

Szakmai zárójelentés

Az OTKA témában a továbbfejlesztett jelenlegi ill. jövőbeni 4. generációs nukleáris reaktorokban potenciálisan jelentőséggel bíró egyszerű szeretlen aktinida vegyületek elektronszerkezetét, szerkezeti, energetikai, kötési és rezgési tulajdonságait vizsgáltuk kvantumkémiai számítások segítségével. Eredményeink legfőbb gyakorlati haszna, hogy ezeket felhasználva pontosabb értékeket lehet kapni ezen fontos vegyületek termodinamikai paramétereire. Az utóbbi adatokról a karlsruhei Institute for Transuranium Elements intézetben készítették adatbázist, amelyet ugyanitt folyamatosan frissítenek. Eredményeink további jelentőségét az adja, hogy a célvegyület többségéről mi publikáltunk először megbízható, konzisztens fizikai-kémiai adatokat, ami először tette lehetővé trendek felderítését az aktinida sorozaton belül.

Főbb eredményeink a vizsgált vegyülettípusok szerint:

1. Aktinida oxidok

Relativisztikus teljes-elektron multireferenciás SO-CASPT2 számításokkal meghatároztuk a ThO_n , PaO_n , UO_n , NpO_n , PuO_n , AmO_n , CmO_n ($n=1, 2$) továbbá egyszeres és kétszeres töltésű kationjaik elektronikus alapállapotát. Az ennek megtalálásához szükséges részletes elektronszerkezeti vizsgálat megadta e molekulák alacsony energiájú gerjesztett elektronikus állapotait is. Az alapállapotok részletes elektronszerkezeti, molekulászerkezeti és rezgési analízisével meghatároztuk az adott molekulák ezen fontos fizikai-kémiai (spektroszkópiái) paramétereit: mely nemkötő aktinida 5f atompályák vannak betöltve (= alapállapot elektronikus jellemzője), molekulageometria, monoxidok rezgési frekvenciái, kötési tulajdonságok (úgy mint a kötő, nemkötő és esetenként lazító molekulapályák betöltöttsége). A gerjesztett állapotokat illetően - az alkalmazott szoftver korlátai miatt - csak néhány állapotot tudtunk szeparáltan vizsgálni, s így geometriájára és rezgési tulajdonságaira információt kapni.

A semleges molekulákra és ionokra kapott abszolút energiákból meghatároztuk az ionizációs energiákat, melyeknek az első ionizációs energiákra rendelkezésre álló friss kísérleti adatokkal való összevetése igazolta számítási módszerünk megbízhatóságát. Az aktinida atom ill. ion valamint az oxigén atom analóg szinten történt abszolút energiájának kiszámítása után megkaptuk a fenti oxidok gázfázisú disszociációs energiáit.

A protaktínium oxidok esetében (mono- és dioxid, valamint a kationok) nemcsak az alapállapothoz közeli gerjesztett állapotokat számoltuk ki, hanem a magasabb gerjesztett állapotokat is (30000 cm^{-1} -ig), és a számított oszcillátor erősségek alapján megjósoltuk és elemeztük e vegyületek elektronspektrumait.

Az SO-CASPT2 számításokat DFT számításokkal bővítettük ki, melyek a következő (az alkalmazott teljes-elektron SO-CASPT2 módszerrel nem meghatározható) fontos információkat adták: a dioxidok rezgése frekvenciái, a monoxidok és dioxidok IR és Raman spektrális intenzitásai, a nehéz aktinidák (Bk - Lr) semleges oxidjainak molekuláris tulajdonságai. A könnyű aktinida (Th - Cm) dioxidok rezgési frekvenciáira szisztematikus számításokat végeztünk 8 különböző kicserélődési-korrelációs funkcionál alkalmazásával. Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy ezen molekulákban a kötэшossz és az összes normálrezgés frekvenciái között jó közelítéssel lineáris az összefüggés. Módszert dolgoztunk ki arra, hogy valamelyik paraméter (kötэшossz illetve frekvencia) ismeretében a másik meghatározható legyen. ThO és UO molekulákra rendelkezésre álló nagy pontosságú kísérleti adatok igazolták módszerünk megbízhatóságát. Több molekulára (ThO_2 , UO_2 , PuO_2 ,

melyekre kísérleti rezgési spektroszkópiai adatok állnak rendelkezésre) ennek segítségével jósoltuk meg a valósághoz várhatóan igen közel eső kötэшosszakokat.

Egy másik munkában a konzisztens elméleti szinten (B3LYP+Stuttgarteri aktinida törzspotenciál) végzett sorozatszámítás lehetővé tette az egész aktinida sorban a kötэшossz és a disszociációs energiákban mutatkozó trendek feltárását. A kötэшosszakban talált trendeket a kötő és lazító molekulapályák betöltöttségi jellemzőivel tudtuk megmagyarázni. A disszociációs energiákat pedig a kiindulási molekula és disszociációs termékek stabilitási viszonyaival értelmeztük.

A fenti eredményekből 5 tudományos közlemény jelent meg nemzetközi folyóiratokban. Várhatóan 2014 februárjában (sajnos a társszerzők késlekedése miatt 2014-re csúszott) kerül beküldésre egy összefoglaló közleményünk a Chemical Reviews-ba, melyben az összes egy aktinida centrumot tartalmazó oxid (mono-, di-, tri-, tetraoxid) kísérleti és számítási úton kapott molekuláris paramétereire (elektronállapotok, geometria, rezgési frekvenciák, ionizációs és disszociációs energiák) vonatkozó irodalmat tekintjük át és elemezzük az adatokat. A zárójelentés elkészültéig még be nem küldött kéziratot kérésre a bírálók rendelkezésére tudjuk bocsátani, ha meg akarnának bizonyosodni azon eredmények megfelelő minőségéről.

2. Aktinida karbidok

Ebben a témában 4 jellegzetes aktinida (Th, U, Pu, Am) mono-, di- és tetrakarbidjait vizsgáltuk. A számítási módszerek az oxidoknál alkalmazott CASPT2 (elektronszerkezet, geometria, disszociációs energia) és B3LYP (rezgési frekvencia, egyes kötési paraméterek) módszerek voltak. A monokarbidokra összehasonlító jelleggel - kooperációban - végeztünk a DIRAC programban található új technikákkal számításokat: ezek négykomponensű relativisztikus Hamilton operátor X2C közelítése, COSCI (complete open shell configuration interaction) multikonfigurációs modell, a dinamikus elektronkorreláció coupled-clusterrel való kezelése.

E vegyületekre meghatároztuk az elektronikus alapállapotokat, a gerjesztett állapotokat kb. 30000 cm^{-1} -ig, a legvalószínűbb elektrongerjesztéseket elektronspektrumok jóslása céljából, az alapállapotok molekulageometriáját, rezgési frekvenciáit, kötési jellemzőket úgy mint atomi töltések és fontosabb molekulapálya kölcsönhatások.

A monokarbidok vizsgálata során derítettük ki, hogy ezek a molekulák eddigi ismereteink szerint egyedülállóak az aktinida vegyületek között, mivel egy molekulában a sok nagyon alacsony energiájú gerjesztett elektronállapot jelentősen eltérő kötэшosszakkal bírhat (1.8-2.4 Å). Ezen belül 3 kötэшossz tartományt tudtunk megkülönböztetni, melyek jellemzően különböznek a kötő és lazító molekulapályák betöltöttségben (nagyobb kötэшosszknál a kötő pályák betöltöttsége kisebb a lazító pályák javára).

A dikarbidoknál megjelent a szerkezeti izoméria kérdése: 5 lehetséges szerkezetet vizsgáltunk meg, melyek közül 2 bizonyult kísérleti szempontból fontosnak. Jellegzetes különbségeket találtunk a kötési tulajdonságokban a ciklikus és lineáris szerkezetek között. A tórium-dikarbid eltér a többi aktinidától, mivel itt a két ciklikus izomer nagyon közeli energiájú, melynek magyarázata a domináns Th 6d pálya részt vétele a kötésekben. A 4 aktinida-dikarbid azonos szerkezeinek összehasonlító elemzése során megállapítottuk, hogy a globális minimum ciklikus szerkezetben nagyon kis különbségeket lehet látni a Th – Am sorban. Ezzel ellentétben a szimmetrikus lineáris szerkezetben a kötэшosszak szignifikáns függést mutatnak az aktinida elem típusától. Ezeket a jellegzetességeket a kötő molekulapályák alapján tudtuk értelmezni.

A tetrakarbidoknál 13 szerkezeti izomert mutattunk ki, melyből 3-nak van kísérleti jelentősége. A legstabilabb szerkezet egy C_4 -láncot tartalmazó legyező típusú planáris geometria, míg a másik kettő két, egy pontban kapcsolódó háromatomos gyűrűből (pl.

C_2UC_2) áll. A számított energiák és rezgési frekvenciák (IR intenzitások) alapján kimutattuk, hogy az irodalomban találhatóól eltérően egy másik C_2UC_2 izomerhez rendelhető a mátrix-izolációs IR spektrumban megfigyelt abszorpciós sáv.

A fenti eredményekből 4 tudományos közlemény jelent meg ill. van megjelenés alatt nemzetközi folyóiratokban. A monokarbidokról szóló közlemény fő, CASPT2 számításokon alapuló, része is elkészült. A COSCI összehasonlító számításokról szóló kis rész még befejezetlen technikai problémák és a kooperációs partner késlekedése miatt. A zárójelentés elkészültéig még be nem küldött kéziratot kérésre a bírálók rendelkezésére tudjuk bocsátani, ha meg akarnának bizonyosodni azon eredmények megfelelő minőségéről.

3. Aktinida-trikloridok

Elvégeztük az aktinida-triklorid ($ThCl_3$ - $LrCl_3$) sorozat elektronikus alapállapotának vizsgálatát a B3LYP sűrűségfukcionál és a Stuttgarti aktinida törzspotenciál alkalmazásával. Ezen elméleti szint megbízhatóságát a $ThCl_3$ - $CmCl_3$ sorozatra SO-CASPT2 számításokkal igazoltuk. A meghatározott molekuláris tulajdonságok (a fentiekhez hasonlóan) az elektronikus alapállapotok elektronszerkezete, a hozzájuk tartozó molekulageometriák, rezgési frekvenciák, kötési jellemzők úgy mint atomi töltések és fontosabb molekulapálya kölcsönhatások. Néhány aktinida esetében az egydeteminánsos B3LYP modell Jahn-Teller effektust jósolt, amit azonban a $PuCl_3$ esetében igazoltan, az $MdCl_3$ és $NoCl_3$ esetében pedig várhatóan kiegyenlítenek a multikonfigurációs és spin-pálya kölcsönhatások. A kötéshosszak jellemző csökkenő tendenciát mutatnak $ThCl_3$ – $FmCl_3$ irányban, ami analóg a közismert lantanida kontrakcióval. A jelenség a trikloridokban levő erősen ionos kötéssel és az aktinida sorozaton belül közel analóg kovalens kölcsönhatásokkal magyarázható eltérően pl. az oxidoktól. Ez utóbbi aktinida vegyületekben a kovalens kölcsönhatásoknak jelentősebb szerepe van, s nem annyira konzisztensek az aktinida sorozaton belül, többek között lazító molekulapályák is betölthetnek.

Az aktinida-trikloridos eredményekből 2 tudományos közlemény jelent meg ill. van megjelenés alatt nemzetközi folyóiratokban.

Végezetül megjegyeznénk, hogy a fenti eredményeket meglehetősen kis támogatási összeg segítségével (bruttó 4.806 MFt) és kis kutatói létszámmal értük el. A kutatásokban csak egy PhD hallgató (Pogány Péter) vett részt 3 éven keresztül (5+1 közlemény), a többi szereplő fiatal kutató csak rövid időre csatlakozott a pályázathoz egy-egy kis részfeladat elvégzése céljából.