

A rezgési átmeneti momentum irányok szerepe az IR spektroszkópiai molekulaszervezet-kutatásban

KERESZTURY Gábor*

MTA Kémiai Kutatóközpont, Szerkezeti Kémiai Intézet, Pusztaszeri út 59-67., 1025 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A kémiai szerkezetfelfedezés és anyagazonosítás egyik fontos fizikai módszere az infravörös (IR) spektroszkópia,¹ amely a molekulák rezgéseinek gerjesztésekor lejátszódó energiaátmeneteket vizsgálja. Az infravörös spektumban mért elnyelési sávokat általában a sávmaximumok helyével, azaz frekvenciájával, valamint intenzitásával jellemezzük. Molekuláris szinten az infravörös abszorpció (fényelnyelés) irányfüggő jelenség: az adott frekvenciánál mérhető elnyelés mértéke attól is függ, hogy milyen irányból és milyen polarizációval érkezik a sugárzás a molekulára. A szokásos kémiai anyagminták (porszerű szilárd anyagok, tiszta folyadékok, vagy odatok, és gázok) IR spektroszkópiai mérése során azonban az irányfüggést általában nem érzékelhetjük, mert az anyag molekulái rendezetlenül vannak jelen a mintában és a méréshez is természetes fényt használunk. Ha viszont rendezett felépítésű mintával van dolgunk, amelyben a molekulák valamilyen irány mentén orientálódnak, akkor érdemes lineárisan polarizált fényt alkalmazni, mert ezáltal lehetővé válik az elnyelési sávok irányfüggő, ú.n. polarizációs jellemzőinek tanulmányozása is. A sávpolarizációs irányok nagyon értékes anyagszerkezeti információt hordoznak: ismeretük perdöntő lehet bizonyos molekulaszervezeti, illetve sávhozrendelési kérdések eldöntésében.

Egy N -atomos molekula $3N-6$ normálrezgése közül csak azok jelenhetnek meg az IR elnyelési spektrumban, melyek gerjesztése során változik a molekula dipólmomentuma. Kettős harmonikus közelítésben ekkor teljesül az a feltétel, hogy a molekula elektromos dipólmomentuma (μ) bármely komponensének (μ_i) az adott normálkoordináta (Q_f) szerinti deriváltja (az egyensúlyi helyzetnél) különbözik nullától:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_f} \right)_0 \neq 0, \quad i = x, y, z \quad (1)$$

A fenti képlettel köztüntetett ú.n. *átmeneti dipólmomentum* (vagy átmeneti momentum) vektormennyiség, melynek nagysága és iránya (a molekulához rögzített koordináta-rendszerben) jellemző az adott rezgésmódra, akárcsak a ν_f frekvencia. Az IR spektrumban ν_k frekvenciánál megjelenő elnyelési sáv intenzitása a megfelelő átmeneti momentum négyzetével arányos, míg a vektor iránya az elnyelési sáv polarizációs viselkedését határozza meg. Ennek alapján elvileg lehetőség van az átmeneti momentum vektorok kísérleti meghatározására polarizációs IR spektroszkópiai mérések segítségével. Másrészt, az átmeneti momentum vektorok várható iránya és nagysága a molekulamodellből kiinduló elméleti számításokkal is meghatározható, nevezetesen a kvantummechanikai szerkezetoptimalizálás és erőtérszámítást alkalmazó rezgési analízis segítségével.

A jelen összefoglaló dolgozat célja, hogy főleg a szerző saját munkásságából vett példák segítségével - de az idevágó legfontosabb irodalmi forrásokra is hivatkozva - bemutassa a rezgési átmeneti momentumok meghatározási módszereit, azaz: kísérleti oldalról a polarizációs infravörös spektroszkópia lehetőségeit és korlátait, másrésztől a kvantumkémiai *ab initio*, vagy sűrűségfüggő (DFT) elméleti megközelítésen alapuló számítások (előrejelzések) és spektromszimulációk jelentős kiegészítő szerepét.

2. Infravörös lineáris dikroizmus (IR-LD) és polarizáció

A IR-LD spektrumok méréséhez lineárisan polarizált infravörös fényre van szükség, amit a polarizálatlan fényt kibocsátó fényforrás (Globar) alkalmazásával a fényútba helyezett polarizátorral állíthatunk elő. A fémrács-típusú transzmissziós polarizátorokkal, amelyek a teljes infravörös tartományban közel 99%-os hatékonysággal működnek, a polarizációs síkja (a fény haladási iránya és elektromos vektora által alkotott sík) tetszés szerinti szögbe forgatva $\pm 2^\circ$ -os pontossággal beállítható.

Ha egy minta spektrumában különböző polarizátorállások mellett az elnyelési sávok intenzitása változást mutat, akkor optikailag anizotróp mintával van dolgunk. Az ilyen mintákban a sávok polarizációs viselkedését az ú.n. *dikroikus aránnyal* (R) jellemezzük:

$$R_f = A_{\parallel}(\tilde{\nu}_f) / A_{\perp}(\tilde{\nu}_f) \quad (2)$$

ahol $A_{\parallel}(\tilde{\nu}_f)$ és $A_{\perp}(\tilde{\nu}_f)$ az adott hullámszámnál a minta egy kitüntetett irányával párhuzamos, illetve arra merőleges polarizációval mért intenzitása (abszorbanciája).

3. Orientált minták típusai, orientáció-eloszlás

A transzmissziós IR spektroszkópiai vizsgálatok céljára a kondenzált fázisú, tiszta anyagokból néhány mikrométeres vastagságú és közel 1 cm^2 -es egybefüggő réteget kell kialakítani ahhoz, hogy a méréshez ideális feltételeket teremtsünk. Szerves anyagok körében ez $0,3\text{--}0,5 \text{ mg/cm}^2$ (tömegben kifejezett) rétegvastagságot jelent. A rutin mérésekhez a szokásos folyadékfilm, vagy KBr-pasztillás (KBr-porral elkevert és összepréselt) szilárd minta általában rendezetlen szerkezetű, izotróp anyag, amelyben nincs kitüntetett irány a fény polarizációja szempontjából.

A szerves anyagok körében rendezett felépítésűek és így optikai anizotrópiát mutatnak viszont az egykristályok, vagy pl. az extrúderrel előállított (nyújtott) polimerfóliák.

* Főszerző. Tel.: 36-1-438 1100/228 ; fax: 36-1-325 7554 ; e-mail: kergabor@chemres.hu

Bár a kristályokban, ill. fóliákban eltérő típusú rendezettség figyelhető meg, mindkettőben vannak optikailag kitüntetett irányok: az egykristályokban több ilyen irány is lehet, pl. a (szimmetriatengelyekkel párhuzamos, vagy a tükörsíkokra merőleges) kristálytani tengelyek iránya, polimerfóliákban viszont csak egy, a nyújtás iránya. Egy valódi egykristályt azonban többnyire nem lehet olyan méretűre növeszteni, vagy úgy elvékonyítani, hogy az megfeleljen a méretbeli követelményeknek. Ezért a gyakorlatban jobban bevált az anyag olvadákból KBr lapok között képzett vékony réteg hőmérsékleti gradiens hatására történő kristályosítása; így sok esetben jó minőségű *izoorientált* polikristályos rétegek állíthatók elő. Viszont a szerves vegyületek molekuláinak orientálására más megoldásokat is lehet alkalmazni. Ilyen, viszonylag széles körben alkalmazható mintaorientálási módszer például a vizsgálendő molekulák beágyazása polimerfóliába és azok rendezése/orientálása nyújtással,^{2,3} vagy a nematikus folyadékkristályos anyagban való oldás és a nematikus oldat orientálása.^{4,5} A dipólmomentummal rendelkező molekulák esetében szóba jöhet az elektromos tér alkalmazása is orientálás céljából.

Az IR-LD vizsgálat eredményessége szempontjából a mintakészítés technikájának meghatározó szerepe van abban, hogy milyen *típusú* rendezettség és milyen *mértékű* orientáció áll elő. Mindenekelőtt meg kell különböztetni az orientált egykristályok esetét és az egyéb molekulaorientálási módszereket. Az egykristályokban a molekulák egymáshoz viszonyított orientációját az elemi cella szimmetriája szabja meg, míg a többi mintaorientálási módszer alkalmazása esetén elvileg is legfeljebb uniaxiális orientáció létrejöttét tetelezhetjük fel.

3.1. Orientált kristályminták

A spektroszkópiai vizsgálat szempontjából az lenne az ideális, ha a mintát alkotó összes molekula azonos térbeli orientációban lenne jelen. Egykristályok esetében ez csak akkor valósulhat meg, ha a kristály elemi cellájában egyetlen molekula foglal helyet. A rezgési átmeneti momentumok iránya ekkor makroszkópicusan közvetlenül mérhető; azokat a molekulaszimmetria, annak hiányában pedig a normálrezgések konkrét alakja határozza meg.

Az infravörös és Raman aktivitásra vonatkozó kölcsönös kizárási szabály értelmében ezzel közel egyenértékű az az eset is, amikor az elemi cellában szimmetriacentrummal összekapcsolt két molekula van. Ilyenkor a két molekula azonos rezgési csatolódás miatt a két csatolt rezgésmód közül mindig csak az egyik (az ellenkező fázisú csatolt rezgés) jelenik meg az IR spektrumban. Ezekben az esetekben néhány fok pontossággal megmérhető az egyes sávok polarizációs iránya (a maximális elnyelés szöge), amely megegyezik az átmeneti momentum vektoroknak a minta síkjába eső vetületével. (Megjegyzendő, hogy triklin vagy monoklin kristályokban a mért polarizációs irányokat vagy diroikus arányokat torzíthatja az optikai kettőtörés jelensége és a dielektromos tengelyek diszperziója.⁶⁻⁸)

A bonyolultabb kristályszerkezetekben, amikor az elemi cellában több molekula foglal helyet, a molekulaorientáció és az egyes rezgések IR aktivitásának és polarizációjának kérdése csak konkrét esetben tárgyalható. Mindig a szabad molekula szimmetriájából indulunk ki, de szükség van a

kristályszerkezet ismeretére is. A kristályspektrumokra vonatkozó egyedi kiválasztási szabályok a *faktorcsoportanalízis* alapján vezethetők el, ami a korrelációs módszer⁹ szerint végezhető el a legkönnyebben. Itt kétféle hatást kell figyelembe venni: előbb a kristálytér sztatikus hatását vizsgáljuk a molekula egyensúlyi geometriájára, azaz a molekulaszimmetria esetleges csökkenését a kristályrács adott helyén (az adott szituszon); majd a primitív elemi cellában található és a kristályszimmetria szempontjából ekvivalens molekulák rezgéseinek csatolódását és felhasadását, továbbá az elemi cella szimmetriaszpeciesei közti megoszlását vezetjük le a rezgések lehetséges aktivitásának és polarizációjának megállapításához. A molekularezgések annyi komponensre hasadhatnak fel, ahány molekulát tartalmaz a primitív elemi cella (Z_p), ezek közül azonban maximum három lehet csak IR aktív, amelyek rendre a kristálytani tengelyek mentén polarizáltak.⁹ Molekulakristályokban a várt felhasadások mértéke gyakran jóval kisebb, mint a mért sávzélességek, így a komponensek erős átfedésben maradnak egymással és a polarizációs vizsgálat sem lehet elég hatékony.

3.2. Uniaxiálisan orientált oldatok

Az utóbbi egy-két évtizedben előtérbe kerültek az egyéb mintaorientálási módszerek. Thulstrup és munkatársai munkássága nyomán terjedt el a nyújtott polimerfilmben, mint mátrixban való orientálás módszere.^{2,3} Ennek lényege, hogy egy tiszta poli(etilén), vagy poli(oxi-etilén) fóliát - amelyek apoláros, ill. poláros molekulák mátrixanyagaként leggyakrabban használatosak - a vizsgálendő folyadékba (vagy a szilárd anyag oldatába) áztatunk be, hogy az anyag molekulái a fólia belsejébe diffundálhassanak. A fóliát ezután eredeti hosszának kb. 4-5-szörösére nyújtjuk, ami a polimerláncokat és egyúttal a közéjük beekelt vizsgálendő molekulák hosszabb tengelyeit is a húzás iránya mentén orientálja. A mintában csak egy kitüntetett irány van tehát: a fólia nyújtásával párhuzamos irány. A molekulák elfordulása a nyújtásirány körül egyenletes eloszlást mutat, amit kísérletileg is igazoltak.¹⁰ Az ilyen orientáció-eloszlást *uniaxiális orientációnak* nevezzük.

Ugyancsak uniaxiális orientációra vezet, de technikailag jóval egyszerűbb a nematikus folyadékkristályban (LC), mint anizotróp mátrixanyagban való oldás és mintaorientálás módszere, amelyet Korte és Lampen kísérletei¹¹ nyomán Jordanov és munkatársai^{4,5} fejlesztettek ki az IR-LD mérések céljára, s amelyet mi is tőlük vettünk át. Jól bevált nematikus folyadékkristályos oldószer a Merck-gyártmányú ZLI-1695 jelű anyag (4-ciano-4'-alkil-biciklohexil keverék). Itt az orientálás elengedhetetlen kelléke a speciálisan előkészített folyadékküvetta, melynek IR-áteresztő (pl. KBr) ablakain a minta betöltési irányával párhuzamos mikrobarázdákat kell kialakítani, amelyek megvezetik és uniaxiálisan orientálják a hosszúkás alakú oldószer-molekulákat a nematikus direktor-irányban.

Az oldott molekulák orientálódásának mértéke függ azok alakjától: a hosszúkás molekulák állnak be legjobban a húzás irányába, míg a gömbszerű molekulák egyáltalán nem orientálódnak. A három eltérő hosszúságú tengellyel rendelkező (pl. sík alkatú) molekulákra jellemző, hogy a leghosszabb tengelyük orientálódik legjobban, a legrövidebb (síkra merőleges) tengely pedig a legkevésbé a húzás iránya

mentén. Az említett módszerekkel a gyakorlatban csak részleges uniaxiális orientációt lehet elérni, de ez is elegendő az eredményes IR-LD méréshez.

3.2.1. Orientációs paraméterek

Uniaxiális orientáció esetén az adott átmeneti momentum átlagos orientációjának jellemzésére a K_f orientációs paraméterek (másnéven orientációs faktorok) szolgálnak:³

$$K_f = \langle \cos^2(M_f, Z) \rangle = \sum_{u,v} K_{u,v} \cos\phi_u^f \cos\phi_v^f, \quad (3)$$

ahol $u, v = x, y, z$; a csúcsos zárójelek $\langle \rangle$ az oldott molekulák összes orientáció szerinti átlagolását jelölik, (M_f, Z) pedig az M_f átmeneti momentum és a laboratóriumi koordináta-rendszer Z -tengelye közti szöveget jelenti (a gyakorlatban a folyadék-kristály direktorát, vagyis az uniaxiális tengely irányát jelöljük Z -vel); $K_{u,v}$ a K orientációs tenzor elemei, $\cos\phi_u^f$ az iránykoszinuszok, amelyek az f -edik átmeneti momentum orientációját adják meg a molekula x, y és z tengelyeihez képest.

Az orientációs paramétereknek meghatározó szerepük van a párhuzamos, illetve merőleges polarizációnál mérhető spektrumokra felírható kifejezésekben:

$$A_{//}(\tilde{\nu}) = \sum_f K_f A_f^0(\tilde{\nu}), \quad (4)$$

$$A_{\perp}(\tilde{\nu}) = 1/2 \sum_f (1 - K_f) A_f^0(\tilde{\nu}), \quad (5)$$

ahol A_f^0 a közönséges abszorbanancia.

Ha a vizsgálandó molekula szimmetriája megfelelően nagy (pl. C_{2v} vagy D_{2h}), azaz 3 ortogonális tengelyt jelöl ki, akkor az egyes M_f átmeneti momentum vektorok iránya egybeesik az ortogonális x, y és z tengelyek valamelyikével. Ekkor a K orientációs tenzor diagonális alakúvá válik, míg a tenzor nyoma (spurja) egységnyi marad:

$$K_x + K_y + K_z = 1, \quad (6)$$

ahol az indexelésben a $K_x = K_{xx}$, $K_y = K_{yy}$, $K_z = K_{zz}$ egyszerűsítést vezettük be. Konkrét esetben a molekulatengelyek orientációs paraméterei kísérletileg egyszerűen megállapíthatók az IR elnyelési sávok mért dikroizmusai alapján:³

$$K_u = R_u / (R_u + 2) \quad (7)$$

ahol R_u ($u = x, y, z$) a (2)-ben definiált dikroikus arány.

3.2.2. A dikroikus arány mérése és a redukált IR-LD spektrumok

Az egyes sávokra jellemző dikroikus arányok számszerű meghatározása a (2) képlet szerint triviálisnak tűnik, hiszen csak a párhuzamos és merőleges polarizációnál mért sávintenzitások arányát kell képezni. Nagyobb molekulák sávdús spektrumaiban azonban ezeknek az adatoknak a meghatározása időigényes és (sávátfedések esetén) nem is egyszerű feladat. A számítógépes spektrumadat-feldolgozó programokban viszont adódik egy igen frappáns megoldás a dikroikus arányok közvetlen meghatározására - interaktív spektrumkivonás segítségével. A Thulstrup és Eggers² által javasolt ún. lépcsőzetes sáveliminációs módszer szerint

a párhuzamosan polarizált ($A_{//}$) spektrumból kivonjuk a merőlegesen polarizált (A_{\perp}) spektrumot és a képernyőn figyeljük, hogy az m kivonófaktor fokozatos változtatása közben mikor tűnnek el az egyes sávok. Ekkor ugyanis

$$A_{//}(\tilde{\nu}) - m A_{\perp}(\tilde{\nu}) = 0, \quad (8)$$

és látható, hogy egy sáv eliminálásának pillanatában m értéke (amely a képernyőről leolvasható) éppen egyenlő lesz az adott sáv dikroikus arányával ($m = R_u$).

Ha a vizsgált molekula legalább C_{2v} szimmetriájú, vagyis IR-aktív rezgései három különböző szimmetriaspéciesbe sorolhatók (melyekben a rezgések átmeneti momentumai különösen merőlegesek egymásra), akkor az interaktív kivonás során az azonos szimmetriaspéciesekhez tartozó elnyelési sávok mind egyszerre tűnnek el a spektrumból. A megfelelő m -értékek így mindössze 3-féle dikroikus arányt ($R_x \leq R_y \leq R_z$) eredményeznek és ezekből a három tengelyirány orientációjának mértékére jellemző három orientációs paramétert kapunk ($K_x \leq K_y \leq K_z$). Ekkor a spektrumkivonás egyúttal három ún. redukált IR-LD spektrumot eredményez (A_{yz} , A_{xz} és A_{xy}), melyekből rendre hiányoznak valamelyik IR-aktív speciésekre tartozó sávok, amelyek ez alapján egyértelműen asszignálhatók.

Alacsonyabb molekulaszimmetria esetén, amikor legfeljebb csak C_s vagy C_{2h} pontcsoportról van szó, akkor az interaktív kivonás során csak a *síkra merőleges* rezgések sávjaira kapunk mind azonos dikroikus arányt (egyszerre tűnnek el a spektrumból, mert párhuzamosak az átmeneti momentumaik), de a síkre rezgések mind egyedi polarizációs irányokat mutatnak, mert átmeneti momentum vektoraik az adott normálrezgés alakjától függően a síkon belül elvileg bármilyen *egyedi* irányt felvehetnek.

Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a sík alkatú, de azon belül aszimmetrikus molekuláról nehéz megállapítani, hogy a síkon belül pontosan milyen irányban van a leghosszabb dimenziója, amely az uniaxiális mintakészítés során preferáltan orientálódik. Ez nehezen kezelhető kérdés, amellyel később még külön foglalkozunk: megoldásához a kvantumkémiai számításokon alapuló rezgési analízist és spektrumszimulációt hívjuk segítségül.

A kétféle módszer alkalmazására a következőkben látunk néhány példát.

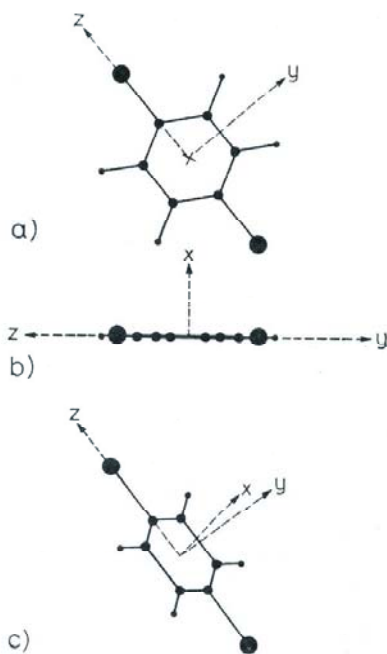
4. Kristályrétegekben orientált molekulák polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálata

Itt példaképpen néhány olyan korábbi vizsgálatra kívánok csak visszautalni, amelyek részletesen dokumentálásra kerültek a kandidátusi disszertációmban.¹² Először vegyük a legegyszerűbb esetet, amikor nem kell az intermolekuláris rezgési csatlódásokkal foglalkozni, mert csak egyetlen szimmetrikus molekula van az elemi cellában; majd pedig tekintsünk egy kicsit komplikáltabb rendszereket.

4.1. Egyetlen szimmetrikus molekula ($Z=1$) triklin rácsban: p-diklór-benzol

Először nézzünk egy olyan kristályt, amely legalább C_{2v} szimmetriával rendelkező molekulából épül fel, azaz az

IR-aktív rezgések átmeneti momentum vektorai három egymásra merőleges irány valamelyike mentén fekszenek és az elemi cellában csak egyetlen molekula foglal helyet ($Z=1$). Ilyen a triklin p-diklór-benzol kristály, melynek polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálatát^{12,13} olvadékból növesztett izoorientált polikristályos mintákban végeztük. Az anyagból két különböző orientációjú réteget sikerült előállítani. Az első kristályrétegben a molekulák síkja merőleges a minta síkjára, vagyis élből látjuk a molekulát (lásd: 1/b. ábra). Ennek megfelelően egymásra merőleges polarizációnál észleltük a síkrezgésekhez (y és z), ill. a síkra merőleges rezgésekhez (x) tartozó sávokat. A második mintában a molekula hossz tengelye (z) közel párhuzamos a minta síkjával, de a molekula síkjára kb. 40° -os szögben rálátunk. Ebben a nézetben a polarizáció segítségével egyértelműen elválaszthatók voltak egymástól a kétféle sítrezgések: a z -, ill. az y -irányú átmeneti momentummal rendelkező rezgések. Vagyis a két minta polarizált IR spektrumainak vizsgálata alapján a sávok egyértelműen



1. Ábra. A p-diklórbenzol molekulák orientációja a vizsgált egykristály-rétegekben: a) A koordinátatengelyek jelölése; b) a molekulák orientációja az 1. mintában; c) a molekulák orientációja a 2. mintában.

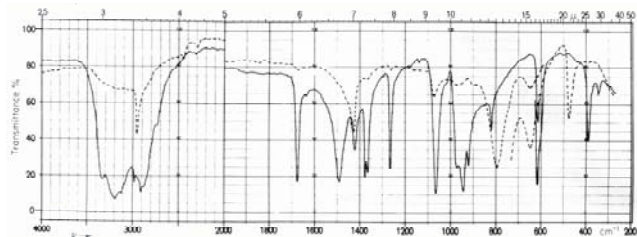
hozzárendelhetők a molekula három egymásra merőleges tengelye mentén polarizált, IR-aktív $B_{1u}(z)$, $B_{2u}(y)$, és $B_{3u}(x)$ speciesekhez. Az eredmények összhangban vannak azzal, hogy a triklin ($P\bar{1}$) kristályrács elemi cellájában egyetlen molekula található ($Z=1$),¹⁵ de az a spektroszkópiai mérés hibahatárán belül effektíve D_{2h} szimmetriájúnak látszik, azaz ortogonális rendszernek tekinthető - annak ellenére, hogy az elemi cellának csak C_1 szimmetriája van.

4.2. Alacsonyabb szimmetriájú molekulák

4.2.1. Kis szimmetriájú molekula nagy szimmetriájú rácsban: aceton-oxim, $(CH_3)_2C=NOH$

Nagyon érdekes eredményekre vezetett az aceton-oxim olvadékból növesztett izoorientált kristályréteg vizsgálata, amely lehetővé tette, hogy döntsük a korábban publikált

asszignációk közötti ellentmondás kérdésében.¹⁴ A kétféle polarizált IR spektrum (2. ábra) elég egyszerű képet mutat, hiszen minden sáv gyakorlatilag teljesen polarizált. Érdekes megfigyelni a hidrogénhidás νOH sávot a $3400\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amely a 90° -os polarizációnál ad részmaximumokkal tagolt, széles, erős sávot, illetve a 800 cm^{-1} körüli síkra merőleges OH deformációs rezgés sávját, amely csak a 0° -os spektrumban jelentkezik. Ez azt jelenti, hogy a molekulák és hidrogénhid-kötéseik is sík alkatúak a kristályban (C_s szitusz-szimmetria) és mind koplanárisak, a molekulák szimmetriasíkja pedig merőleges a minta síkjára és a kristályréteg növekedési irányára is.



2. Ábra. Az aceton-oxim egykristály réteg polarizált IR spektrumai:¹⁴ az elektromos vektor párhuzamos a kristálynövekedés irányával (0° , szaggatott vonal), illetve merőleges rá (90° , folytonos vonal).

Két további fontos megfigyelés: a minta függőleges tengely körüli elforgatásakor nem változik a spektrumban a sávok relatív intenzitása - ami degeneráltságra utal; az anyag IR és Raman sávhelyeinek különbözősége pedig a kristályban szimmetriacentrum jelenlétét bizonyítja. Ezek a fontos spektroszkópiai adatok jól kiegészítik a röntgendiffrakciós mérések eredményét:¹⁵ a lehetségesnek talált $P6_3$ vagy $P6_3/m$ hexagonális tércsoport közül az utóbbit igazolják.

1. Táblázat. Az aceton-oxim kristályrezgéseinek korrelációs diagramja

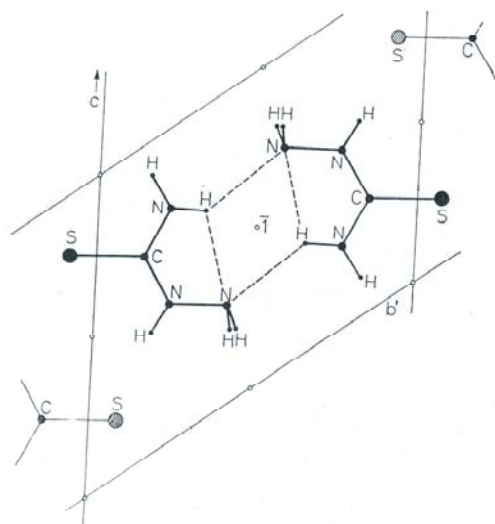
Szabad mol.	Kristály, helyi szimmetria	Faktorcsoporthoz ($P6_3/m$)	Aktivitás	
C_s	1 mol., C_s	trimer, C_{3h}	C_{6h} ($Z=6$)	
$19 A'$	$19 A'$	$19 A'$	$19 A_g$	Raman
$11 A''$	$11 A''$	$11 A''$	$11 B_g$	inaktív
		$19 E'$	$11 E_{1g}$	Raman
		$19 E''$	$19 E_{2g}$	Raman
		$11 A''$	$11 A_u$	IR (x)
		$11 E''$	$19 B_u$	inaktív
			$19 E_{1u}$	IR (y, z)
			$11 E_{2u}$	inaktív

A hexagonális kristályrácsban az aceton-oxim molekulák hidrogénhidak által alkotott ciklikus trimereket képeznek, két trimert pedig egy S_6 giroid és egy szimmetriacentrum is összeköt. A kristály normálrezgéseinek a korrelációs módszerrel elvégzett faktorcsoporthoz tartozó analízisét mutatja az 1. táblázat. A szokásos diagramot a jobb érthetőség kedvéért itt egy trimerre vonatkozó oszloppal bővítettük. Az utolsó két oszlopban látható, hogy bár a belső rezgések száma az elemi cellában meghatszorosodik, a kiválasztási szabályok értelmében az IR spektrumban a molekulának sem a síkra merőleges rezgése (11 A''), sem a síkrezgése (19 A') nem hasadnak fel, noha az utóbbiak a trimer szerkezet miatt kétszeresen degenerálttá válnak (E_{1u} species). Emiatt a síkrezgések átmeneti momentum irányai az (x, y) síkon belül ebben a szerkezetben kísérletileg nem határozhatók meg. Mindez összhangban van a mérési eredményekkel.

4.2.2. Alacsony szimmetriájú rendszerek

Lehetőség nyílt C_s szimmetriájú molekulák síkrezgéseinek részletesebb IR spektroszkópiai tanulmányozására orientált kristályrétegben, a tioszemikarbazid¹⁵ és a dimetilglioxim¹⁶ esetében, amelyek triklin $P\bar{1} \equiv C_i^1$ kristályrácsot képeznek.

A tioszemikarbazid ($\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2$) primitív elemi cellájában két molekula van ($Z=2$) általános helyzetben, szimmetriacentrummal összekötve.¹⁷ Az egyes molekulák szerkezete azonban közel síkszimmetrikus (C_s), sőt még az elemi cellában elhelyezkedő dimer (3. ábra) is gyakorlatilag C_{2h} szimmetriájúnak tekinthető. A molekulák közelítőleg a kristálytani ($1\bar{1}0$) síkkal párhuzamosan fekszenek.



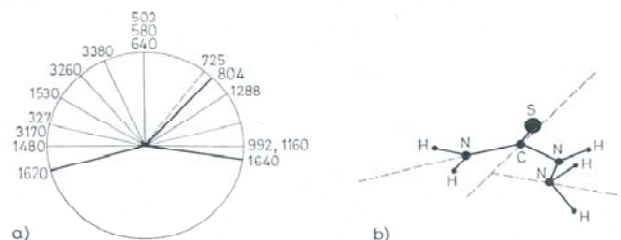
3. Ábra. A két tioszemikarbazid molekula elhelyezkedése a kristály triklin elemi cellájában.¹⁵ a dimer közelítő szimmetriája C_{2h} (a valódi csak C_i).

A kristályrezgések kiválasztási szabályait mind a valódi C_i , mind pedig a közelítő C_{2h} faktorcsoport feltételezésével levezettük.¹⁵ A kölcsönös tiltási szabály az IR és Raman spektrumban mindkét megközelítés szerint érvényes, de a közelítő C_{2h} faktorcsoportból az is következik, hogy a sík és síkra merőleges rezgések sem keverednek egymással. A polarizációs IR spektroszkópiai vizsgálatok¹⁵ gyakorlatilag megerősítették ezt a várakozást. Itt is két különböző orientációjú kristályréteget sikerült előállítanunk: az egyik esetben a kristálytani (110) síkkal, a másikban az (120) síkkal párhuzamos a minta síkja. Az első mintában így szerencsésen éppen élből látszottak a molekulák, és a fény polarizációs síkjának változtatásával a 90° -os és 0° -os állásnál gyakorlatilag elváltak egymástól a sík, illetve a síkra merőleges rezgések sávjai. A másik mintában, az (120) síkban, ferde szögből látszott a molekulák síkja, így lehetővé vált, hogy meghatározzuk a síkrezgések sávjainak individuális polarizációs irányait. Ezt szemlélteti a 4. ábra.

Amint az ábra mutatja, néhány csoportrezgés esetén a mért polarizációs irányokat viszonylag jól összhangba lehetett hozni a szerkezet alapján várható irányokkal. Ugyanakkor a sávok többsége nem volt asszignálható a polarizációs adatok alapján, mivel az egész molekulára kiterjedő, bonyolultabb rezgésalakokhoz tartozó átmeneti momentum irányokra nem lehet egyszerű becslést adni.

Felmerült az igény, hogy elméleti számításokkal próbáljuk megjósolni a síkrezgések átmeneti momentum irányait.

Kísérletet tettünk arra, hogy normálkoordináta-számítás és az átmeneti momentum kvantumkémiai számítása alapján interpretáljuk a kristályokon végzett polarizációs mérések eredményeit.¹⁸ Abban az időben (az 1970-es években) azonban a rendelkezésünkre álló számítási módszerek (hagyományos, empirikus erőter, szemiempirikus CNDO/2 kvantumkémiai közelítés) nem voltak alkalmasak arra, hogy reális predikciót adjanak.



4. Ábra. a) A tioszemikarbazid (120) kristálytani síkjában a síkrezgések sávjainak mért polarizációs irányai (a kör kerülete mentén a frekvenciák vannak megadva cm^{-1} egységekben); b) a molekula vetülete a minta síkjában (a szaggatott vonalak a két dNH_2 és a vCS csoportrezgések várt polarizációs irányait mutatják; ezek az 1640 , 1620 , ill. 804 cm^{-1} -es sávoknak felelnek meg a bal oldali ábrán).¹⁵

Ezekon a mintákon egy korábban le nem írt megfigyelést tettük, miszerint a síkrezgésekhez tartozó sávok a polarizáció szögének változtatásával jelentős ($5\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ közötti) sáveltolódást szenvedtek. Hasonló viselkedést, de kisebb eltolódásokat tapasztaltunk az ugyancsak triklin dimetil-glioxim kristályban is,¹⁶ melynek elemi cellájában egyetlen centrumszimmetrikus molekula foglal helyet, jó közelítéssel szintén C_{2h} szimmetriájú térszerkezettel. Az előállított egykristályréteg polarizációs IR mérése szerint valamennyi síkrezgés 10° -os tartományon belül 0° és 90° -os polarizációnál mutatott maximális intenzitást, noha az átmeneti momentumokat nem korlátozta semmilyen szimmetriamegkötés. A polarizációs sáveltolódási jelenség alaposabb vizsgálata után arra a kvalitatív magyarázatra jutottunk, hogy ez az azonos szimmetriaspécieshez tartozó, de nem kolineáris átmeneti momentumok kölcsönhatásának következménye, amelyben döntő szerepet játszik a sávok közelsége és részleges átfedése.¹⁶ A téma folytatásaként olasz kollégáink egy monoklin kristályban egy széles és egy éles sáv kölcsönhatására kialakuló hasonló jelenséget figyeltek meg és kíséreltek meg mennyiségileg is kezelni.¹⁹

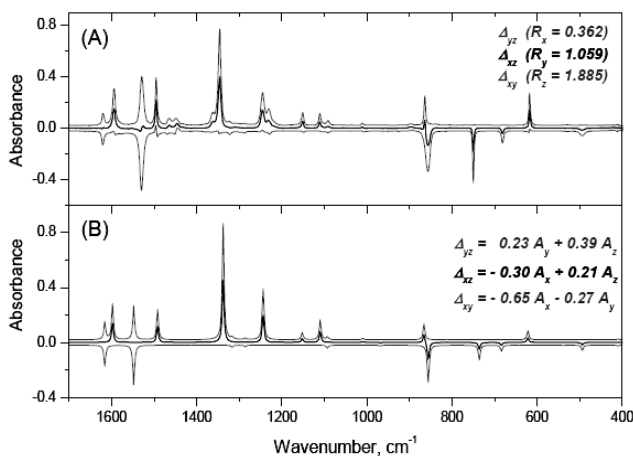
5. Nematikus folyadékkristályban uniaxiálisan orientált molekulák IR-LD vizsgálata

Az egykristályok vizsgálatában felmerült technikai és elvi nehézségek miatt a későbbiekben előnyben részesítettük a nematikus folyadékkristályban uniaxiálisan orientált minták infravörös lineáris dikroizmus vizsgálatát. A módszert sík alkatú és többnyire szimmetrikus molekulákra alkalmazva Jordanov és munkatársai kezdték propagálni az 1990-es évek első felében.⁴⁻⁵ Számos példán mutatták be a módszer hasznosságát, de a kisebb szimmetriájú molekulák esetén csak az egyes sávpolarizációs jellemzőknek az ortogonális tengelyek orientációs paramétereitől való eltéréseire hívták fel a figyelmet - számítások segítségével nem próbálták értelmezni, vagy szimulálni a mérési eredményeket. 1995 után alakult ki együttműködésünk Dr. B. Jordanov szófiai

laboratóriumával, egyrészt a módszer gyakorlati fogásainak elsajátítása érdekében, másrészt azzal a céllal, hogy az IR-LD méréseket most már magasabb szintű, ún. skálázott kvantummechanikai erőter (SQM FF) módszerrel²⁰ végzett számításokon alapuló normálkoordináta-analízissel és az átmeneti momentum irányok számításával egészítsük ki.

5.1. C_{2v} típusú modellvegyületek: nitro-benzolok

A C_{2v} szimmetriájú *para*-szubsztituált nitrobenzolok vizsgálatával²¹ elsősorban arra kerestük a választ, hogy mennyire sikerül szimulálni a mért redukált IR-LD spektrumokat elméleti számításos módszerekkel. Az anyagok megfelelő koncentrációjú folyadékkristályos (5-10 % m/m) oldata jó nematikus fázisként viselkedett és jó minőségű polarizált IR spektrumokat adott. Ezekből a 3.2.2. pontban leírt módon állítottuk elő a redukált IR-LD spektrumokat. Példaként a *p*-F-nitro-benzol redukált IR-LD spektrumait mutatjuk be a 5. ábrán, az elméletileg számított redukált IR-LD spektrumokkal összehasonlítva.



5. Ábra. A *p*-F-nitro-benzol három kísérleti (A), illetve számított (B) redukált IR spektruma: Δ_{yz} , Δ_{xz} és Δ_{xy} .

Mint a 5. ábra példája mutatja, a mért és számított IR-LD spektrumok közti egyezés igazán kitűnőnek mondható: a skálázott kvantumkémiai DFT/B3LYP/6-311G** erőterrel számított frekvenciák 1% alatti hibával reprodukálhatók, és bár a relatív intenzitásokban láthatók jelentősebb eltérések is, a sávok dikroikus arány, vagy orientációs faktor szerinti osztályozása (negatív, ill. pozitív irányú sávok a redukált spektrumokban) pontosan tükrözi a szimmetriaspeciekek szerinti besorolást.²¹ A harmonikus közelítésben végzett számítás csak az alaprezgéseket szimulálja, vagyis a számított spektrumokból hiányoznak a gyenge kombinációs és felhang-sávok; emiatt nem adhatják vissza a Fermi-rezonancia miatti felhasadást sem (l. az 5. ábrán 1240 cm^{-1} környékén).

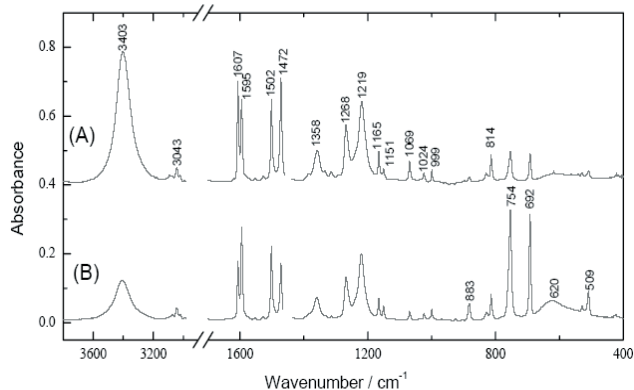
Az IR-aktív alaprezgések átmeneti momentum irányainak meghatározására, a szimmetria szerinti sávhozrendelésre tehát kiválóan alkalmas ez a vizsgálati módszer, amely esetenként geometriai/konformációs kérdések eldöntésére is jól használható. Jó példa erre a rezorcin (2,5-dihidroxinitrobenzol) esete, ahol a mért polarizált IR spektrumokból nyert redukált spektrumok bizonyították a molekula sík alkatát, vagyis hogy a nitro-csoport és a vele erős H-hídban lévő szomszédos hidroxil-csoportok a benzolgyűrűvel egy

síkban vannak.²² Kisebb szimmetriájú rendszereken végzett vizsgálataink (pl. tioszemikarbazid és N,N-dimetil-S-metil-tiokarbamát) viszont nem voltak elég meggyőzőek,²³ aminek oka talán a hajlékony molekulavázban keresendő.

5.2. Átmeneti momentumok a fenol molekulában

Érdeklődésünk homlokterébe az alacsonyabb szimmetriájú (C_s) molekulák vizsgálata került, amelyek közül a *fenol* volt az első, ahol sor került az IR-LD mérések és az SQM számítások viszonylag sikeres együttes alkalmazására.²⁴ A fenol molekula IR és Raman spektroszkópiai vizsgálatának és rezgési analizisének tetemes irodalma van, amelyre fent idézett közleményünkben részletes hivatkozás található; polarizációs IR mérésnek azonban korábban nem vetették alá. A molekula érdekessége számunkra abban állt, hogy úgy véltük, a C_s szimmetriájú molekulák közül itt lehet a legcsekélyebb a benzol váz rezgéseinek eltérése a C_{2v} típusú ortogonalitástól, hiszen a C-O kötés mentén haladó tengelyből csak az OH-kötés kis tömegű H-atomja lóg ki, ami kevésbé torzíthatja a váz rezgéseinek szimmetriáját.

A nematikus oldatban végzett mintaorientálás és IR-LD mérés eredményeképpen a 6. ábrán látható polarizált IR spektrumokat kaptuk a minta nematikus direktor irányával párhuzamos, ill. arra merőleges polarizátor-állásnál.



6. Ábra. A nematikus oldatban uniaxiálisan orientált fenol polarizált IR spektruma: (A) párhuzamos polarizáció, (B) merőleges polarizáció.

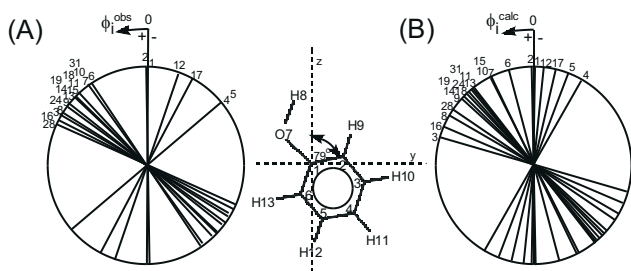
A sávok dikroikus arányainak kiértékelése során könnyen azonosíthatók voltak a síkra merőleges rezgések sávjai a legkisebb dikroikus arányok ($R_x=0.325$), vagy a legkisebb orientációs faktorok ($K_x=0.14$) alapján. A sikregzéseknél azonban széles határok közt nagyon sokféle individuális K_z -értéket kaptunk. Ezeknek a további felhasználásához Michl és Thulstrup³ módszerét alkalmaztuk, melynek értelmében a preferált orientáció iránya (a molekula hossz tengelye, z) és az adott átmeneti momentum vektor által bezárt szög (φ_f) a mért orientációs paraméterek alapján a következő képlettel adható meg:

$$\tan^2 \varphi_f = (K_z - K_f)/(K_f - K_y) \quad (9)$$

ahol $K_z = K_{\text{OH}} = 0.65$, és $K_y = 0.21$, a síkbeli hosszú ill. rövid tengely orientációs paramétere, vagyis a legnagyobb észlelt K_f értéket fogadtuk el K_z -nek, K_y -t pedig a (6) feltétel segítségével állapítottuk meg. Sajnos a (9) képlet alapján a φ_f szögnek az előjelét nem lehet meghatározni. Itt jut fontos szerep az *ab initio* elméleti számításnak, amely természetesen megadja a számított szögek előjelét, amely

így kölcsönözhető onnan az IR-LD mérés kiértékeléséhez.

A teljes spektrum részletes analízise és a síkrezgések átmeneti momentum vektorainak molekulán belüli mért és számított orientációja (φ_f értékek) az eredeti publikációban található meg.²⁴ Ezekből az adatokból az alábbi szerkezeti következtetések vonhatók le: 1) A fenolos OH-csoport torziós rezgésének sávja (620 cm^{-1}) a fenil-csoport síkra merőleges rezgéseivel együtt tűnik el a redukált IR spektrumból, tehát az OH-csoport a molekula síkjában fekszik; 2) A síkrezgések átmeneti momentumai nem két egymásra merőleges irány mentén helyezkednek el, hanem széles szögterományon belül szóródnak szét, ezért a fenil-csoport rezgéseinek C_{2v} pontcsoport szerinti osztályozása nem lehet megfelelő közelítés aszimmetrikus szubsztituens esetén. Ezt utóbbi megállapítást mind a mérés, mind pedig az SQM FF számítás igazolja, amint azt a 7. ábrán látjuk.



7. Ábra. A fenol síkrezgéseinek mért (A) és számított (B) átmeneti momentum irányai. A kör mentén az alaprezgések sorszáma látható.²⁴

A mért, illetve a DFT módszerrel B3P86/6-311G** szinten számított átmeneti momentum irányok között – ha nem is jó egyezés, de - határozott korreláció állt fenn. A várt lineáris korrelációtól való eltérésnek két lehetséges forrását tudjuk valószínűsíteni: 1) Nem pontosan ismert a molekula effektív hossz tengelyének iránya és orientációs faktora (K_z), amely a kiértékelésnél referenciaként szolgál; 2) Az molekulák uniaxiális orientációját itt megzavarhatja, hogy a fenolos OH-csoport H-hidat tud képezni a folyadékkristály oldószer/mátrixanyag nitril-csoportjával.

5.3. Új módszer a K_z paraméter meghatározására síkszimmetrikus molekulákban

Több más síkszimmetrikus molekula IR-LD vizsgálata (mint például a p-nitro-benzaldehid,^{25,26} a tereftálaldehid,²⁷ a furfural²⁸ és a 2-klór-benzaldehid²⁹) során alkalmaztuk a kombinált kísérleti és elméleti számításos megközelítést az orientációs paraméterek és átmeneti momentum irányok meghatározásában. Világosan kirajzolódott az a tapasztalat, hogy az erős elnyelési sávok átmeneti momentumának mérése és számítása néhány fokon belül egyező eredményt ad, ehhez azonban megbízható K_z értékre van szükség.

K_z értékének pontosabb meghatározására egy kombinált módszert dolgoztunk ki, amely két erős sáv mért és számított átmeneti momentum irányát és az általuk bezárt γ szög elméleti (DFT) számításból kapott értékét használja fel támpontnak. A két átmeneti momentum orientációs paramétereire a (3) egyenlet szerint felírt két összefüggést

$$K_1 = K_z \cos^2 \varphi_1 + K_y \sin^2 \varphi_1 \quad (10)$$

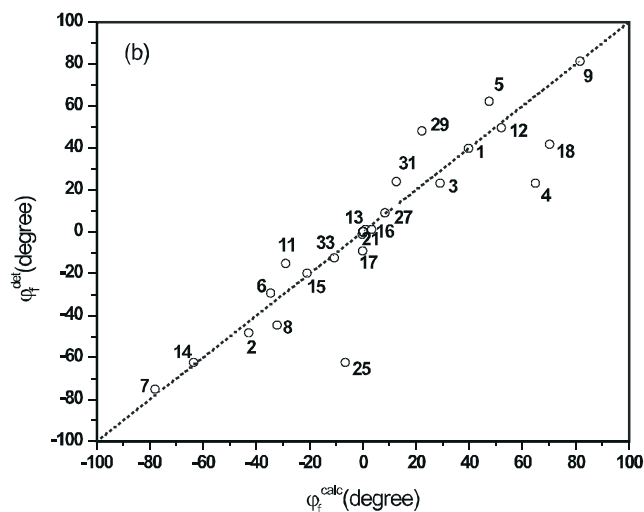
$$K_2 = K_z \cos^2 \varphi_2 + K_y \sin^2 \varphi_2 \quad (11)$$

(ahol φ_1 és φ_2 a két átmeneti momentum z-tengellyel bezárt szöge a (9) egyenlet szerint) olyan egyenletrendszernek tekinthetjük, amelyben csak K_z az ismeretlen. Ebből az ismertnek tekintett $\tan(\gamma)$ -ra egy bonyolult kifejezést kapunk:

$$\tan(\gamma) = f(K_z) = \frac{\sqrt{\frac{K_z - K_2}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}} - \sqrt{\frac{K_z - K_1}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}}}{1 + \sqrt{\frac{K_z - K_2}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}} \sqrt{\frac{K_z - K_1}{K_2 - (1 - K_x - K_z)}}} \quad (12)$$

amelyből K_z korrigált értéke grafikusán (de analitikusan is) meghatározható.^{26,28} Analitikus megoldásnál a többszörös gyökök közül azt kell választani, amelyre teljesül a $\max(K_f) \leq K_z \leq 1 - 2K_x$ feltétel.

A módszert alkalmazva a p-nitro-benzaldehid²⁶ és a p-klór-acetofenon²⁹ esetében is teljesen kielégítő korrelációt találtunk a síkrezgésekre kísérletileg, illetve elméleti számításból kapott átmeneti momentum irányok között. Példaként az előbbit mutatjuk be a 8. ábrán. Ha azonosítjuk a korrelációban szereplő pontokat a spektrumban észlelt sávokkal, kiderül, hogy valóban az erősebb sávok esnek az ideális helyre, a pontozott vonallal jelzett átló közelébe ($\pm 5^\circ$ -on belül), míg a messzebb eső pontok kivétel nélkül nagyon gyenge elnyelési sávokhoz tartoznak.



8. Ábra. A p-nitro-benzaldehid síkrezgéseinek mért (A) és számított (B) átmeneti momentum irányai közötti „javított” korreláció.²⁶

Az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nem ortogonális rendszerekben az IR-LD mérésekből nyert adatok teljes interpretálásához pótolhatatlan segítséget és kiegészítő információt nyújtanak az elméleti számítások. A kombinált módszer alkalmazásával lehetővé válik az IR-LD adatok megbízható alkalmazása sávasszignációs, vagy akár térszerkezeti kérdések eldöntésében. Megjegyzendő, hogy ez az „ideális” helyzet síkszimmetrikus molekulákra áll fenn, teljesen aszimmetrikus esetben több a bizonytalanság.

6. Kitekintés - újabb fejlemények

A rezgési átmeneti momentum irányok mérése és elméleti alapon történő predikciója tárgyában a közelmúltban néhány említésre méltó közlemény született. Cappelli *et al.*³⁰ az infravörös intenzitások és átmeneti momentum

irányok elméleti predikciója szempontjából fontosnak tartja a molekulát körülvevő dielektromos közeg hatását és annak figyelembevételét javasolja a folyadékkristályban, illetve a polimerfilmben orientált molekulák esetén is. (A korábbi munkákban mi is és tudomásom szerint mások is szabad molekulával számoltak.) Közleményünkben az ismert szolvatációs modellek közül a polarizálható kontinuum modell (PCM) ³¹ egy továbbfejlesztett változatának, az ún. integrál egyenlet formalizmus PCM-nek (azaz: IEFPCM) alkalmazását javasolják. Bizonyos amino-purinok példáján bemutatják, hogy az átmeneti momentum irányok számításakor a molekulát körülvevő környezet hatásának korrekt figyelembevételére van szükség, mert az akár 12°-os eltérés is okozhat a gázfázisra vonatkozó számításához képest.

Ennél is izgalmasabb fejlemény kísérleti vonalon Dong és Miller közleménye,³² amely izolált biomolekulák egységes

orientálásáról és polarizációs IR méréséről számol be. A molekulákat szuperfolyékony hélium nanocseppekben 0,37 K-re hűtve izolálják, majd erős egyenáramú elektromos erőterrel orientálják. Ezután hangolható polarizált IR lézert alkalmaznak az infravörös spektrum mérésére és a rezgési átmeneti momentum irányoknak a molekula permanens dipólmomentuma irányához viszonyított meghatározására. Az *ab initio* számítások eredményével való összehasonlítás dönt arról, hogy melyik szerkezeti modell egyezik a kísérleti adatokkal. Ily módon nyertek kísérleti bizonyítékot például arról, hogy az adenin molekulában az NH₂ csoport 20°-kal kihajlik a molekulaváz síkjából, vagyis, hogy az általánosan elfogadott nézettel szemben az adenin molekulának nem planáris a szerkezete. Az NH₂ szimmetrikus nyújtási rezgés átmeneti momentum irányára kísérletileg mért adat itt perdöntőnek bizonyult, mert az csak az MP2 *ab initio* számítással kapott átmeneti momentum irányokkal egyezett, míg a sík szerkezetet adó magas szintű DFT számítások hibás eredményre vezettek.

Hivatkozások

- Holly, S.; Sohár, P. *Infravörös spektroszkópia*, Műszaki Könyvkiadó: Budapest, **1968**.
- Thulstrup, E.W.; Eggers, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *1*, 690.
- Michl, J.; Thulstrup, E.W. *Spectroscopy with Polarized Light. Solute alignment by photoselection, in liquid crystals, polymers, and membranes*, VCH Publishers: New York, **1986**.
- Belhakem, M.; Jordanov, B. *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 309.
- Jordanov, B.; Nentchovska, R.; Schrader, B. *J. Mol. Structure* **1993**, *297*, 401-406 (és hivatkozásai).
- Susi, H. *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 1257-1260.
- Turrell, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press: London, **1972**.
- Herranz, J.; Delgado, J.M. *Spectrochim. Acta* **1975**, *31A*, 1255-1263; **1976**, *32A*, 821-829.
- Fateley, W.G.; Dollish, F.R.; McDevitt, N.T.; Bentley, F.F. *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley- Interscience: New York, **1972**.
- Steenstrup, F.R.; Christensen, K.; Svane, C.; Thulstrup, E.W. *J. Mol. Structure* **1997**, *408-409*, 139-148.
- Korte, E.H.; Lampen P. (*magánközlés*), **1988**.
- Keresztury, G. *Molekulakristályok infravörös spektroszkópiái vizsgálata polarizált fényvel*, Kandidátusi értekezés, MTA KKKI: Budapest, **1976**.
- Keresztury, G. *Kémiai Közlemények* **1976**, *46*, 447-453.
- Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1977**, *36*, 155-157.
- Keresztury, G.; Marzocchi, M.P. *Chem. Phys.* **1974**, *6*, 117-123.
- Keresztury, G.; Holly, S.; Marzocchi, M.P. *Spectrochim. Acta* **1977**, *33A*, 29-36.
- Andreotti, G.D.; Domiano, P.; Gasparri Fava, G; Nardelli, M; Sgarabotto, P. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 1005.
- Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1978**, *46*, 127-132.
- Marzocchi, M.P.; Angeloni, L.; Sbrana, G. *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 349-354.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037.
- Jurányi, F.; Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **1999**, *482-483*, 443-447.
- Kovács, A.; Keresztury, G.; Izvekov, V. *Chem. Phys.*, **2000**, *253*, 193-204.
- Keresztury, G.; Paizs, B. *J. Mol. Structure* **1999**, *410-411*, 331-337.
- Keresztury, G.; Billes, F.; Kubinyi, M.; Sundius T. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1371-1380.
- Keresztury, G.; Jordanov, B.; Sundius, T. *Proceedings of the 12th ICOFTS*, Paper no. Th65, pp. 531-532, Waseda University Enterprise Press: Tokyo, **1999**.
- Rogojerov, M.; Keresztury, G.; Jordanov, B. *J. Mol. Structure* **2003**, *661-662*, 227-234.
- Rogojerov, M.; Jordanov, B.; Keresztury, G. *J. Mol. Structure* **2000**, *550-551*, 455-465.
- Rogojerov, M.; Keresztury, G.; Jordanov, B. *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, *61*, 1661-1670.
- Keresztury, G.; Rogojerov, M. *Bulgarian Chem. Comm.* **2005**, *37*, 327-331.
- Capelli, C.; Corni, F.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 716-726.
- Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.
- Dong, F.; Miller, R.E. *Science* **2002**, *298*, 1227-1230.

The role of vibrational transition moment directions in IR spectroscopic structural research

The aim of this paper is to give an overview of the use of vibrational transition moment directions for more reliable interpretation of infrared absorption spectra and for extraction of structural information, mainly through the author's contribution to the field. Different examples of preparation of oriented single crystal layers and orientation of solute molecules in a nematic liquid crystal solution are presented. It is shown that in case of molecules with lower than C_{2v} symmetry (lacking orthogonal axes),

individual, non-orthogonal transition moment directions occur and their interpretation requires theoretical calculation (prediction) of these quantities. A recently proposed combined experimental and theoretical/computational approach for determination of orientation of the molecular long axis in the nematic solutions is discussed, that leads to better correlation between calculated and observed transition moment directions. Finally, a short outlook is given for the recent literature, referring to the most relevant theoretical and experimental advances.