mindkét



4.2.2.1.2 ábra: A négytagú gyűrű 'A' típusú dimerizációja, és az érintett részek nagyított képei

érték negatív. Sajnálatos módon a lépés aktiválási gátjának megtalálása sikertelen volt¹. Ez azonban azt mutatja nekünk, hogy ez az intermedier valószínűsíthetően nem jön létre. Bár ez nem egy egzakt megfogalmazás, az ok, amiért élhetünk vele az, hogy ennek a harmadik intermedier kialakulásának előfeltétele a második intermedier megléte. Mivel sem a 6-8, sem pedig az öttagú gyűrű esetében nem létezik második intermedier, ezért a másodikból harmadik intermedierbe alakulás gátja értelemszerűen nem számítható.

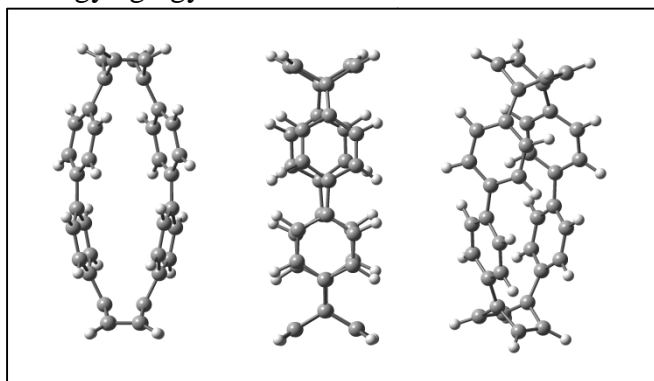
¹ Egyes esetekben, ha a létrejövő molekula nem stabil, vagy komoly sztérikus feszültségek találhatók benne, a reakció átmeneti állapotának megtalálása sikertelen lehet. Ilyen esetekben általában a termék képződését kizárjuk, mivel az átmeneti állapot nem, vagy csak extrém körülmények között érhető el.

A harmadik intermedier bonyolult sztérikus szerkezete viszont kizárja, hogy ez az intermedier egylépéses reakcióban jöjjön létre, így bár ha az intermedier stabilabb is, mint a két különálló gyűrű, a reakció nem képes lejátszódni a megfelelő átmeneti állapotok hiányában. Megjegyzendő azonban, hogy ezek az energia - és szabadentalpia értékek azt mutatják, hogy bonyolultabb, többlépéses reakcióban ez az intermedier külső beavatkozással szintetizálható lehet. Az öttagú gyűrűnek emellett létezik első intermedierje is, amelynek energia - és szabadentalpia értékeit a 4.2.2.1.2 táblázat tartalmazza. Látható, hogy az első intermedier létrejöttének is magasak a gátjai, továbbá nem jelent energiaminimumot, így az sem jöhet létre. Sokkal érdekesebb a helyzet a három - illetve négytagú gyűrűk esetén.

4.2.2.1.2 táblázat: Az [5]-CPP 'A' dimerizációjának első intermedierjéhez tartozó energia - illetve szabadentalpia értékek

Energiagát (kJ/mol)	Energia (kJ/mol)	Szabadent alpia Gát (kJ/mol)	Szabadent alpia (kJ/mol)
59,12	7,53	104,98	51,94

A négytagú gyűrűk esetén - nem kis örömeinkre - a már említett reakcióséma szerint játszódik



4.2.2.1.3 ábra: A [3]-CPP első dimerizációjának második intermedierje. A feltételezett harmadik intermedier alapján indított számítás is ezt az eredményt adja

le a dimerizációs reakció (4.2.2.1.1 ábra). A háromtagú gyűrű esetében az első intermedier a négyeshez hasonlóan létrejön, azonban a második és harmadik intermedier nem, helyettük egy, a hattagú gyűrűnek alternatív konformere jön létre, amely bár kevésbé jelent minimumot, mint a szabályos [6]-CPP, szerkezete igencsak figyelemreméltó (4.2.2.1.3

ábra). A reakcióenergiákat a 4.2.2.1.3, a szabadentalpiákat pedig a 4.2.2.1.4 táblázat tartalmazza.

4.2.2.1.3 táblázat: A három - illetve négytagú gyűrűk 'A' típusú dimerizációinak energiaértékei. A csillaggal jelölt átmeneti állapotok megtalálása sikertelen volt.

Tagszám	Gát[kJ/mol]	Energia[kJ/mol]	Gát[kJ/mol]	Energia [kJ/mol]	Gát[kJ/mol]	Energia [kJ/mol]
3	-227,28	-315,67	--*	-767,72	--*	-767,72
4	33,94	-81,85	44,58	16,20	23,28	-235,74

4.2.2.1.4 táblázat: A [3]-CPP és [4]-CPP 'A' típusú dimerizációjának szabadentalpia - értékei

Tagszám	Gát[kJ/mol]	Energia[kJ/mol]	Gát[kJ/mol]	Energia [kJ/mol]	Gát[kJ/mol]	Energia [kJ/mol]
3	-183,72	-259,79	--*	-699,43	--*	-699,53
4	76,24	-31,58	96,10	67,89	72,57	-175,90

Az eredményekből rögtön látható, hogy, bár bizonyos gátakat nem sikerült megtalálni a háromtagú gyűrű esetén, a reakció - és szabadentalpiák olyannyira negatívak, hogy ez a dimerizáció biztosan lejátszódik. A négytagú gyűrű esetében viszonylag kiegyensúlyozott értékeket kapunk. Ezen értékek alapján azt mondhatjuk, hogy a négytagú gyűrű 'A' típusú dimerizációs reakciója lejátszódhat, és valószínűleg le is játszódik, alátámasztandó azt a tényt, hogy eddig nem sikerült szintetizálni ezt a gyűrűt. Lényeges azonban, hogy bár ez a dimerizációs reakció lejátszódhat a négytagú gyűrűre, lehetséges, hogy létezik energetikailag még kedvezőbb reakcióút, ezért meg kell vizsgálnunk a további dimerizációs eseteket is.

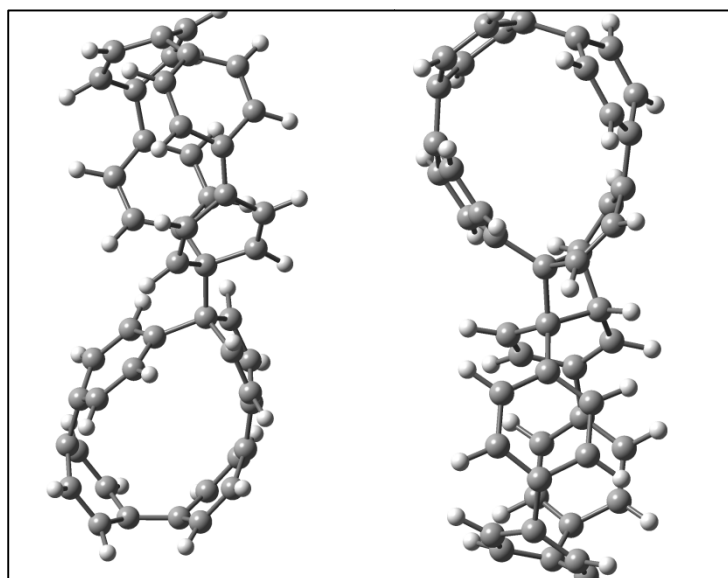
Az 'A' típusú dimerizációs reakció első intermedierje esetében a 3-5 tagú gyűrűk esetében megfigyelhető még egy fontos jelenség. Ezekben az esetekben az intermedier tripllett állapota stabilabb, mint a szinglett, amiből következik, hogy ennek a megnövekedett reakcióképessége is elősegíti a dimerizáció további lépéseinek beindulását. A függelék második és harmadik táblázata összefoglalja a [3-8]-CPP gyűrűk 'A' típusú dimerizációs reakcióit.

4.2.2.2 Az [n]-CPP gyűrűk 'B' típusú dimerizációs reakciói

A 'B' típusú dimerizáció esetében bizonyos szempontból könnyebb helyzetben vagyunk, mint az előbb tárgyalt esetben. Ennek oka a reakciómechanizmusban keresendő: a harmadik lépés feltételez egy gyűrűn belüli kötészakadást. Ez a 'B' típusú reakciók esetében egy felépítő fenilgyűrű egy kötésének elszakítását jelentené, amelyhez az aktiválási gát kémiai ismereteink alapján igen nagy. Ez utóbbi állítást támasztják alá a számított adatok is, a harmadik lépéshez tartozó intermedier egy esetben sem jön létre.

Nehezebb az eset, hogyha az első és a második intermediert tárgyaljuk. Ennek oka, hogy míg az 'A' típusú dimerizáció esetében a reakció szimmetrikus volt (az első lépésnél tetszőlegesen volt választható a két tagot összekötő szénatom közül az egyik), ebben az esetben ez nem igaz. Ezek alapján megkülönböztethetünk kétféle lefolyást: egyrészt első lépésben a tagokat összekötő szénatom alakít ki kötést, és a második lépésben köt csak be a tagon belüli szomszédos szénatom, míg a másik esetben ez a szénatom alakítja ki az első

kötést, és a második lépésként alakul ki a tagokat összekötő szénatom kötése. Természetesen



4.2.2.2.1 ábra: A [4]-CPP 'B' dimerizációjának első és második intermedierjei

sem okoznak lényeges változást. Fontos emellett, hogy jelen esetben csak az energetikailag legkedvezőbb reakcióutat tárgyaljuk. Feltűnhet továbbá, hogy abban az esetben, ha a tagokat összekötő szénatomok kötnek be első lépésként, akkor gyakorlatilag az 'A' típusú reakció első intermedierjéről beszélünk, amely ettől a 'B' típusú első intermediertől csak egy kötés menti rotációban tér el, melynek energiája elhanyagolható, míg abban az esetben ha a gyűrű 2. szénatomja köt be elsőként, a 'C' típusú dimerizációs reakció első intermedierjéről beszélhetünk, amelynek viszonya ezzel a 'B' intermedierrel azonos, mint az előbbieken tárgyalt 'A' intermedieré.

A 6-8 tagú gyűrűk esetében újra meglehetősen egyszerű a helyzet, mivel az első intermedier nem jön létre, továbbá a második intermedierek az eredeti állapothoz képest sorban 21,5 kJ/mol, 49,4 kJ/mol illetve 86,9 kJ/mol értéket vesznek fel, és amellett hogy ezen energiák nem kedvezőek a rendszernek, a reakció az 'A' pontban tárgyalt esethez hasonlóan az első intermedier megléte nélkül kinetikailag is erősen gátolt, tehát előbbieken alapján jogosan állítható, hogy ez a dimerizációs reakciója sem játszódik le ezen gyűrűknek. A szénatomszám csökkenésével ismételten érdekes jelenséget tapasztalhatunk. Az eredmények ebben az esetben azonban nagy különbséget mutatnak a különböző tagszámú gyűrűk esetében az öttagú gyűrűktől lefelé, így ezeket külön tárgyaljuk. Az öttagú gyűrű esetében csak az egyik első intermedier jön létre, az amely az 'A' típusú dimerizáció esetében is kialakult. Lévéen ezen intermedierek azonosak, a hozzájuk tartozó energiák is megegyeznek (4.2.2.1.2 táblázat). Az öttagú gyűrű második intermedierje is létrejön, amelyhez tartozó energiaérték -25,2 kJ/mol,

mivel mindkét gyűrűre 2-2 lehetőség adott, ezért a lehetséges kombinációk száma négy. Feltételezzük azonban, hogy a két CPP-gyűrűre nézve szimmetrikus a reakció (vagyis az első lépésben csak a két tagot összekötő, vagy csak a két szomszédos szénatom reagálhat). Ez utóbbi feltételezést azért tehetjük, mert elhanyagoljuk ezen minimális sztérikus különbségeket, amelyek egyébként

míg az ehhez a szerkezethez vezető energiáját 31,81 kJ/mol. A korábbi adatokkal összevetve ezeket az adatokat látszik, hogy a 'B' típusú dimerizáció kedvezőbb az öttagú gyűrű számára. Bár a harmadik lépés kimarad, mégis a második intermedierben találtunk egy, kis energiagáttal elérhető, elszeparált gyűrűknél stabilabb rendszert, vagyis az öttagú gyűrűk esetében reális feltételezés, hogy a rendszer ilyen irányban képes számunkra kedvezőtlen dimerek létrehozására. Fontos ezért leszögeznünk, hogy bár szigorúan véve az n-tagú gyűrűk dimerizációjának végterméke egy $2n$ -gyűrű, lehetségesek olyan közttermékek, amelyek viszonylagos stabilitása a molekulákat ilyen szerkezetben tartja, azonban figyelembe véve, hogy a gyűrűk szintetizálásakor és stabilitásakor mindenféle dimer képződését ki szeretnénk zárni, ezért bármely olyan dimer vagy intermedier szerkezet, amelyhez elég alacsony a gát és az az eredeti rendszerhez képest minimumot képvisel, vagy nem tud további minimumba alakulni, dimernek tekintendő, vagyis ezen szituációkban a "monomer"-ünk nem stabil. Egy másik lényeges tény, hogy jelen munkában nem elsődleges célunk a dimerek viselkedésének egzakt feltérképezése, mindössze megállapítani az egyes gyűrűk dimerizációs hajlamát, és a dimerizációs reakciók egyes lefolyását olyan mértékig, amely bizonyítékot ad arra, hogy a gyűrű nem stabil monomerként.

Láthattuk, hogy az öttagú gyűrű esetében viszonylag komoly problémába ütközünk a dimerizáció tekintetében, bár a sikeres előállításról készült tanulmány alapján bizonyított, hogy a stabilitás még elérhető - bár nagyságrendekkel nehezebben, mint a hattagú gyűrű esetén. Ezek alapján, bár az energiaértékek a dimerizációs hajlamot sugallják, ez mégis bizonyos mértékig áthidalható - egy remek példa arra, hogy a nullához viszonylag közeli energiaértékek nem feltétlen adnak teljes bizonyosságot lehetőségeinkről.

A négytagú gyűrű, ahogy már említettük, szintén nem rendelkezik harmadik intermedierrel, az összes egyéb intermedierje azonban létezik. Az 'A' típusú dimerizációnál már láthattuk az egyik első intermedierjének a tulajdonságait (4.2.2.1.3 táblázat). A másik első intermedier esetén, amelyben a 2-es helyzetű szénatom alakítja ki az első kötést kevésbé kedvező 52,8 kJ/mol-os energiához jutunk. Ebből adódóan a négytagú gyűrű 'B' dimerizációja esetén is az 'A' dimerizáció első intermedierje lesz az első intermedier. A második intermedier gyakorlatilag eldönti a leglényegesebb kérdéseket: az ehhez tartozó energia -93,4 kJ/mol a gát pedig -41,1 kJ/mol, vagyis az első intermedierből a másodikba alakulás tökéletesen lejátszódik. Tekintve, hogy már az első intermedier is nagyon stabil, és a hozzá vezető gát is csak 39,4 kJ/mol, ezért ez a dimerizációs reakció szinte tökéletesen lejátszódik, az energianyereség olyan nagy mértékű, hogy aligha létezik olyan ágens amely ezt a

dimerizációt gátolhatná. Fontos összehasonlítani a [4]-CPP 'A' és 'B' típusú reakcióinak energiáit - illetve szabadentalpiáit, amelyek a 4.2.2.2.1 és a 4.2.2.2 táblázatban találhatóak. Az adatok alapján fontos tanulság vonható le: az 'A' típusú dimerizáció második intermediere nem vezet minimumhoz, és nagyobb gátat is jelent, mint a 'B' típusú dimerizáció második lépésének akadálytalan lefolyása, azonban az 'A' dimerizáció harmadik lépésében elérhető

4.2.2.2.1 táblázat: A [4]-CPP 'A' és 'B' dimerizációinak összehasonlítása az energiaértékek alapján

Dimerizáció típusa	Gát (kJ/mol)	Intermediér 1 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermediér 2 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermediér 3 (kJ/mol)
A	33,94	-81,85	44,58	16,20	23,28	-235,74
B	33,94	-81,85	-41,07	-93,40	--	--

minimum sokkal mélyebb, mint amit a 'B' dimerizáció elérhet.

4.2.2.2.2 táblázat: A [4]-CPP 'A' és 'B' dimerizációinak szabadentalpia értékei

Dimerizáció típusa	Gát (kJ/mol)	Intermediér 1 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermediér 2 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermediér 3 (kJ/mol)
A	76,24	-31,58	96,10	67,89	72,57	-175,90
B	76,24	-31,58	19,79	-21,85	--	--

Előbbiekből következik, hogy egy [4]-CPP rendszer nemcsak, hogy dimerizál, de a rendszerben többféle dimer együttesen fordul elő, amelyek közül az 'A' dimerizáció végterméke a termodinamikai, míg a 'B' dimerizációé a kinetikai termék. A 'B' típusú dimerizációs reakciók energia - illetve szabadentalpia értékeinek összefoglalását a függelék negyedik és ötödik táblázata tartalmazza.

4.2.2.3 Az [n]-CPP gyűrűk 'C' típusú dimerizációs reakciói

A 'C' típusú dimerizáció esetén még könnyebb a helyzet, mint az előbbieken. A dimerizáció ezen lefolyása esetében csak egy első intermedierről beszélhetünk, amelyben a 2-es szénatom hozza létre a kötést, és amelyet már a 'B' dimerizációnál tárgyaltunk. Az 5-8 tagú gyűrűk esetében nem jön létre ez az intermediér, ami az előző eredményeinkkel összevetve nem meglepő. Sokkal meglepőbb viszont, hogy amellet, hogy a háromtagú gyűrűnek sincs ilyen első intermediere, a négytagúnak van. A négytagú gyűrű esetében viszonylag instabil az intermediér, a hozzá tartozó relatív energia és energiagát értéke is 52,8 kJ/mol, vagyis a gáton túl csak igen kicsi minimum található, pontosabb értékekkel az energia 52,787 kJ/mol-nak, a gát pedig 52,805 kJ/mol-nak adódik. Láthatjuk tehát, hogy ez az intermediér szinte biztosan nem stabil, hiszen kevesebb mint két tized kJ/mol energiagát választja el egy jóval

alacsonyabb energiaszinttől. Az instabilitás mellett érvel a gát 111,6 kJ/mol-os és az intermedier 107,4 kJ/mol-os szabadentalpiája is.

A második intermedierek, ugyan léteznek, létrejöttük szinte lehetetlen, és még a háromtagú gyűrűk esetében is kérdéses. A második intermedierek létrejöttének gátja, hogy - ahogy már korábban tárgyalt eseteknél is - az első intermedier nem jött létre. A második intermedier kiindulási gyűrűkhöz számított viszonylagos energiaadatait a 4.2.2.3.1 táblázat foglalja össze, míg a szabadentalpiák a 4.2.2.3.2 táblázatban láthatók.

4.2.2.3.1 táblázat: A [3-8]-CPP gyűrűk 'C' dimerizációjához tartozó második intermedier energiaértékek

Tagszám	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)
3	--*	-362.33
4	93.62	21.39
5	165.71	55.75
6	--*	83.09
7	--*	83.86
8	--*	103.64

4.2.2.3.2 táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'C' dimerizációjának második intermedierjeihez tartozó szabadentalpia - értékek

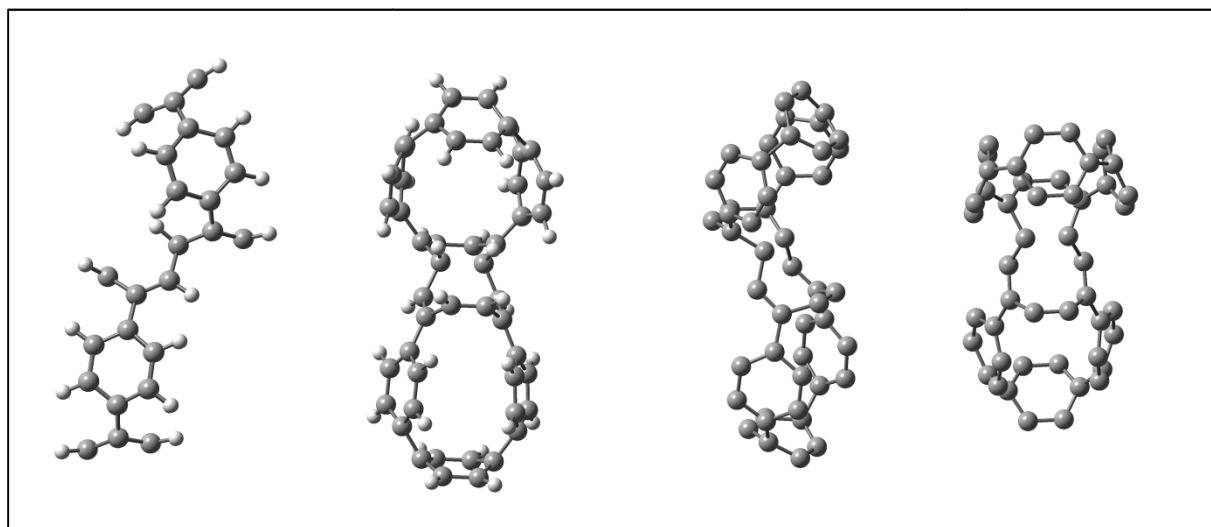
Tagszám	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)
3	--*	-297.50
4	140.90	88.14
5	214.80	115.56
6	--*	156.87
7	--*	153.67
8	--*	174.25

Több fontos tanulság is levonható az adatokból: egyrészt, a háromtagú gyűrűk dimerizációjának kivételével minden intermedier pozitív energiájú, ami több esetben kizárja a valószínűségét ezen intermedierek létrejöttének. Fontosabb információ azonban, hogy bár a legtöbb átmeneti állapotot nem sikerült megtalálni (vegyük figyelembe, hogy nincs kiindulópontja sem a reakciónak az első intermedier hiányában), a meglévő két érték árulkodó: még a négytagú gyűrűk esetében is kiugróan magas 93,6 kJ/mol-os értéket tapasztalunk, az öttagú esetben ez az energia már 165 kJ/mol. Hasonlóan magasak az ezekhez az átmeneti állapotokhoz tartozó szabadentalpia értékek is. Látható tehát a

tendenciák alapján, hogy a nagyobb gyűrűk ilyen dimerizációja még a többi (le nem játszódó) dimerizációs reakciónál is kedvezőtlenebb. A háromtagú gyűrű esete érdekes: az energiaérték igencsak negatív, viszont az átmeneti állapotot nem ismerjük. Ezt a kérdést nyitva hagyjuk azzal a megállapítással, hogy még ha le is játszódik a reakció, akkor is van nagyságrendekkel kedvezőbb dimerizációja a háromtagú gyűrűknek. Felmerülhet a kérdés emellett, hogy hogyan lehetséges, hogy az öttagú gyűrű átmeneti állapotára ismerünk adatot. Ennek magyarázata egyszerű: a második intermedierek számítása során minden esetben egy teoretikus első intermedierből indultunk ki, amelynek szerkezete azonos volt a bizonyítottan nem létező első intermedierével. A paraméterek megfelelő finomhangolásával (esetleg kis

szerencsével) lehetséges az átmeneti állapot értékét megkapni, azonban ez érdemi információval nem szolgál: gondoljunk csak bele, megállapítottuk az energiát, hogy egy nem létező szerkezetű molekula hogyan alakul át egy másikká. Ez az energiaérték gyorsan az értelmét veszti, ha belegondolunk, hogy az első intermediert nem tudjuk előállítani. Itt kell megjegyeznünk, hogy maga a DFT módszer alkalmazása, illetve a számítás minősége is befolyásolhatja egy adott átmeneti állapot megtalálását. Általánosságban azonban a ténylegesen lejátszódó, vagy gátolt, de reális reakciók átmeneti állapotainak energiáját kielégítően meg tudjuk határozni így is.

A harmadik intermedierek esetében meglepő módon a háromtagú gyűrűk intermediere nem jön létre, kevésbé meglepő módon a 6-8 tagú gyűrűké sem. Ezzel szemben azonban a négy - és öttagú gyűrűk hármas intermediereinek (amely természetesen a második intermediert hatalmas gátjai miatt nem jön létre) szerkezete igencsak figyelemre méltó. Korábban azt állítottuk, hogy a taggyűrűk belső kötéseinek felszakítása (lévén hogy megbontjuk az aromás gyűrűt) nagyon nagy energiát igényel, illetve hogy az így létrejött



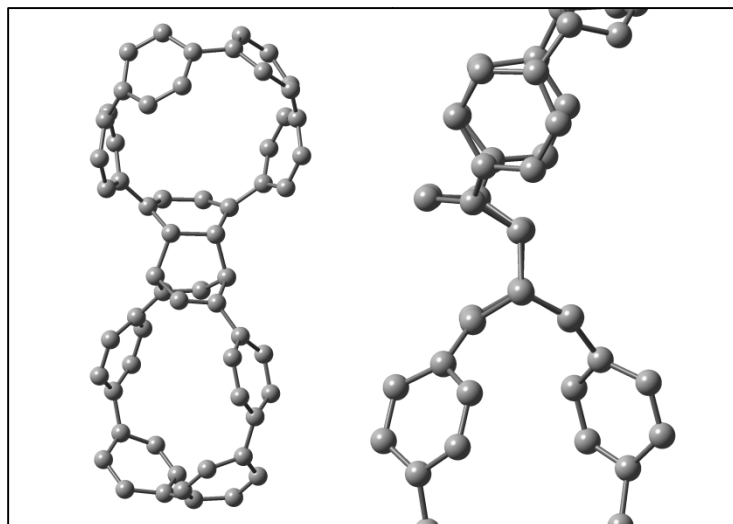
4.2.2.3.1 ábra: A [4]-CPP 'C' dimerizációjának harmadik intermediere. Balról jobbra: oldalnézetben, előlnézetben, a szénváz perspektívikus - illetve előlnézetben. Az [5]-CPP harmadik intermediérének szerkezete is hasonló.

szerkezetek meglehetősen instabilak. Az állításunk nem volt teljesen igaz, hiszen elsősorban a négytagú gyűrű esetén létrejön a 4.2.2.3.1 ábrán látható, igencsak érdekes szerkezet, méghozzá úgy, hogy ehhez a szerkezethez is $-45,7$ kJ/mol-os energia, és mindössze $18,4$ kJ/mol-os szabadentalpia tartozik. Az öttagú esetben az energia már pozitív, $12,6$ kJ/mol, a szabadentalpia $67,4$ kJ/mol. Figyelemre méltó szerkezetük mellett azonban ezek az intermedierek nem túl jelentősek, hiszen a hozzájuk tartozó aktiválási gát feltételezhetően

óriási. A 'C' típusú dimerizáció energia és szabadentalpia értékei megtalálhatóak a függelék hatodik és hetedik táblázatában.

4.2.2.4 Az [n]-CPP gyűrűk 'D' típusú dimerizációs reakciói

Az eddigiekben többlépcsős reakciókat tárgyaltunk, azonban a gyűrűknek létezik egy egylépcsős Diels - Alder reakciója is, amelyben a résztvevő partnerek egy - egy taggyűrű. A nanokarikák Diels - Alder reakciói esetében a két CPP gyűrű egy - egy tagon keresztül



4.2.2.4.1 ábra: Az [5]-CPP Diels - Alder intermedierje

kötődik, úgy, hogy az egyik gyűrűben található tag 2-es és 3-as szénatomjai kötődnek a másik gyűrű 2-es és 5-ös szénatomjaihoz (4.2.2.4.1 ábra). A Diels - Alder dimerizáció esetében minden intermedier és átmeneti állapot megtalálása sikeres volt, az adatokat a 4.2.2.4.1 táblázat tartalmazza. A konklúzió könnyen levonható: a háromtagú gyűrű ezen

dimerizációja is lehetséges, ezzel szemben a nagyobb tagszámú gyűrűk esetén nem.

4.2.2.4.1 táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk Diels - Alder dimerizációjának energia és szabadentalpia értékei

Tagszám	Energia gát (kJ/mol)	Intermedier (kJ/mol)	Szabadentalpia gát (kJ/mol)	Intermedier szabadentalpia (kJ/mol)
3	-133.59	-288.35	-78.65	-215.37
4	57.44	-33.12	118.33	38.88
5	82.56	7.39	133.42	70.19
6	104.94	42.23	166.80	116.22
7	264.78	55.90	323.90	127.97
8	130.28	76.12	192.96	150.31

A négytagú gyűrűben az energetikai okok még nem lennének olyan döntőek a lejátszódás ellen, de a szabadentalpia értékek egyértelműsítik, hogy a négytagú gyűrű ezen dimerizációja nem fog lejátszódni.

4.2.2.5 Az egyes gyűrűk dimerizációs reakcióinak összehasonlítása

Az előbbieken megtárgyaltuk az egyes reakciósémákat, illetve ezek lejátszódási lehetőségeit az egyes gyűrűkre. Lényeges azonban áttekinteni az eddigieket, és levonni a következtetést: dimerizálnak - e az egyes gyűrűk, és ha igen, melyik erre a legkedvezőbb mód?

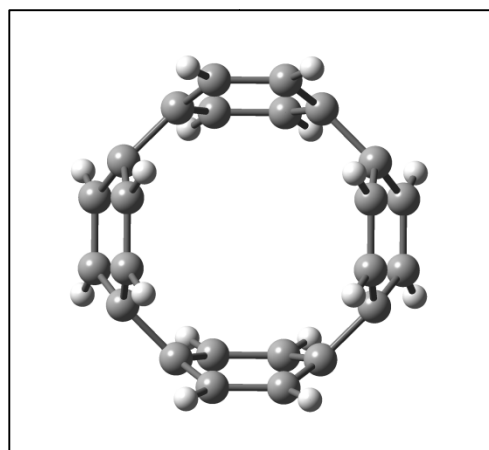
A háromtagú gyűrű esetén egyértelmű a konklúzió: a feszült szerkezet miatt nagyon nagy a dimerizációs hajlama. Bár praktikusán minden reakcióúton valamiféle dimerszerkezetet kapunk, mégis a legkedvezőbb reakcióútnak az 'A' típusú bizonyult. A négytagú gyűrű esetében nem ilyen egyértelmű a döntés. A 'D' típusú Diels - Alder reakciót kizárja a magas szabadentalpia-gát, akárcsak az energetikailag is viszonylag kedvezőtlen 'C' típusú dimerizációt. Az 'A' és 'B' dimerizációs reakciók azonban praktikusán párhuzamosan képesek lejátszódni, az 'A' dimerizáció egy sokkal mélyebb minimumba juttatja a rendszert, a 'B' dimerizáció esetében pedig a második intermedier keletkezése energetikailag nagyon kedvező - elsősorban a negatív(!) gát miatt. Mivel mindkét esetben a tagkötő szénatomon alakul ki a gyűrűket összekötő kötés, ezért a dimerizáció megakadályozásának kulcsa az ezen kötés létrejöttét gátló inhibitorok alkalmazása. Sajnálatos módon meg kell jegyeznünk, hogy mivel a [4]-CPP tripllett állapota stabilabb, ezért a gyűrű még így is magas reakciókészséggel rendelkezik majd, vagyis még ha sikeresen szintetizálható is, csak rövidebb időre és nehezen tartható majd csak el. Az öttagú gyűrűk esetében a legtöbb dimerizációs reakció már jelentősebb gáttal rendelkezik, bár egyes reakciók még viszonylag könnyen lejátszódhatnak, elsősorban a 'B' típusú dimerizáció, bár ennek szabadentalpia gátjai is már viszonylag magasak. Számításaink tehát igazolták a kísérleti tapasztalatokat: az öttagú gyűrű nehezen, de előállítható, azonban az ennél kisebb tagszámmal rendelkező gyűrűk aligha. Az ötnél nagyobb tagszámú gyűrűk praktikusán semmilyen dimerizációs hajlamot nem mutatnak, továbbá csak nagyon kevés "intermedier" szerkezetük létezik, és ezek energiája, illetve szabadentalpiája is megakadályozza a létrejöttüket.

4.3 A [4]-CPP stabilizálása

Az előbbieken már láthattuk, hogy a [4]-CPP, bár nagyságrendekkel stabilabb, mint háromtagú társa, még mindig praktikusán eltarthatatlan. Ennek az oka egyrészt az, hogy tripllett állapota stabilabb, mint a szinglett, így igencsak reakcióképes, illetve a viszonylag feszült szerkezet is szerepet játszik ebben. A nanoszerkezetek paramétereinek finomhangolását már részletesen bemutattuk a 2. fejezetben. Jelen esetünkben az egyszerűbb lehetőségek közül kétfélével próbálkozhatunk: a gyűrűk ligandumokkal való kiegészítésével,

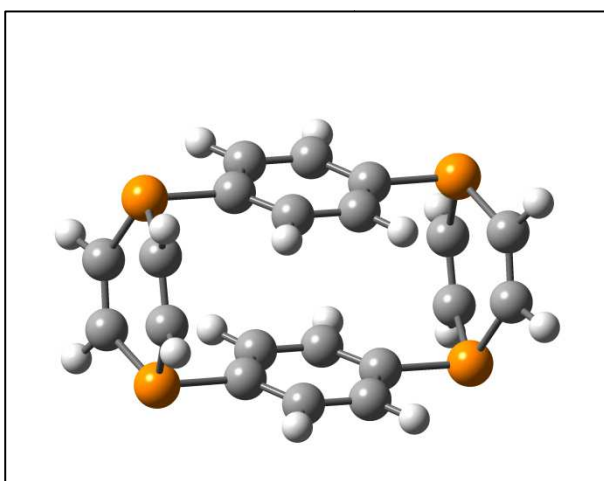
illetve bizonyos szénatomok heteroatomokkal való szubsztituálásával. Ebben a munkában csak az utóbbival foglalkozunk, mivel belátható, hogy ligandumok hozzáadása a gyűrű főszerkezetét nem változtatná meg komolyan, és bár ez az eset sem kizárható, azonban a célunk jelen esetben egy minél egyszerűbb (és gazdaságosabb) módszert találni a [4]-CPP stabilizálására.

Szénatomok heteroatomos szubsztituálása esetén három kérdésre kell választ adnunk: milyen heteroatomot vagy heteroatomokat szubsztituáljunk, mely szénatomok helyére, illetve hány darabod ezekből. Természetesen óriási számú heteroatom - kombináció lehetséges, ezért igyekszünk szűkíteni a lehetséges jelöltek számát. Elsőként vegyük észre, hogy a [4]-CPP molekula szimmetrikus (4.3.1 ábra), vagyis páros számú heteroatom szubsztituálása lesz szükséges, mivel a szimmetria megtörése jelentős stabilitási anomáliákat okozhat.



4.3.1 ábra: A [4]-CPP szimmetriája

A heteroatomok között elsőként keressünk olyanokat, amelyek tulajdonságai hasonlóak a szénéhez. Ennek legfontosabb oka, hogy lehetőleg ne törje meg a fenil - taggyűrűk stabilitását egy széntől eltérő elektronszerkezetű heteroatom szubsztituálása. A szén csoport elemeinek (Si, Ge) sikertelen alkalmazása után kísérletet tettünk foszfor alkalmazására a diagonálszabály alapján meghatározott szén - analógiát felhasználva. A foszfor - szubsztituált molekula nemcsak, hogy sikeres számítási eredményeket adott, de ezek az eredmények további pozitívumokat is mutatnak. Azáltal, hogy a gyűrű két szemközti tagjának tagkötő szénatomjait foszforral szubsztituáltuk (vagyis 4 heteroatomot adtunk hozzá), jelentős stabilitásbeli növekedést értünk el, amellet, hogy egy igen érdekes szerkezethez jutottunk (4.3.2 ábra). A szerkezet maga szinte teljesen szögletes, mindössze a fenilgyűrűk fordultak el a térben kissé, hogy kompenzálják a taszító hatást. Az így elért



4.3.2 ábra: Foszfor-szubsztituált [4]-CPP. A rendkívül stabil szerkezet igencsak egyedülálló formájú

stabilitás elképesztő, a szinglett - triplett energiakülönbség 283,3 kJ/mol-nak, az optimált energiakülönbség 244,3 kJ/mol-nak mutatkozik. Ezek az értékek még a már igencsak stabil tizenhat tagú gyűrű értékeinél is magasabbak. A 4.3.1 táblázat tartalmaz néhány energiaértéket az összehasonlítás céljából.

4.3.1 táblázat: Szinglett - triplett energiakülönbségek a tíz - illetve tizenhat tagú gyűrűre, és a foszfor - szubsztituált [4]-CPP gap értékei

Tagszám	Szinglett - triplett gap (kJ/mol)	Optimált energiakülönbség(kJ/mol)
10	202,9	173,3
16	221,3	192,0
Foszfor szubsztituált [4]- CPP	283,3	244,3

A szubsztituált fenil - gyűrűk aromacitását NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) számításokkal meghatározva azt találjuk, hogy a ezen fenil - gyűrűk aromacitása csak kis mértékben esett egy önálló fenil - gyűrűétől, vagyis még mindig erős aromacitást mutat. Lényeges emellett, hogy a legstabilabb szerkezet feltételezhetően az előbbieken vázolt. Ennek oka, hogy további foszfor-atomok szubsztituálása az elhelyezéstől függően megbontaná a fenil - gyűrűk aromacitását, továbbá a P-P egyszeres kötések gyengébbnek is bizonyulnak a C-P egyszeres kötésekénél.

Amellett, hogy az így kapott molekula nagyon stabil, képes nanocsövek létrehozására is. Kiváló tulajdonsága ezen nanocsöveknek, hogy dimerizációra praktikusán képtelenek. Többféle kiindulási dimerszerkezet mellett sem kaptunk bizonyítékot arra nézve, hogy

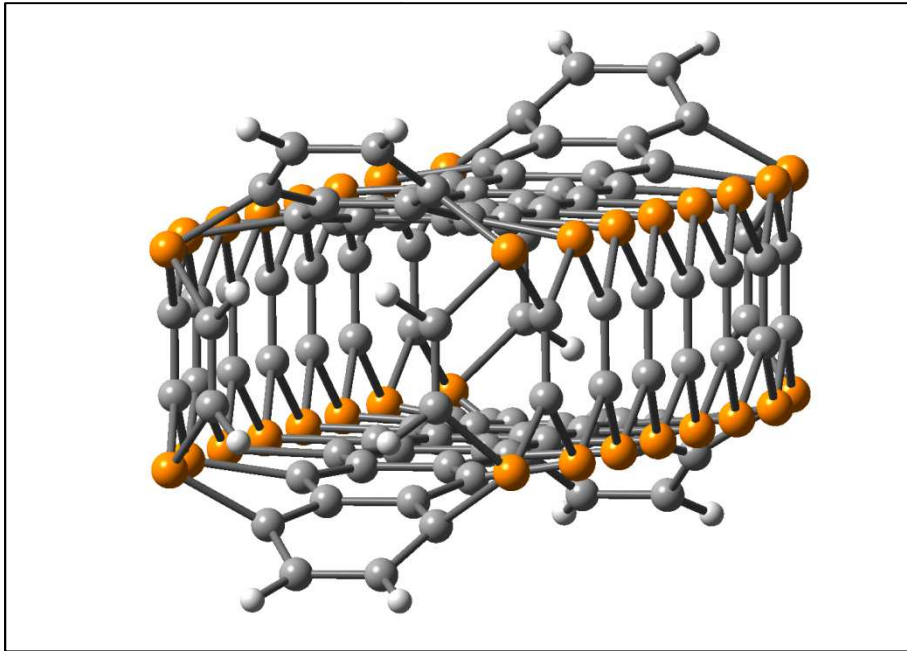
4.3.2 táblázat: 1-8 elemű nanocsövek szinglett - triplett energiakülönbségei

Elemzészám	Gap (kJ/mol)	Optimált Gap (kJ/mol)
1	283.29	244.31
2	199.06	174.98
3	126.52	111.99
4	82.16	70.65
5	0.00	0.00
6	-5.00	-11.34
7	18.12	13.04
8	36.40	29.72

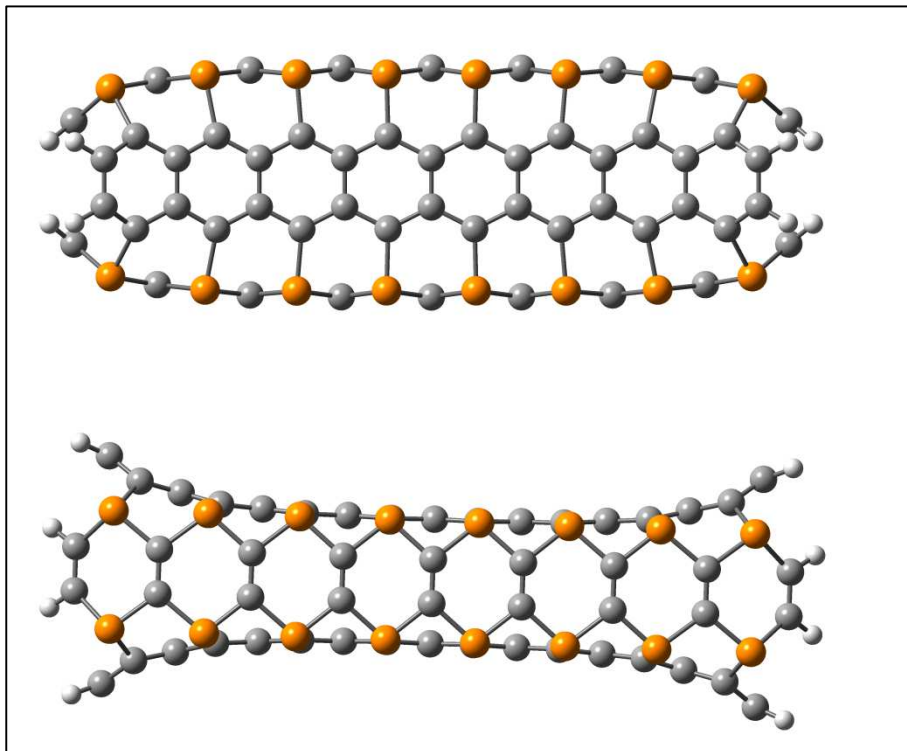
lejárna bármiféle dimerizációs reakció. Számításainkat az egytől nyolc egységig tartó mérettartományban végeztük ezen nanocsövekre. A 4.3.2 táblázat tartalmazza a nanocsövek gap illetve optimált gap adatait. Feltűnhet, hogy a négytagú nanocsőig reális számértékeket kapunk a gap értékekre, azonban efelett látszólag nem.

A legfontosabb adat ebben az adatsorban az öttagú cső esetében az egzaktul 0 értékű gap és optimált gap. Igen lényeges, hogy a gap

pontosan nulla (kerekítés nélküli érték, amely több ötnél több tizedesjegyre számított értékekből adódik). Az ez után következő adatok nem igazán mutatnak tendenciát (tekintve, hogy a hattagú esetében van egy visszaesés, majd újra növekedés kezdődik). Előbbi két eset oka további vizsgálatok nélkül nehezen meghatározható, de jelenleg a legvalószínűbb jelenség az elektromos vezetés megjelenése, amelynek köszönhető az egzakt 0 gap. Az egzakt 0 gap



4.3.3 ábra: Nyolctagú foszfor - szubsztituált [4]-CPP nanocső. Ilyen elemszámnál már látható, hogy a nanocsövekre jellemző minimális torzulás csak a végeken jelentkezik, a belső elemek szögletesek.



4.3.4 ábra: A nyolctagú foszfor - szubsztituált [4]-CPP nanocső felül - és oldalnézete. A szimmetria szemmel látható.

nem szolgál bizonyítékként az előbb említett elektromos vezetésre, mégis igen valószínű opcióként sugallja. Az öt fölötti elemszámú csövek esetében az eredmények viszonylagos oscillációját pedig egyszerűen az a tény okozhatja, hogy ilyen

komplex és vezető rendszerekre a DFT számítások már nem megbízhatóak, mivel azt a szélekre kiült spinek megzavarják. A legfontosabb tény azonban jelenleg számunkra ezen nanocsövek létezése és kiemelkedő stabilitása, amely igen ígéretessé teszi őket számos további

vizgálatra mind kvantumkémiai módszerekkel, mind pedig szintetizálási kísérletekkel, illetve sikeres szintetizálás esetén a mintán végzett mérésekkel.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Az előbbieken láthattuk, hogy bizonyos nanokarikák stabilitása nem elegendő ahhoz, hogy iparilag alkalmazhatók legyenek, sőt, akár egyszerűen nem is szintetizálhatóak. Bizonyítottuk, hogy a [4]-CPP dimerizációs hajlama miatt aligha alkalmas szintézisre, de fontos, hogy a feltérképezett reakcióutak alapján lehetséges lehet a dimerizációt megakadályozni. Beláttuk továbbá, hogy a háromtagú gyűrű mindenképpen elreagál, vagyis ennek előállítása lehetetlen. Láthattuk, hogy a megfelelő heteroatomok szubsztituálásával jelentős mértékben megnövelhető a stabilitás, amely így már meghaladja az igen nagy tagszámú CPP gyűrűkét is, illetve hogy ezen egységek már alkalmasak stabilis nanocsövek kialakítására is, amelyek, amellet, hogy igen kiemelkedő módon szögletesek, megvalósítják a kitűzött célunkat: minél kisebb belső átmérőjű csövek létrehozását. Jelenlegi információinkkal komolyabban nem tárgyalhatjuk, hogy milyen makroszkopikus, illetve kémiai tulajdonságai vannak ezeknek a nanocsöveknek, ezen vizsgálatok sokkal hosszabb távú projekteket ígérnek.

5.1 Hogyan tovább?

A címben feltett kérdés jogos, azonban a válasz viszonylag egyszerű. A foszfor - szubsztitúcióval létrehozott új vegyületcsalád óriási mennyiségű számítási feladat elé állít minket. Érdekes lehet emellett lépéseket tenni az ilyen foszfor - szubsztituált CPP nanocsövek szintetizálása érdekében is. Ez utóbbi igen komplex művelet, amelynek hossza évekig nyúló projektté is válhat. Érdekes emellett hangsúlyt fektetni az ilyen nanocsövek reális körülmények (szobahőmérséklet, légköri nyomás, N₂-O₂ atmoszféra) között való viselkedésére is, mint akár a reakciókészségük oxigénnel, vagy egyéb, levegőben is előforduló anyagokkal. Ezen számítások jóvoltából számos információt kaphatunk a felhasználásuk potenciális területeiről, amely információkat kiegészíthetjük extrém helyzetekre (nagy nyomás, hőmérséklet) vett számítások eredményeivel, ezzel behatárolva a lehetséges alkalmazásokat. Sikeres szintetizálás esetén az elsődleges cél a makroszkopikus fizikai tulajdonságok megfigyelése, illetve előzetes számítási eredményeink igazolása kísérletek útján.

Végezetül, egy pillanatig elgondolkodhatunk azon, hogyan módosíthatnánk tovább új nanocsöveinket, hogy tulajdonságaik még kedvezőbbek legyenek számunkra - olyan tulajdonságok finomhangolása, amelyeket még nem is ismerünk, de célunk megismerni.

6. FÜGGELÉK

1. táblázat: Szinglett-triplett gap értékek önálló CPP gyűrűkre

Tagszám	Szinglett-Triplett Gap (kJ/mol)	Optimált Gap (kJ/mol)
3	50,4	-10,9
4	120,4	56,3
5	137,4	92,9
6	174,1	126,7
7	178,5	143,0
8	197,7	163,7
9	193,4	162,5
10	202,9	173,3
11	205,9	178,8
12	211,7	182,9
13	216,3	187,5
14	217,8	188,4
15	220,1	191,4
16	221,3	192,0

2. táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'A' típusú dimerizációinak energiaértékei. A csillaggal jelölt átmeneti állapotok megtalálása sikertelen volt

Tagszám	Energiagát(kJ/mol)	Energia(kJ/mol)	Energiagát(kJ/mol)	Energia(kJ/mol)	Energiagát(kJ/mol)	Energia(kJ/mol)
3	-227.28	-315.67	--*	-767.72	--*	-767.72
4	33.94	-81.85	44.58	16.20	23.24	-235.74
5	59.12	7.53	--	--	--*	-92.83
6	--	--	--	--	--*	-14.50
7	--	--	--	--	--*	16.24
8	--	--	--	--	--*	58.53

3. Táblázat: 3-8 tagú gyűrűk 'A' típusú dimerizációinak szabadentalpia - értékei

Tagszám	Gát (kJ/mol)	Intermedier 1 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 3 (kJ/mol)
3	-183.72	-259.79	--*	-699.43	--*	-699.53
4	76.24	-31.58	96.10	67.89	72.57	-175.90
5	104.98	51.94	--	--	--*	-32.72
6	--	--	--	--	--*	51.19
7	--	--	--	--	--*	81.16
8	--	--	--	--	--*	120.72

4. Táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'B' típusú dimerizációinak energiaértékei

Tagszám	Gát (kJ/mol)	Intermedier 1 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 3 (kJ/mol)
3	-227.28	-315.67	-191.96	-230.02	--	--
4	33.94	-81.85	-41.07	-93.40	--	--
5	59.12	7.53	31.81	-25.42	--	--
6	--	--	--*	21.52	--	--
7	--	--	--*	49.36	--	--
8	--	--	--*	86.87	--	--

5. Táblázat: 3-8 tagú gyűrűk 'B' típusú dimerizációinak szabadentalpia - értékei

Tagszám	Gát (kJ/mol)	Intermedier 1 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 3 (kJ/mol)
3	-183.72	-218.79	-124.08	-151.49	--	--
4	76.24	-31.58	19.79	-21.85	--	--
5	104.98	51.94	82.78	35.22	--	--
6	--	--	--*	89.51	--	--
7	--	--	--*	116.40	--	--
8	--	--	--*	149.50	--	--

6. Táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'C' típusú dimerizációinak energiaértékei

Tagszám	Gát(kJ/mol)	Intemedier 1(kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)	Gát(kJ/mol)	Intemedier 3(kJ/mol)
3	--	--	--*	-362.33	--	--
4	52.81	52.79	93.62	21.39	--*	-45.66
5	--	--	165.71	55.75	--*	12.61
6	--	--	--*	83.09	--	--
7	--	--	--*	83.86	--	--
8	--	--	--*	103.64	--	--

7. Táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'C' típusú dimerizációinak szabadentalpia - értékei

Tagszám	Gát(kJ/mol)	Intemedier 1(kJ/mol)	Gát (kJ/mol)	Intermedier 2 (kJ/mol)	Gát(kJ/mol)	Intemedier 3(kJ/mol)
3	--	--	--*	-297.50	--	--
4	111.62	107.41	140.90	88.14	--*	18.43
5	--	--	214.80	115.56	--*	67.39
6	--	--	--*	156.87	--	--
7	--	--	--*	153.67	--	--
8	--	--	--*	174.25	--	--

8. Táblázat: A 3-8 tagú gyűrűk 'D' típusú dimerizációinak energia és szabadentalpia értékei

Tagszám	Energia gát (kJ/mol)	Intermedier (kJ/mol)	Szabadentalpia gát (kJ/mol)	Intermedier szabadentalpia (kJ/mol)
3	-133.59	-288.35	-78.65	-215.37
4	57.44	-33.12	118.33	38.88
5	82.56	7.39	133.42	70.19
6	104.94	42.23	166.80	116.22
7	264.78	55.90	323.90	127.97
8	130.28	76.12	192.96	150.31

7. IRODALOMJEGYZÉK

- ¹ Lavoisier (1772) "Premier mémoire sur la destruction du diamant par le feu" Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique, 564-591. o.
- ² Lavoisier (1772) "Second mémoire sur la destruction du diamant par le feu, Histoire de l'Académie royale des sciences. Avec les Mémoires de Mathématique & de Physique, 591-616. o.
- ³ Smithson Tennant (1797) "On the nature of the diamond," Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **87** : 123-127. o.
- ⁴ C. Frondel, U.B. Marvin (1967). "Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond". *Nature* **214** (5088): 587–589. o.
- ⁵ Frondel, C.; U.B. Marvin (1967). "Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond". *American Mineralogist* **52**.
- ⁶ Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, C. Zhang: Changfeng (2009). "Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite". *Physical Review Letters* **102** (5): 055503
- ⁷ T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya (2003): "Materials: Ultrahard polycrystalline diamond from graphite". *Nature* **421** (6923): 599–600. o.
- ⁸ N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, W. Crichton, F. Langenhorst, A. Richter (2005): "Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon". *Applied Physics Letters* **87**: 083106
- ⁹ V. Blank (1998): "Ultrahard and superhard phases of fullerite C60: Comparison with diamond on hardness and wear", *Diamond and Related Materials* **7**: 427
- ¹⁰ J.E. Shigley, A. Reza, C. Clarke (2002): "Gemens Laboratory Created Diamonds". *Gems & Gemology* **38** (4): 301–309. o.
- ¹¹ L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumov: "Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar". *Nature Communications*, **3**:1163 (2012)
- ¹² E.G. Acheson: "Manufacture of Graphite", U.S. Patent 568,323, 1896. szeptember 29.
- ¹³ H.P. Schultz (1965). "Topological Organic Chemistry. Polyhedranes and Prismanes". *Journal of Organic Chemistry* **30** (5): 1361
- ¹⁴ E. Osawa (1970). "Superaromaticity". *Kagaku* **25**: 854–863
- ¹⁵ B. Halford (9 October 2006). "The World According to Rick". *Chemical & Engineering News* **84** (41): 13
- ¹⁶ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, (1985). "C₆₀: Buckminsterfullerene". *Nature* **318** (6042): 162–163. o.
- ¹⁷ A Nobel-díjas előadás megtalálható: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/kroto-lecture.pdf
- ¹⁸ H.W. Kroto, *Nature* (London), 1987, 327, 529-531. o.
- ¹⁹ T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, G.E. Hite: *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 1113-1127. o.
- ²⁰ H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B.v. Issendorff: "Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C₂₀", *Nature* **407**, 60-63 (2000)
- ²¹ Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel: "Evidence for a solid phase of dodecahedral C₂₀", *Eur. Phys. J. B* **31**, 509 (2003).
- ²² Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu: "A new carbon solid made of the world's smallest caged fullerene C₂₀", *Phys. Lett. A* **280**, 351(2001).
- ²³ A legújabb számítások alapján: S. Sokolovaa, A. Lüchowb, J.B. Anderson: "Energetics of carbon clusters C₂₀ from all-electron quantum Monte Carlo calculations", *Chem. Phys. Lett.* **323**, 229 (2000).
- ²⁴ I.V. Davydov, A. I. Podlivaev, L. A. Openov: "Anomalous thermal stability of metastable C₂₀ fullerene", *Phys. Solid State* **47**, 778 (2005).
- ²⁵ C.J. Brabec, E. B. Anderson, B. N. Davidson: "Precursors to C₆₀ fullerene formation", *Phys. Rev. B* **46**, 7326 (1992).
- ²⁶ F. Al Ma`Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi, W. Deacon, T. Prokscha, H. Luetkens, S. Lee, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, D. A. MacLaren, M. Flokstra, M. Ali, M. C. Wheeler, G. Burnell, B. J. Hickey, O. Cespedes(2015): "Beating the Stoner criterion using molecular interfaces", *Nature* Vol.524, 69-73. o.
- ²⁷ O. Gunnarsson (1997): "Superconductivity in fullerenes". *Reviews of Modern Physics* **69** (2): 575
- ²⁸ K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima (1991): "Superconductivity at 33 K in CsxRbyC60". *Nature* **352** (6332): 222–223. o.
- ²⁹ S. Bellucci (2005): "Carbon nanotubes: Physics and applications". *Physica Status Solidi (c)* **2** (1): 34–47. o.
- ³⁰ H. G. Chae, S. Kumar(2006): "Rigid Rod Polymeric Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* **100** (1): 791–802. o.

-
- ³¹ M. Meo, M. Rossi (2006): "Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics-based finite element modelling". *Composites Science and Technology* 66 (11–12): 1597–1605. o.
- ³² S. B. Sinnott, R. Andrews (2001): "Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 26 (3): 145–249. o.
- ³³ M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff(2000): "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load". *Science* 287 (5453): 637–640. o.
- ³⁴ B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R. O. Ritchie (2002): "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Materials Science and Engineering A* 334 (1–2): 173–178. o.
- ³⁵ X. Lu, Z. Chen, (2005): "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes". *Chemical Reviews* 105 (10): 3643–3696. o.
- ³⁶ S. Hong, S. Myung (2007): "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility". *Nature Nanotechnology* 2 (4): 207–208. o.
- ³⁷ B. C. Edwards (2003): *The Space Elevator*
- ³⁸ "Beyond Batteries: Storing Power in a Sheet of Paper", *EurekaAlert.org*(2007)
- ³⁹ M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.Y Chen, H. S. P. Wong, S. Mitra(2013): "Carbon nanotube computer", *Nature* Vol. 501, 526-530. o.
- ⁴⁰ A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben (1997): "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes". *Nature* 386 (6623): 377
- ⁴¹ L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim(2008): "Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots". *Science* 320 (5874): 356–8
- ⁴² Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris (2010): "100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene". *Science* 327 (5966): 662–662. o.
- ⁴³ <http://physicsworld.com/cws/article/news/2013/jun/17/graphene-circuit-breaks-the-gigahertz-barrier>
- ⁴⁴ J. B. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans(2010): "Organic Light-Emitting Diodes on Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes". *ACS Nano* 4: 43–48. o.
- ⁴⁵ C. Lee (2008): "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science* 321 (385): 385–388.o.
- ⁴⁶ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone(2008): "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene". *Science* 321 (5887): 385–8.
- ⁴⁷ J. N. Grima, S. Winczewski, L. Mizzi, M. C. Grech, R. Cauchi, R. Gatt, D. Attard, K. W. Wojciechowski, J. Rybicki(2014): "Tailoring Graphene to Achieve Negative Poisson's Ratio Properties". *Advanced Materials* 27: 1455–1459. o.
- ⁴⁸ <http://www.gizmag.com/graphene-flexible-electrophoretic-display/33765/>
- ⁴⁹ M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff(2008): "Graphene-Based Ultracapacitors" *Nano Lett* 8 (10): 3498–3502. o.
- ⁵⁰ <http://www.rdmag.com/news/2015/04/quick-charging-hybrid-supercapacitors>
- ⁵¹ S. Martin(2014): "Purdue-based startup scales up graphene production, develops biosensors and supercapacitors", *Purdue University*.
- ⁵² Konstantin Novoselov a Nobel-díjas előadásában kitér erre:
<http://www.nobelprize.org/mediaplayer/index.php?id=1420> (2010 Nobel Lecture by Konstantin Novoselov)
- ⁵³ M. Sluiter, Y. Kawazoe (2003): "Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene". *Physical Review B* 68 (8): 085410
- ⁵⁴ O. J. Sofo, et al. (2007). "Graphane: A two-dimensional hydrocarbon". *Physical Review B* 75 (15): 153401–4.
- ⁵⁵ D. C. Elias; et al. (2009): "Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane". *Science* 323 (5914): 610–3
- ⁵⁶ B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S.B- Vizzini, B.N. Ealet, B. Aufray (2010): "Epitaxial growth of a silicene sheet". *Applied Physics Letters* 97 (22): 223109.
- ⁵⁷ K. Takeda, K. Shiraishi, (1994): "Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite". *Physical Review B* 50 (20): 14916
- ⁵⁸ G. Guzmán-Verri, L. Lew Yan Voon (2007): "Electronic structure of silicon-based nanostructures". *Physical Review B* 76 (7)
- ⁵⁹ B. Aufray, A. Kara, S.B. Vizzini, H. Oughaddou, C. LéAndri, B.N. Ealet, G. Le Lay (2010): "Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene". *Applied Physics Letters* 96 (18): 183102
- ⁶⁰ <http://phys.org/news/2014-09-graphene-cousin-germanene.html>
- ⁶¹ M. E. Dávila, L. Xian (2014): "Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene". *New J. Phys.* 16: 095002
- ⁶² J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, P. O'Brien, (2014): "Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus". *Chem. Commun* 50 (87): 13338

-
- ⁶³ J. C. Garcia, D. B. de Lima, L. V. C. Assali, J. F. Justo (2011): "Group IV graphene- and graphane-like nanosheets". *J. Phys. Chem. C* 115: 13242
- ⁶⁴ F. Zhu, W-J. Chen, Y. Xu, C-L. Gao, D-d Guan, C-h. Liu, D. Qian, S-C. Zhang, J-F.Jia(2015): "Epitaxial growth of two-dimensional stanene", *Nature Materials*, 2015
- ⁶⁵ K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz (2010): "Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor". *Physical Review Letters* 105 (13)
- ⁶⁶ Y. Zhang, T. R. Chang, B. Zhou, Y. T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, R. Moore, Y. Chen, Y.; H. Lin, H. T. Jeng, S. K. Mo, Z. Hussain, A. Bansil, Z. X. Shen, (2013): "Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂". *Nature Nanotechnology* 9 (2): 111–5.
- ⁶⁷ E. Gibney (2015): "2D or not 2D", *Nature*, Vol. 522, 2015, 274-276. o.
- ⁶⁸ K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim(2005): "Two-dimensional atomic crystals". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (30): 10451–3.
- ⁶⁹ R. Li, Z. Wei, X. Gou (2015): "Nitrogen and Phosphorus Dual-Doped Graphene/Carbon Nanosheets as Bifunctional Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution", *ACS Catal.* 2015, 5, 4133–4142. o.
- ⁷⁰ P.J. Evans, E. R. Darzi, R. Jasti(2014): "Efficient room-temperature synthesis of a highly strained carbon nanohoop fragment of buckminsterfullerene", *Nature Chemistry*, Vol 6., 404-407. o.
- ⁷¹ E. Kayahara, V. K. Patel, S. Yamago(2014): "Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene". *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 2284–2287. o.
- ⁷² Hohenberg, Pierre; Walter Kohn (1964). "Inhomogeneous electron gas". *Physical Review* 136 (3B): B864–B871
- ⁷³ Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Physical Review* 140 (4A): A1133–A1138