Molekuláris mozgások vizsgálata hexakisz-(1-alkil-1*H*-tetrazol)-vas(II) és -cink(II) bórtetrafluorid kristályokban multinukleáris magspin-rács relaxáció alapján

Bokor Mónika

Doktori disszertáció





Témavezető: Vértes Attila tanszékvezető egyetemi tanár Eötvös Loránd Tudományegyetem Magkémiai Tanszék Tompa Kálmán tudományos tanácsadó Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet Fémkutatási Osztály

1999.

Tartalomjegyzék

1 Bevezetés	1
1.1 Célkitűzések, mintaválasztás	1
2 Spinátmenet Fe ^{II} -komplexekben szilárdfázisban	3
2.1 Ligandumtér elmélet	3
2.2 Spinátmeneti viselkedés	5
2.3 Kémiai és fizikai hatások	6
3 Vizsgált vegyületek — fizikai, kémiai tulajdonságok	7
3.1 [Fe(1,10-fenantrolin) ₂ (NCS) ₂]	7
3.2 [Fe(1- <i>n</i> -propil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	9
3.3 $[Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$	12
3.4 [Fe(1-etil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	13
3.5 $[Zn(1-etil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$	14
3.6 [Fe(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	14
3.7 [Zn(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	17
3.8 Összefoglalás	17
4 NMR — magspin-rács relaxációs idő és mérése	18
4.1 Elméleti alapok	18
4.2 Magspin-rács relaxáció	23
4.3 Relaxációs modellek	23
4.4 Méréstechnika	29
4.5 Minták	30
5 Eredmények	31
5.1 [Fe(1,10-fenantrolin) ₂ (NCS) ₂]	31
5.2 $[Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$	32
5.3 [Fe(1- <i>n</i> -propil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	35
5.4 [Zn(1-etil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	39
5.5 [Fe(1-etil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	41
5.6 [Zn(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	43
5.7 [Fe(1-metil-1 <i>H</i> -tetrazol) ₆](BF ₄) ₂	44
6 Következtetések	46
7 Köszönetnyilvánítás	47
8 Függelék	48
8.1 Vizsgált vegyületek kristálytani adatai	48
8.2 Spin-rács relaxáció párosítatlan elektronspin jelenlétében	50

1 Bevezetés

A hőmérsékleti spinátmenet jelensége során bizonyos átmenetifém-komplexek megváltoztatják mágneses és optikai tulajdonságaikat. A spinátmenetet külső nyomással és fénybesugárzással is elő lehet idézni. Különösen sok FeN₆ központú Fe^{II} koordinációs vegyület ismert, melynél az erősen paramágneses nagy spinű (high spin — HS, S = 2) állapot hűtés hatására diamágneses kis spinű (low spin — LS, S = 0) állapotba vált. A hőmérséklet emelése visszafordítja az átmenetet, ez gyakran hiszterézissel jár. Az oktaéderes környezetű Fe^{II} (3d⁶) komplexekben a két elektron átmenete a nemkötő 3d e_g szimmetriájú pályákról a t_{2g} szimmetriájú pályákra (spinátmenet) jelentősebb szerkezeti és elektronállapot változásokkal jár, mint a Fe^{III} vagy a Co^{II} (3d⁵) komplexekben.

Az átmenetifém-komplexek hőmérsékleti spinátmenete az egyik legintenzívebben kutatott terület a 3d elemek koordinációskémiájában. A spinátmenet vizsgálata a fém koordinációskémiát irányító alapelvekbe nyújt részletes betekintést. Főként a spinátmenet különféle megnyilvánulási formáinak: a komplex molekula mágneses, optikai és rezgési-eletronszerkezeti tulajdonságváltozásai kísérleti megközelíthetőségének nagy választéka nyújt komoly kapaszkodót e lenyűgöző elektronjelenség megértését célzó elméleti koncepciók számára.

1.1 Célkitűzések, mintaválasztás

A hőmérsékleti spinátmenetet mutató átmenetifém-komplexek vizsgálatára eddig kizárólag a molekulák dinamikus viselkedéséről részletes ismereteket nem nyújtó módszereket alkalmaztak. Az ebbe a vegyületcsaládba tartozó $[Fe_xZn_{1-x}(1-n-propil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ ($1 \ge x \ge 0$) egykristályokban a pozitrónium élettartam hőmérsékletfüggéséből^[1,2,3,4,5,6] következtettünk arra először, hogy a spinátmenet nem statikus környezetben megy végbe.

A molekuláris reorientációs mozgások, azaz a molekulák dinamikus viselkedése magspin-rács relaxációs idő spektroszkópiával jól vizsgálható. [M(1-R-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ kristályokban (M = Fe, Zn; R = metil, etil, *n*-propil) az alkilcsoport és az anion reorientációs mozgástípusait kívántuk meghatározni, és jellemezni a megjelenési hőmérséklettel, aktiválási energiával és korrelációs idővel. A hőmérsékleti spinátmenetet mutató M = Fe vegyületek esetében a spinátmenet folyamata és a molekulák dinamikus viselkedésének kapcsolatát kívántuk elemezni.

A vegyületválasztás indokai:

- három könnyen mérhető NMR-aktív nuklidot is tartalmaznak (¹H, ¹¹B, ¹⁹F; 2. táblázat), azaz három különböző környezetből nyerhetünk betekintést a molekuláris folyamatokba;
- a ligandumok homológ sorozatot alkotnak, így a molekuláris mozgások elemzésekor végigkövethető a bonyolultabb mozgásformák egymásra épülése az alkillánc hosszabbodásával;

- a mindegyik vegyületben megtalálható BF₄⁻ anion dinamikus viselkedése a ligandumok függvényében tanulmányozható;
- a Fe^{II} ill. Zn^{II} központi iont tartalmazó vegyületek izomorfak, így a spinátmenetet nem mutató Zn^{II}-komplexek vizsgálatával kapott molekuláris mozgásokra vonatkozó eredmények átvihetők a spinátmenetet mutató Fe^{II}-komplexekre, melyeknél a párosítatlan spinű elektronok jelenlétében ezek nem tanulmányozhatók kielégítő pontossággal;
- a különböző ligandumú vegyületek azonos szerveződésű rétegekbe rendeződnek a kristályokban. Az R = metil ill. etil esetben azonban két nem egyenértékű rácshelyzetben lévő molekula van, melyek közül csak az egyik végez spinátmenetet. Viselkedésüket az azonos szimmetriájú molekulákból felépülő R = *n*-propil vegyületek viselkedésével összehasonlítva összetettebb kép nyerhető a spinátmenet tulajdonságairól.

2 Spinátmenet Fe^{II}-komplexekben szilárdfázisban

Először 1931-ben, Fe^{III}-vegyületben figyeltek meg spinátmenetet.^[7] Az első példákat O_h szimmetriájú Fe^{II}-komplex hőmérsékletfüggő HS \leftrightarrow LS átmenetére 1964-ben írták le.^[8] Azóta sok példa vált ismertté,^[9,10] leggyakrabban oktaéderesen koordinált d⁴-d⁷ fémkomplexek formájában. Közöttük is kiemelt érdeklődés övezi az oktaéderesen koordinált Fe^{II}-vegyületek spinátmenetét. A LS alapállapotból a HS állapotba való átmenet entrópiakontrollált folyamat, ugyanis a Fe^{II} HS állapotának effektív rezgési-elektron állapotsűrűsége kb. 500-1000-szer nagyobb a LS állapoténál.^[10,11,12] A spinátmeneti molekulakristályokban a HS állapot hőmérsékleti betöltöttsége erősen eltérhet az elszigetelt molekulák egyszerű viselkedésétől a komplexek kooperatív kölcsönhatása miatt. A kooperativitás természete az irodalomban ellentmondásosan tárgyalt.^[10,11,12,13]

Szilárdfázisban sokféle spinátmeneti görbe fordul elő, amiket rendszerint a HS állapotú vasat tartalmazó molekulák $\gamma_{\rm HS}$ arányának hőmérsékletfüggésével adnak meg. Az átmenetet alakja szerint fokozatosnak vagy hirtelennek nevezik az átmeneti görbe meredekségétől függően, sőt hiszterézist és/vagy még lépcsőt is mutathat^[10,12]. A spinátmeneti görbék különböző típusai a szilárdfázisú spinátmeneti jelenség kooperatív természetének köszönhetőek. A spinüket változtató molekulák közti kölcsönhatás mechanizmusa még vita tárgya.

2.1 Ligandumtér elmélet

Oktaéderes ligandumtérben (ligand field — LF) a szabad Fe^{II} ion ²⁵⁺¹L pályái felhasadnak (1. ábra).

A nem kötő t_{2g} és a lazító e_g pályák \varDelta energiakülönbsége elsősorban a ligandumok által létrehozott elektromos tér erősségétől függ.

A központi vas d elektronjaira csak gyenge hatást kifejtő ligandumokkal körülvett Fe^{II}-komplexek (pl. a paramágneses [Fe(H₂O)₆]²⁺ komplex) alapállapota a szabad ion ⁵D alapállapotából származó HS ⁵T₂ állapot. Ahogy nő a ligandumtér erőssége, a szabad ion ¹I pályáira épülő LS ¹A₁ állapot energiája gyorsan csökken; következésképp egy Δ_{krit} kriti-



 Ábra A molekulapályák energiája oktaéderes komplexben (vázlatosan).

kus LF erősségtől kezdve a komplex alapállapotává válik. Ilyen, pl. a diagmágneses [Fe(CN)₆]⁴⁻ komplex.

A ligandumtér erőssége a fém-ligandum távolságtól is függ. Semleges ligandumokra $\Delta \approx \mu r^{6}$, μ a ligandum dipólusnyomatéka, r a fém-ligandum távolság. Az ${}^{5}T_{2}$ állapot a hat d-elektronból kettőt az e lazítópályán tartalmazó $t_{2g}^{4} e_{g}^{2}$ konfiguráción alapszik, a t_{2g}^{6} konfiguráció ${}^{1}A_{1}$ állapotánál pedig mind a hat d-elektron az általában nemkötő t_{2g} pályákon van. Az ${}^{5}T_{2}$ állapothoz tartozó potenciálminimum az ${}^{1}A_{1}$ állapoténál nagyobb fém-ligandum távolságnál található. A két potenciálminimum relatív energiabeli eltolódása függ az adott ligandum tulajdonságaitól. Az alkalmas ligandummal rendelkező komplexeknél a két állapot nullponti energiakülönbsége a hőmérsékleti energia tartományába eshet. Ekkor alacsony hőmérsékleten alapállapotként csak az ${}^{1}A_{1}$ állapot van betöltve. Magasabb hőmérsékletken az ${}^{5}T_{2}$ állapot 15-szörösen degenerált és nagyobb a rezgési állapotsűrűsége. A két potenciál metszéspontja sosem felel meg az alapállapot egyensúlyi konfigurációjának, vagyis egyensúlyi távolságú és Δ_{krit} körüli LF erősségű Fe^{II}-komplex nem létezik alapállapotban. Így a spinátmeneti vegyületeknél mindig $\Delta^{IIS} < \Delta_{krit} < \Delta^{I:S}$, mert Δ függ r-től és az egyensúlyi távolságok $\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{1S}$ különbsége nagy.

A Fe^{II} spinátmeneti vegyületek általában hatszoros nitrogénkoordinációjúak. r_{LS} jellemzően 0.196-0.200 nm közé, r_{HS} pedig 0.216-0.220 nm közé esik és jellegzetesen hosszabb kb. 0.016–0.022 nm-rel r_{HS} -nél.^[14]

 $\Delta E_{\rm HI}$ -nek egy spinátmeneti komplexre hőmérsékleti energia nagyságrendűnek kell lenni. E feltétel alapján kijelölhető az a $\Delta^{\rm LS}$ és $\Delta^{\rm HS}$ tartomány, ahol HS, LS és spinátmeneti komplexek

$\Delta^{\rm HS}$ < 11 000 cm ⁻¹	HS komplex
$\Delta^{\rm HS} \approx 11500 - 12500 {\rm cm}^{-1}$	Spinátman ti komplav
$\Delta^{\text{LS}} \approx 19000 - 21000 \text{cm}^{-1} \int$	opinatmener komplex
$\Delta^{LS} > 21500 \text{ cm}^{-1}$	LS komplex

várhatók (1. táblázat). Az a tartomány, ahol 1. Táblázat Jellemző Δ energiatartományok.^[12] spinátmeneti komplexeket várhatunk, nagyon szűk. Kis változás a ligandumban vagy még a második koordinációs héjban is nagyon más hőmérsékletre tolhatja el a spinátmenetet, vagy akár teljesen el is nyomhatja. Az a gyakori érvelés, hogy a spinátmeneti komplexekben a \overline{P} átlagos spinpárosítási energia és Δ különbségének a hőmérsékleti energia nagyságrendjébe kell esni nem veszi számításba a spinátmenettel járó kötéstávolság-változást. Mindkét mennyiség *r*-függő ugyan, de amíg a LS \rightarrow HS átmenet közben az LF erőssége kb. 1.74-ére csökken, addig \overline{P} csak az elektronok közötti taszítás csökkenésével (az elektronok valamennyire delokalizálódnak a ligandumokon) azonos rendben változik.

2.2 Spinátmeneti viselkedés

Szilárdfázisban a $\gamma_{\text{HS}}(T)$ spinátmeneti görbe alakja a hosszú távú kooperatív kölcsönhatásoktól is függ (2. ábra). A szilárdfázisú spinátmenet $\gamma_{\text{HS}}(T)$ görbealakok szerinti felosztása:

- a) Fokozatos, széles hőmérséklettartományt (akár néhány száz kelvint) átfogó spinátmenetek.
- b) Meredek vagy hirtelen, az egyik állapotból a másikba mindössze néhány, ≤ 10 kelvin alatt átváltó spinátmenetek.
- c) Hiszterézist mutató spinátmenetek.
- d) Két felismerhető *lépcső*t (fokozatos vagy meredek), és egy lépcsőt vagy egy platót mutató spinátmenetek.

Gyakran különbséget tesznek folytonos és szakadásos spinátmenet között. Az előbbi felosztást tekintve az a), b) és d) típus is folytonos és csak a c) típus szakadásos. Sok esetben, inkább a folytonos, mint a szakadásos átmeneteknél, HS maradvány figyelhető meg alacsony hőmérsékleten: $\gamma_{\rm HS}(T)$ platót ér el (2.e



2. Ábra Az a)-e) spinátmenet típusok sematikus ábrázolása. $\gamma_{\text{HS}}(T)$: nagy spin állapotban lévő komplex molekulák aránya; $\gamma_{\text{HS}}(T_c) = 0.5$.

ábra). A rácshibákat tartják felelősnek ezért a viselkedésért.

A szilárdfázisú folytonos spinátmenethez általában nem társul kristálytani változás: a rács T_{c} (γ_{HS} = 0.5) felett és alatt ugyanabba a tércsoportba tartozik. A szakadásos spinátmenet általában kristálytani változással jár.^[15] Everett elméleti tételei szerint a szakadásos fázisátalakulások mechanizmusában fontos szerepet játszik a túlnyomóan hasonló spinű molekulák közti doménképződés.^[16]

A HS és a LS állapotban eltérő fém-ligandum távolság nemcsak a spinátmeneti molekula alakváltozásához vezet, hanem rácstorzulásokat is okoz, amik a szerkezet kristálytani változásait vonják maguk után. A HS állapot betöltöttségének növekedése az emelkedő hőmérséklettel inkább az oka, mint a következménye a rácstorzulásnak.

2.3 Kémiai és fizikai hatások

A ligandumszférában történő kémiai változások hatása a $\gamma_{\text{HS}}(T)$ -görbe hőmérsékleti eltolódásától (az átmenet meredeksége is módosulhat) a spinátmenet teljes elnyomásáig terjed. Szilárdfázisban kooperatív kölcsönhatások érvényesülnek, ami igen nehézzé teszi, hogy a tér- és az elektronszerkezeti hatásokat kombinálva a *ligandumok* megfelelő megválasztásával a ligandumtér erőssége kívánság szerint változtatható legyen.

*Fémhígítás*sal előállított [Fe_xM_{1-x}L_n] (M = Zn, Co, Mn; L = ligandum) keverék kristályokban a spinátmeneti görbe fokozatosabbá válik és T_c kisebb lesz, vagyis a csökkenő vastartalom a HS állapotot stabilizálja. A spinátmenet elsődleges, entrópia kontrollált és molekulán belüli jelenség: nem követeli meg a szomszédos vaskomplexek közti kölcsönhatást. Még nagyon felhígított (x = 0.0009) rendszerekben is megtalálható. A fémhígítás nyilvánvaló hatása megmutatja, hogy a szilárdfázisú spinátmenetnél kooperatív kölcsönhatásoknak kell közreműködni. Ezek tisztán mechanikus természetűek és a komplexek térfogatváltozása a kulcsfaktor. Kationos spinátmeneti komplexek és a fémközponttól távoli rácspontokban lévő *nem koordinált anion*ok ionrácsában az anion, valamint a spinátmeneti vegyületek bizonyos oldószerekből való kikristályosodásakor a rácsba a ligandumszférán kívül beágyazódó nem koordinált *oldószer-molekulák* erős hatással lehetnek a spinátmeneti viselkedésre.

Növekvő külső *nyomás* hatására a LS állapot lesz a kedvezményezett, mert a HS állapotban a molekulák nagyobbak, vagyis nagyobb nyomáson a spinátmenet magasabb hőmérsékleten fog végbe menni. A kristályban lévő komplexek közti rugalmas kölcsönhatás okozta kooperatív hatásokat nagyon leegyszerűsített módon úgy lehet elképzelni, mint az egyes komplexekre ható belső nyomás következményét. A HS állapotnál határozottan kisebb térfogatú LS állapotot a külső és belső nyomás is stabilizálja.^[17,18] Ez az alapvető oka a tiszta spinátmeneti komplexekben gyakran megfigyelt öngyorsító relaxációs görbéknek. Ha az ún. kölcsönhatási állandó nagyobb egy kritikus értéknél, a rugalmas kölcsönhatások a spinátmenetnél hiszterézishez is vezetnek, minden kísérő kristálytani fázisátalakulás nélkül.^[19]

A spinátmeneti viselkedést erősen befolyásolja a különböző *preparatív eljárások*ból származó kristályos anyag tisztasága.

Az ${}^{5}T_{2g}$ HS állapot anizotrop Jahn-Teller kölcsönhatása általában elhanyagolhatóan gyenge. A T_{2g} triplet már alig néhány Fe-komplexet tartalmazó keverék kristályban is teljesen felhasadt^[20]. A felhasadás γ_{HS} függvényében alig változik a tiszta Fe-vegyületben. Eszerint a spinátmenet közben a komplex bármilyen torzulása független a Fe-koncentrációtól és γ_{HS} -től, és a kooperatív Jahn-Teller-effektus miatti járulékos torzulásoknak kicsinek kell lenni.

3 Vizsgált vegyületek — fizikai, kémiai tulajdonságok

Ebben a fejezetben az általunk vizsgált vegyületek irodalomból ismert, kutatásaink szempontjából fontos tulajdonságait foglaljuk össze. A vegyületek közös jellemzője, hogy a ligandumok nitrogénatomjai által oktaéderesen koordinált Zn^{II} ill. Fe^{II} központi iont tartalmaznak és az utóbbi hőmérsékleti spinátmenetre képes. Részletesebben a spin-rács relaxációs idő mérések értelmezéséhez segítséget nyújtó ismereteket (kristálytani szerkezet, mágneses tulajdonságok) adjuk meg. Ezek nem tájékoztatnak a molekuláris mozgásokról ellentétben az általunk mért magspin-rács relaxációs idő adatokkal.

A $[Fe(1,10\text{-fenantrolin})_2(NCS)_2]$ azért került a vizsgált vegyületek sorába, mert csak egyféle NMRaktív magot (¹H) tartalmaz, tehát nincs lehetőség keresztrelaxációra (4.3.1 fejezet) és nem tartalmaz mozgékony molekulacsoportokat, így a HS állapotú Fe^{II} központi ionhoz kapcsolódó relaxációs hatások önmagukban tanulmányozhatóak.

3.1 [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]

A [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂] (Fe-fen) szokatlan mágneses viselkedését a Fe^{II} mágneses nyomatékának hűtés hatására bekövetkező hirtelen változása alapján fedezték fel és a Fe^{II} spinátmenetével magyarázták.^[21] A spinátmenet létére vonatkozó ellentmondásos eredmények^[22] tisztázásához mágneses szuszceptibilitás, Mößbauer-effektus, és ¹H NMR méréseket végeztek a Központi Fizikai Kutatóintézetben^[23]. Az eredmények a spinátmenetet igazolták.

A spinátmenetet nem csak a hőmérséklet változtatásával, hanem külső nyomással^[24,25], a nyomás és a hőmérséklet egyidejű változtatásával^[25,26], és fénybesugárzással^[27] (a jelenséget "fényindukált gerjesztett spinállapot csapdázódásnak" — light induced excited spin-state trapping —LIESST nevezik) is elő lehet idézni.

A Fe-fen komplexet behatóan tanulmányozták: mágneses szuszceptibilitás^[22,23,28,29,30], rezgési és elektronspektroszkópiás^[22,30,31,32], Mößbauer^[29,30,32] és kalorimetriás^[29,33,34], röntgendiffrakció^[29,43], röntgenabszorpció-spektroszkópiás^[35], és NMR spektroszkópiás^[23,36] mérések is készültek rajta. Vizsgálták még a mágneses tér hatását az átmenet hőmérsékletére^[37], a fémhígítás hatását^[38,39] az átmenet jellemzőire. A mágneses nyomaték hőmérsékletfüggése alapján a kooperativitás jelenségét is elemezték.^[40]

A fémhígítás (Fe_xM_{1-x} -fen, x = 0.001-1, M = Mn, Co, Ni, Zn) hatását a spinátmenetre (2.3 fejezet) a "doménmodell" keretein belül vizsgálták. Eszerint a spinátmenet az elektron- és a rezgési állapot kölcsönhatásán keresztül megy végbe; az elektronállapot átalakulása egyidejűleg történik a molekulák egy csoportján belül (kooperatív domén).^[34,38] A hőkapacitás mérések^[34] alapján a hirtelen spinátmenetért ~95 molekula méretű doménen belüli "erős" kölcsönhatás felelős.

Rao és mtsai ¹H NMR spektroszkópiával (spin-rács relaxációs idő (T_1), spektrum analízis) vizsgálták a Fe-fen spinátmenetét.^[36] A $T_1(T^{-1})$ adatok a spinátmenet hőmérséklete (méréseik szerint $T_c = 185$ K) alatt 1.64·10³ K meredekségű, ~12.15 ms metszési pontú egyenesre illeszkednek; T_c fölött T_1 hőmérséklettől függetlenül 2.7 ms (21. ábra). Összehasonlításként az azonos szerkezetű diamágneses Zn-fen komplex spektrumát is vizsgálták.

 T_1 hőmérsékletfüggését Lowe és Tse^[41], paramágneses ionokat tartalmazó diamágneses rendszert leíró modelljével lehet jellemezni.¹

3.1.1 Térszerkezet

Minden Fe^{II} iont hat, a két cisz-helyzetű NCS⁻ csoporthoz és a két 1,10-fenantrolin ligandumhoz tartozó nitrogénatom vesz körül. A molekula így királis és az elemi cella² két jobbkezes és két balkezes enantiomerből áll.^[35,42,43]

HS állapotban a fenantrolin ligandumok közel planárisak (3. ábra). A [Fe–N₆] oktaéder erősen torzult.³ A komplex molekulák a kristályrácsban az *a–b* síkkal párhuzamos rétegekbe rendeződnek, melyekben a központi Fe^{II} helyzetével meghatározott szomszédos egységek felváltva vannak a *b* irány mentén x = 0 és $x = \frac{1}{2}$ helyzetekben. A kristályt van der Waals-kölcsönhatás tartja össze. *LS állapotban* a spinátmenettel kapcsolatos leg-



 Ábra A [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]. Molekulaszerkezet 293 K-en.^[43] (H: fehér, C: szürke, N: kék, Fe: narancs, S: sárga)

szembetűnőbb molekulán belüli változások a [Fe–N₆]-mag geometriáját érintik.³ A HS állapotú Fe– N kötéstávolság-különbségek jelentősen lecsökkenek LS állapotban. A spinváltozás hatására a N– Fe–N kötésszögek 90°-hoz közelítenek. A komplexek általános konformációja közel változatlan marad hűtés közben. A molekulák közti távolságok kisebbek, mint a van der Waals kapcsolatok, valamint az ezekben érintett molekulák közti Fe[…]Fe távolságok is rövidebbek. Molekulák közti C[…]C kapcsolatból kevesebb van HS állapotban, mint LS állapotban és egyedül a S[…]C kapcsolatok maradnak meg az egymást követő rétegek között, a *c* tengely irányában. A molekulák közti kapcsolatok

¹ Ld. 4.3.2 és 5.1 fejezet

² Ld. 8.1 fejezet

³ Ld. 8.1 fejezet

változását a rácsparaméterek hőmérsékleti csökkenése és a spintámenetbeli fém-ligandum kötések erősödése egyaránt okozza. A Fe^{...}Fe távolságok csökkenése csak a hőmérsékleti összehúzódásból származik, a szomszédos molekulák ligandumai közti C^{...}C és S^{...}C kapcsolatok rövidülése pedig a fém-ligandum kötések erősödésének következménye.

3.1.2 Mágneses tulajdonságok

A Fe-fen komplex meredek spinátmenettel rendelkezik: a mágneses szuszceptibilitás mérések^[43] szerint az esetleges hiszterézis kes-

kenyebb 1 K-nél.⁴ A $\chi_m T$ szorzat lassan csökken a 292 K-es 3.41 cm³·mol⁻¹·K-ről (μ_{eff} = 5.22 μ_B) a 178 K-es 2.83 cm³·mol⁻¹·K-re (μ_{eff} = 4.75 μ_B), aztán $T_c \approx 176.5$ K körül hirtelen leesik a 173 K-es 1.04 cm³·mol⁻¹·K-re (μ_{eff} = 2.88 μ_B), és 110 K környéken éri el a 0.58 cm³·mol⁻¹·K-es (μ_{eff} = 2.16 μ_B) alsó határt. Ez az utolsó érték arra utal, hogy az át-



 Ábra [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]. Polikristályos mintán mért χ_mT hőmérsékletfüggésc.^[43]

menet még nem fejeződött be, a molekulák még kb. 17%-a HS állapotú itt.

3.2 [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂

A [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ (Fe-ptz) hőmérsékleti spinátmenetét először mágneses szuszceptibilitás mérésekkel vizsgálták.^[28,44] A spinátmenethez kristálytani elsőrendű fázisátalakulás társul, ami kb. 7 K-es hiszterézist ($T_c^{\uparrow} = 135 \text{ K}$, $T_c^{\downarrow} = 128 \text{ K}$) és a Fe–N kötéshosszakban $\Delta r_{\text{HL}} \approx$ 0.018 nm-es változást okoz. A LS állapotú kristályok sötét bíborak, HS állapotban pedig színtelenek.

A Fe-ptz különlegesen magas kristályszimmetriájú⁵, így Brillouin spektroszkópiával megmérhető az összes rugalmas állandó.^[45] *Fémhígítás*i vizsgálat⁶ segítségével a spinátmenet kooperativitása jól tanulmányozható.^[46] Az M-ptz (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, és Zn) komplexek izomorfak.^[44,47] A Cu-ptz

⁴ Ld. 2.2 fejezet

⁵ Ld. 8.1 fejezet

⁶ Ld. 2.3 fejezet

pormintáján 300 K-en mért EPR-spektrum dinamikus viselkedést jelez. 77 K-en a CuN₆ oktaéder tetragonálisan megnyúlik és $g_{\parallel} > g_{\perp}$ lesz.^[48] Az egykristály mintákon 300 K-en izotrop (Cu hiperfinom mintázata nem látszik), 77 K-en anizotrop (jól felbontású hiperfinom mintázat) spektrumok láthatók. A vonalak szögfüggése három Cu-helyzetet



6. Ábra Fe(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂. Hexagonális rácsparaméterek hőmérsékletfüggése. T < 130 K: álhexagonális rácsparaméterek.^[49]

mutat. A spektrumok izotrop (300 K) és anizotrop (77 K) volta dinamikus \rightarrow statikus Jahn-Teller (JT) torzulással magyarázható.⁷ Alacsony hőmérsékleten k_BT kisebb a JT-völgyek közti energiagátnál és a rendszer befagy az egyik JT-völgybe. 77 K-en a statikus JT-torzulás miatt a szimmetria oktaéderesről tetraéderesre csökken. A Zn_{0.99}Cu_{0.01}-ptz alacsony hőmérsékleten tengelyszimmetrikusan tetragonálisan megnyúlik. Az egykristály spektrumok irányfüggése megegyezik a Cu-ptz-éval és így a JT-viselkedés is. 77 K alatt nem változnak jelentősen a *g*-értékek. A Cu-ptz-ben nem fontos a rugalmas kölcsönhatás, hiszen *g* hőmérsékletfüggése hasonló a tiszta és a hígított mintában is. Az ok a ligandumok nagy mérete le-

het.

A Fe_xZn_{1-x}-ptz (x = 0.0, 0.1, 0.4, 0.6, 1.0) pozitron élettartam spektrumok hőmérsékletfüggése érdekes rendellenességet mutatnak (5. ábra), ami nem magyarázható egyszerűen a spinátmenettel vagy a járulékos szerkezeti fázisátalakulással.^[1] Ha a hőmérséklet 120-130



 Ábra [Fe_xZn_{1-x}(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂. orto-pozitrónium élettartam hőmérsékletfüggése.^[1,2]

⁷ Ld. 2.3 fejezet

K-ről 170 K-re nő, az *orto*-pozitrónium (*o*-Ps) élettartam fokozatosan ~50%-kal lesz nagyobb, a spinátmenet kiváltotta meredek csökkenéssel versengve. Az *o*-Ps élettartam fokozatos növekedése még a spinátmenetre képtelen tiszta Zn-ptz-ben is jelen van. Az x > 0.1 vegyületeknél az *o*-Ps élettartam T_c alatti növekedése a spinátmenet következménye.

3.2.1 Térszerkezet

A 15-300 K-en végzett porröntgen mérések szerint a 130 K körüli HS → LS átmenethez a rácsál-

landók nagyon éles csökkenését okozó, elmozdulással járó szerkezeti fázisátalakulás társul (6. ábra).^[49,50,51] A fázisátalakulás nem alapvető a spinátmenet szempontjából, mert gyors hűtéssel elnyomható, a spinátmenet viszont ekkor is végbemegy.⁸ A nagy Zn-tartalmú ($x \ge 0.55$) Fe_xZn_{1-x}-ptz keverék kristályokban nincs szerkezeti fázisátalakulás.^[52] A spinátmeneti mechanizmust a nagy HS és a kis LS állapotú molekulák rugalmas kölcsönhatása válthatja ki, mert a Zn^{II}



7. Ábra Fe(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂. Molekulaszerkezet 297 K-en.^[50] (C: szürke, N: kék, Fe: narancs, F: barna, B: zöld)

ionsugara (0.074 nm) sokkal közelebb van a HS állapotú Fe^{II}-éhez (0.076 nm), mint a LS állapotúéhoz (0.058 nm).

Az egykristály röntgendiffrakciós mérések^[50] szerint minden komplex kation egyenértékű а rácstranszlációra nézve.⁹ Szobahőmérsékleten a BF_{4} csoportok két különböző irányban (egyik F-B kötés fel vagy le) állnak be a háromfogású szimmetriatengely mentén (7. ábra). A szimmetriatengely 195 K-en is megvan. 250 és 195 K-en



8. Ábra [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. χ_mT-ből számított μ_{eff} (hűtés: piros, fűtés: kék) és γ_{HS} (fekete) hőmérsékletfüggése.^[44,52,53,54]

⁸ Ld. 2.3 fejezet

⁹ Ld. 8.1 fejezet

a BF_4^- csoportok már csak egy irányban állnak. A kationok majdnem tökéletes oktaéderes FeN_6 magú, középponti szimmetriájú komplexek. Az anionok és kationok elektromosan semleges, háromszöges szimmetriájú rétegekbe rendeződnek. Csak gyenge van der Waals-erők tartják össze a kristályt, a rétegeken belül a jellemző kation-anion távolság 0.6 nm, a rétegek között pedig 1.1 nm; a kristály hasadási síkja párhuzamos a rétegekkel.

3.2.2 Mágneses tulajdonságok

Az optikai elnyelési spektrumokból és a mágneses szuszceptibilitás mérésekből meghatározott $\gamma_{\rm HS}(T)$ görbék (8. ábra) jól egyeznek.^[44,52,53,54] A kísérleti $\chi_{\rm mol}(T)$ adatokból $\gamma_{\rm HS}(T)$ a $\chi_{\rm mol}(T) = \gamma_{\rm HS}(T)\chi_{\rm HS}(T) + (1 - \gamma_{\rm HS}(T))\chi_{\rm LS}(T)$ összefüggéssel számítható. $\chi_{\rm LS} = 184 \cdot 10^{-6}$ cm³ mol⁻¹ hőmérséklettől függetlenül a T < 50 K-es adatokból, $\chi_{\rm HS}(T)$ a Curie-törvényt követi (C = 3.68 cm³ K mol⁻¹). $\chi_{\rm dia} = -533 \cdot 10^{-6}$ cm³ mol⁻¹ a Zn-ptz diamágneses értéke.¹⁰

3.3 [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

A $[Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ -ot (Zn-ptz) behatóbban csak kristálytanilag vizsgálták a Fe-ptz kapcsán.^[55,56]

3.3.1 Térszerkezet

A molekulaszerkezet a 9. ábrán látható. A rácsparaméterek hőmérsékletfüggésében nincs rendellenesség 130 K környékén (10. ábra). A romboéderes

szimmetria megmarad.¹¹ Az *a*-tengely kis dombot mutat 150 K körül, a *c*-tengelynek pedig nagy hőmérsékleti rövidülése van.^[56] Az eredmények hasonlóak a Fe-ptz spinátmeneti hőmérséklet (*T*_c) fölötti viselkedéséhez (6. ábra).^[49]



 Ábra Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF4)₂. Molekulaszerkezet 190 K-en.^[56] (C: szürke, N: kék, Zn: bíbor, F: barna, B: zöld)



¹¹ Ld. 8.1 fejezet

10. Ábra Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)6](BF4)2. Rácsparaméterek hőmérsékletfüggése. [56]

¹⁰ Vö. 5.3.3 fejezet

A kristály felépítése megegyezik a romboéderes Fe-ptz szerkezettel.¹² Nincs jelentős különbség a 120 és 190 K-es kristályszerkezet között. Az *ab*-síkban a bóratom és a Zn^{II} távolsága 0.628 nm, a szomszédos rétegek között pedig 1.046 nm 190 K-en. Ehhez képest 110 K-en a *c*-tengely mentén 0.022 nm-rel kisebb a Zn–B távolság. A N–Zn–N kötésszögek a Zn^{II} körüli csekély torzulást jelentő 0.36°-kal változnak 190 és 110 K között.¹¹ A Zn–B távolság különbségét valószínűleg a *c*-tengely menti nagy hőmérsékleti összehúzódás okozza. A fluoratomok izotrop elmozdulási paraméterei 190 K-en jóval nagyobbak, mint 110 K-en, de a fluoratomok hőmérsékleti mozgásának változása nem befolyásolja a Zn^{II} környezetét, hasonlóan a Fe-ptz-nál tapasztaltakhoz.

A 2γ pozitron annihilációs sugárzás két dimenziós szögkorrelációjának (2D-ACAR) mérése^[57] megmutatta, hogy az *o*-Ps élettartamának rendellenes hőmérsékletfüggését, a Ps körüli helyi torzulást a Ps-ot is magában foglaló kölcsönhatás okozza. Ha 120-ról 170 K-re melegítik, a Zn-ptz rácsának helyi "lágyulása" tovább folytatódik és a Ps nagyobb helyet csinálva magának távolabb tolja a BF₄⁻-et a központi iontól. A propillánc mozgása is valószínűleg hozzájárul a lágyuláshoz.¹³

3.4 [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂

A [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ (Fe-etz) spinátmeneti rendszerben két, spinátmeneti tulajdonságaiban gyökeresen eltérő, nem egyenértékű rácshelyzet van. A komplexek kétharmada elég meredek spinátmenetet mutat ($T_c = 105$ K); a molekulák egyharmada pedig még 10 K-en is HS állapotban marad. Nem találtak elsőrendű kristálytani fázisátalakulásra bizonyítékot.^[18,44]

A HS és LS állapotú molekulák nagy térfogatkülönbsége miatt a spinátmenet közben belső nyomás vagy rugalmas feszültség alakul ki. A Fe-etz kifejezetten réteges szerkezete valószínűleg nagyon érzékenyen válaszol a nyíróerőkre.

3.4.1 Térszerkezet

A Fe-etz triklin rendszerben¹⁴ kristályosodik.^[18] Két komplex az elemi cella közepében lévő általános helyzetben van (11. ábra). Inverziós központ kapcsolja őket össze és így szimmetriailag egyenértékűek. A cellasarkokban lévő komplexeknek inverziós központja van és az



11. Ábra [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ Az A (balra) és B (jobbra) helyzetű komplex szerkezete és relatív elhelyezkedése 298 Ken.^[18] (C: szürke, N: kék, Fe: narancs, F: barna, B: zöld)

¹² Ld. 3.2 fejezet

¹³ Vö. 5.2 fejezet

¹⁴ Ld. 8.1 fejezet

elemi cella harmadik komplexét adják. A két nem egyenértékű rácshelyzet, *A* (inverziós központ nélkül) és *B* (inverziós központtal), aránya 2:1.

A komplexek a (0 1 –1) rácssíkkal párhuzamos elektromosan semleges rétegekbe rendeződnek. Ezekkel a rétegek egyben hasadási síkok is. Álháromszöges szimmetriatengely van a rétegekre merőlegesen. 298 K-en az anionok erősen rendezetlenek. Az oktaéderes környezet majdnem tökéletes az A és B helyzetben.¹⁴

3.4.2 Mágneses tulajdonságok Mért szuszceptibilitásból számoltak effektív mágneses nyomatékot.^[18] A 295 K-en mért 5.6 $\mu_{\rm B}$ -os nyomaték jelentősen nagyobb. mint a 4.9 $\mu_{\rm B}$ -os csakspin-nyomaték a közel tökéletesen oktamolekulák éderes pályanyomaték hozzájárulása miatt. A nyomaték 3.45 $\mu_{\rm B}$ -ra esik 60 K-en, ahogy az várható, mert csak a komplexek



12. Ábra [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ Mágneses szuszceptibilitásból számított spinátmeneti görbe hőmérsékletfüggése.^[18] A, B: nem egyenértékű rácshelyzetek, csak az A helyzetben lévő molekulák végeznek spinátmenetet.

²/₃-a mutat spinátmenetet. A spinátmeneti görbe elég meredek (12. ábra), de nincs hiszterézise.¹⁵

3.5 [Zn(1-etil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

A [Zn(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂-ról (Zn-etz) nem ismeretesek önálló irodalmi eredmények.

3.6 [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂

A [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂-ban (Fe-mtz) a két nem egyenértékű komplex közül csak az egyik mutat spinátmenetet. A szobahőmérsékletű ⁵⁷Fe Mößbauer spektrumok a HS állapotú Fe^{II}-ra jellemző dublettet mutatnak.^[58,59,60] Hűtés közben 160 K-en ez a dublett kezd felhasadni két dublettre, jelezve, hogy két különböző, a kristályszerkezet két nem egyenértékű Fe helyzetéhez köthető HS állapotú Fe^{II} helyzet van. További hűtés hatására az A helyzetben lévő komplex teljes spinátmenetet csinál, a *B* helyzetű komplex még 5 K-en is HS állapotban van. Az A helyzetben lévő komplex enyhébb hőmérsékleti rezgőmozgást végez és közelebb vannak hozzá a szomszédos anionok. Így a környezetétől nagyobb nyomást érez, mint a *B* komplex, és hajlamosabb csökkenteni a térfogatát

¹⁵ Ld. 2.2 fejezet

LS állapotba való átmenettel. A rezgési amplitúdók a komplex belső nyomását mérik és azt, hogy

másnak HS \rightarrow LS átmenettel. Továbbra is kérdés, mitől van a különbség a két HS helyzet között. Az egyetlen szerkezeti vonás, ami hűtés közben jelentékeny mértékben változik, az a kétféle Fe^{II} különböző irányú hőmérsékleti rezgési amplitúdóit jellemző ellipszoid irányítottsága. Szobahőmérsékleten a leghosszabb tengely a Zn_A- és Zn_Bhez hasonlóan a szerkezeti rétegre alapvetően merőleges irányú.^[61] A két nem egyenértékű helyzet-

milyen valószínűséggel fog engedni ennek a nyo-



13. Ábra [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Az A (balra) és B (jobbra) helyzetű komplex szerkezete és relatív elhelyezkedése 157 K-en.^[50] (C: szürke, N: kék, Fe: narancs, F: barna, B: zöld)

ben az ellipszoidok relatív irányítottsága kétfogású álszimmetriát követ. A Zn-mtz-ben a helyzet nem változik 100 K-re való hűtéssel. A Fe-mtz-ben viszont a Fe^{II} hőmérsékleti ellipszoidok leghosszabb főtengelye kb. 60°-os szöget zár be a rétegek normálisával 157 K-en megtartva a álszimmetriát a kétféle Fe^{II} között. 113 K-en a szögek különbözőek a két helyzetben: 60° (Fe_A) és 40° (Fe_B).

3.6.1 Térszerkezet

A Fe-mtz kristályában két nem egyenértékű Fe-helyzet van az A: 0,0,0 és $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, és $B: \frac{1}{2},0,0$ és $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ inverziós központokban. Minden komplexben három nem egyenértékű ligandum van. Az anionok két különböző általános helyzetben vannak. A kation komplexek és az anionok a *bc* síkkal párhuzamos rétegbe rendeződik. A rétegeken belül a kation és anion közpon-



14. Ábra Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Rácsparaméterek hőmérsékletfüggése.^[51] Tele kör: hűtés, üres kör: fűtés.

tok mintázata csak kissé tér el a háromszöges szimmetriától. A rétegek periódusa kettő, minden második réteg a **b** irány mentén 180°-kal elforgatott. A két nem egyenértékű komplex atomhelyzeteit a ι -tengellyel párhuzamos, a $0, \frac{1}{4}, 0$ ponton átmenő álkétfogású csavartengely kapcsolja össze.^[50,51] A rácsparaméterek lineárisan változnak 110 K-ig (14. ábra). Nincs utalás fázisátalakulásra. A ι rácsparaméter (ami már szobahőmérsékleten nagyobb, mint $\sqrt{3b}$) nő, a *b* rácsparaméter csökken hűtés közben.

A N–Fe–N kötésszögek nagyon közel vannak az oktéderes szimmetriához. A három nem egyenértékű nitrogénatomra a Fe–N kötéstávolságok a *B* komplexben majdnem egyenlők. Az *A* komplex oktaédere ortorombosan torzult közel tetragonális szimmetriával. A Fe–N kötéshosszak hűtés közben másképp változnak a két komplexben. A 3-as ligandum kötéshossza nő és csak 157 K alatt csökken, bár mindkét komplexben hasonlóan. A 2-es ligandumnál az *A* komplexben a hőmérsékletfüggés sokkal meredekebb, mint a *B* komplexben, így megváltozik a Fe-környezet torzulása. A *B* komplexnél a hűtés tengelyszimmetrikus megnyúlást okoz az egyik Fe–N kötés mentén. Az egyes komplexekben a szomszédos atomok anizotrop elmozdulási paraméterei (anisotropic displacement parameter — ADP) között viszonylag kis különbség van, míg a két komplex között az eltérés ennél tízszer nagyobb. A *B* komplex tizenkét anion vesz körül: hat ugyanabban a rétegben és háromhárom az alatta és felette lévőben. Szobahőmérsékleten távolságuk kb. 0.6 nm rétegen belül Fe_A-ra is és Fe_B-re is, de a szomszédos rétegek között Fe_A-nál 0.87 és 0.93 nm, Fe_B-nél 0.95 és 1.0 nm között változik. A helyzet lényegében nem változik 113 K-re való hűtésnél.

Nagyon hasonló a helyzet a Zn-mtz-nál és a Cu-mtz-nál is.^[61] Izomorfak a Fe-mtz-lal és minden jelentős szerkezeti jellemzőjük közös, különösen a két nem egyenértékű komplex molekula a figye-

lemre méltóan különböző Cu^{II}-vel А ADP-vel. adalékolt Zn-mtz-on végzett EPR mérések^[61,62] két spektrum szuperpozícióját mutatják szobahőmérsékleten, amik két CuN6 helyzethez tartoznak: dinamikus és tengelyesen torzult statikus Jahn-Teller (JT) állapot.¹⁶ A dinamikus JT állaoktaéderesebb pot az Zn/Cu komplexszel függ össze, ennek több helye van



15. Ábra [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ Mágneses szuszceptibilitásból számított spinátmeneti görbe hőmérsékletfüggése.^[59] *A*, *B*: nem egyenértékű rácshelyzetek, csak az *A* helyzetben lévő molekulák végeznek spinátmenetet.

¹⁶ Ld. 2.3 fejezet

a kristályszerkezetben. 200 és 100 K között a dinamikus állapot statikusba is átmegy és 77 K-en csak egy spektrum látható. A Cu^{II}-k eltérően viselkednek az elfoglalt Zn^{II} rácshelyzet feltételeinek megfelelően.

3.6.2 Mágneses tulajdonságok

A Fe-etz meredek spinátmenettel rendelkezik.¹⁷ Mért szuszceptibilitásból számoltak effektív mágneses nyomatékot.^[59] A 200 K-en mért 5.32 $\mu_{\rm B}$ -os nyomaték jelentősen nagyobb, mint a 4.9 $\mu_{\rm B}$ -os csak-spin érték, a komplex molekulák közel oktaéderes voltából eredő pályanyomaték-járulék miatt. Ahogy az várható, 60 K-en a nyomaték leesik 3.68 $\mu_{\rm B}$ -ra, hiszen a komplexek fele átment LS állapotba. A nyomaték további csökkenése 30 K-en 3.52 $\mu_{\rm B}$ -ra a pályanyomaték-járulék csökkenéséből származhat. A 15. ábrán a hűtés közben mért értékekből számolt $\gamma_{\rm HS}$ adatok is láthatók, melyek illeszkednek a fűtés közben mértekkel; nincs hiszterézis. A szuszceptibilitásból $T_{\rm c} = 74.5$ K.

3.7 [Zn(1-metil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

A $[Zn(1-metil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ -t (Zn-mtz) csak a Fe-mtz-lal összehasonlításban vizsgálták, a vonatkozó eredmények a 3.6 fejezetben kerültek ismertetésre.

3.8 Összefoglalás

Az előzőekben ismertetett kutatási eredmények nem szolgáltatnak a vegyületekben végbemenő molekuláris mozgásokra vonatkozó ismereteket. A nem statikus szerkezetre egyedüli utalásként a röntgendiffrakciós eredményekben nyer említést a BF_4^- anionok rendezetlensége.

¹⁷ Ld. 2.2 fejezet

4 NMR — magspin-rács relaxációs idő és mérése

"If you go to a social gathering and annoance that you are an expert in relaxation, you coald receive responses ranging from carious stares to hearty approvals neither of which are probably justified."

> Eiichi Falashina & Stephen B. W. Roeder "Experimental Pakse NMR: A Nate and Bolts Approach" Addison-Wesley, USA (1981)

4.1 Elméleti alapok

A mágneses rezonancia jelenség olyan mágneses rendszerekben létezik, melyeknek mágneses nyomatékuk és impulzusnyomatékuk is van. A "rezonancia" kifejezés magában foglalja, hogy a mágneses rendszer természetes frekvenciájára vagyunk hangolva, mely ez esetben a mágneses nyomaték külső állandó mágneses térbeli pörgettyűprecessziós frekvenciájának felel meg. A mágneses rezonanciafrekvenciák jellemzően a rádió (magspinek) vagy a mikrohullámú (elektronspinek) frekvenciatartományba esnek A magmágneses rezonancia (nuclear magnetic resonance — NMR) jellemzője, hogy a módszer a mag energiaszintek szerkezetének vizsgálatán keresztül informál a vizsgált anyagok geometriai és kémiai rendjéről, elektronszerkezetéről és atomi mozgásairól. A módszer szondái, az atommagok a mintában adottak, és a "kérdésfeltevés" és "válaszadás" elektromágneses sugárzás formájában történik.

Az NMR-t Gorter előrejelzése és sikertelen kísérletei óta (1936)^[63] tudatosan keresték. 1945-ben fedezte fel egymástól függetlenül Bloch, Hansen és Packard Stanfordban^[64] valamint Purcell, Torrey és Pound Harvardon^[65]. Az effektus kémiai alkalmazását 1950-ben kezdték: megmutatták, hogy a mágneses térbe helyezett minta által elnyelt sugárzás pontos frekvenciája a mag kémiai környezetétől függ. Néhány évvel később elérhetők lettek nagyfelbontású ¹H oldatspektrumok felvételére alkalmas kereskedelmi spektrométerek. 1966-ban a Fourier-transzformációs technikák bevezetése kis számítógépeken futó Fourier-algoritmusokkal, és a nagyterű szupravezető mágnesek rákövetkező fejlődése, azt jelentette, hogy más magok is megfigyelhetők oldat- és szilárdfázisban is. A technika a kondenzált anyagok szerkezete és tulajdonságai tanulmányozásának fő eszközévé vált a röntgen- és a neutrondiffrakció mellett.

Az NMR inkább molekulák és szilárdtesteket alkotó szerkezeti egységek azonosítására és jellemzésére, mint hosszú távú szerkezetük meghatározására alkalmas. Az NMR, és a hosszú távú rendezettség és periodicitás által meghatározott röntgendiffrakció együttes alkalmazása a szerkezet teljesebb leírását szolgáltatja. Az NMR ráadásul még a vizsgált mintában jelen lévő helyi atomi mozgásokról is képes ismereteket szolgáltatni. A *szilárdfázisú NMR* bővíti ismereteinket az anyagok széles skálájáról a kémiában (kristályszerkezet, katalizátorok, polimerek, folyadékkristályok), a fizikában (molekuláris mozgás kondenzált anyagban), a biológiában (gyógyszerek hatása, membránok), az orvostudományban (NMR képalkotás), a geológiában (ásványok, szén és olaj agyagpalák), és az üveg, cement és kerámia technológiában.

4.1.1 A magmágneses rezonancia jelenség

Az atommagok μ teljes saját mágneses nyomatékkal és J teljes impulzusnyomatékkal rendelkeznek,

melyek párhuzamosak. Az I Mag Spin Természetes Giromágneses Kvadrupólus Rezonancia Érzékenység előfordulás hányados nyomaték frekvencia dimenziótlan magspin vektort (%) $(10^7 \,\mathrm{T}^{-1} \mathrm{s}^{-1})$ (MHz)* (fm^{-2}) $^{1}\mathrm{H}$ 99.985 26.752196 100.000 1.00 $1/_{2}$ 0 bevezetve: $\mathbf{J} = \hbar \mathbf{I}$ és $\mathbf{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$, γ 10B0.00390 3 19.883 2.87469 8.473 10.746 a mag giromágneses hányadosa. ^{11}B 80.117 8.584666 4.065 32.090 0.13 $3/_{2}$ $^{19}\mathrm{F}$ $1/_{2}$ 100 25.18147 0 94.129 0.83 A kvantummechanikában **J**, **I** -* B = 2.34866 T mágneses térben, $v = \omega/2\pi = \frac{2}{3}B$

és µ operátor, sajátértékeik az I 2. Táblázat Jelen dolgozatban vizsgált atommagok NMR-jellemzői

spin kvantumszámmal adhatók meg (2. táblázat). Az $I > \frac{1}{2}$ atommagok Q kvadrupólusnyomatéka¹⁸ nem nulla.

A magmágneses rezonancia az állandó mágneses térben lévő magspinek rezonáns elektromágneses hullám elnyelése. Az $\omega_0 = \gamma B_0$ rezonancia-feltételnek megfelelően az NMR lehetővé teszi a jel detektálásával és az ω_0 frekvencia mérésével B_0 meghatározását; ω_0 az alkalmazott rádiófrekvenciás tér frekvenciája, B_0 pedig a mágneses indukció nagysága az adott mag helyén. A helyi tér lehet elektromos áram ill. mágnesezett testek keltette "külső tér", vagy hiperfinom eredetű "belső tér", vagy mindkettő.

4.1.2 Helyi mágneses terek.

Az NMR-ben a magmágneses nyomatékok és helyi mágneses terek közti *mágneses kölcsönhatás* fontos szerepet játszik a mag és környezete spinirányfüggő kölcsönhatásában. A mágneses kölcsönhatás energiája μ ·B klasszikus megközelítésben. A B mágneses indukció "külső" és "belső" eredetű járulékokból állhat. Külső járulékot adhatnak vagy a kísérleti célokból előállított és használt terek, vagy létező terek (pl. a Föld ill. beágyazott testek mágneses tere) lehetnek. A belső járulékot a minta mágnesezettsége vagy szuszceptibilitása határozza meg, és az elektronok és magok mágneses nyomatéka ill. a mozgó töltések elektromos árama hozza létre. Mindkét tér vagy időfüggetlen (állandó), vagy explicit módon időfüggő.

¹⁸ Az atommag legkisebb, nem nulla elektromos multipólus-nyomatéka a $\overline{\mathbf{Q}}$ tenzorral jellemzett kvadrupólusnyomaték. $\overline{\mathbf{Q}}$ nem nulla elemeit a Q kvadrupólusnyomaték skaláris mennyiség segítségével adják meg.

4.1.3 Kvantummechanikai alapok

 $\hat{\mathbf{I}}^2 = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 \text{ sajátértékei: } I(I+1); I: \text{ magspin. A mágneses kölcsönhatás energiája: } \hat{\mathbf{H}} = -(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}).$

A Hamilton-függvény z irányú \mathbf{B}_0 állandó mágneses térben: $\hat{\mathbf{H}} = \gamma \hbar \mathbf{B}_0 \hat{I}_z$, az energia-sajátértékek pedig: $E_m = -\gamma \hbar B_0 m$, $m_{-1/2} - m = I$, (I - 1), ..., -I. Ezek az ún. Zeeman-energiaszintek a +1/2 - 16. ábrán láthatók. A szintek egymástól egyenlő $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ távolságra vannak.



 \mathbf{B}_0 -ra merőleges változó mágneses térrel a szintek közötti átmenetek hozhatók létre. A változó tér amplitúdója $2B_1$,

16. Ábra $I = \frac{1}{2}$ (pl. ¹H, ¹⁹F) és $I = \frac{3}{2}$ (pl. ¹¹B) magok Zeeman-energiaszintjei.

frekvenciája pedig ω . A $\Delta m = \pm 1$ kiválasztási szabály szerint a megengedett átmenetek a $\Delta E = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar B_0$ energiakülönbségű szomszédos szintek között történnek. A $\omega_0 = \gamma B_0$ rezonancia-feltételből kiszámítható a szokásos laboratóriumi tereknél a rádiótartományba eső rezonancia-frekvencia.

Mag paramágnesség. Ha N_0 számú azonos magspint tartalmazó makroszkopikus minta \mathbf{B}_0 ($\mathbf{B}_0 \parallel \mathbf{z}$) mágneses térben van hosszabb ideig, egyensúlyi állapotba kerül és a magspinek a Zeemanenergiaszinteket Boltzmann-eloszlás szerint töltik be: $N_0 = \sum N_m = \sum c e^{-E_m/k_B T}$, c arányossági tényező, k_B a Boltzmann-állandó, T a minta abszolút hőmérséklete. Egyensúlyi állapotban a minta eredő mágnesezettsége $M_0 = B_0 \gamma^2 \hbar^2 I (I+1) N_0 / 3k_B T$, az \mathbf{M}_0 mágnesezettség γ előjelétől függetlenül azonos irányú a mágneses térrel. N_0 a fenti egyenlettel megadott Curie-Langevin-kifejezés alapján mérhető.

Átmenetek a Zeeman-szintek között. A következőkben két fontos átmenetet okozó folyamatot részletezünk: energiaelnyelés a rádiófrekvenciás térből és magspin-rács relaxáció.

Az időfüggő perturbációelmélet szerint az indukált kibocsátás és elnyelés W átmeneti valószínűsége egyenlő.^[66] Ennek megfelelően esetünkben a magspin-rendszer nem tud energiát elnyelni a rádiófrekvenciás perturbáló térből, ha a különböző energiaszintek egyenlően betöltöttek. Valós mintáknak még rádiófrekvenciás térben is M_0 -nál kisebb, de nem nulla eredő mágnesezettsége van. Léteznie kell ezért a Zeeman-szintek közötti átmenetet létrehozó mechanizmusnak, ami a magspinek és "rács" kölcsönhatása miatt lép fel. A rács kifejezés a magspin-rendszerrel energiaátadásra képes hőtartályt jelöl. A folyamat a T_1 magspin-rács relaxációs idővel jellemezhető. Az említett két, átmenetet okozó, versengő folyamat $I = \frac{1}{2}$ esetben $\frac{dn}{dt} = -2Wn + (n_0 - n)T_1^{-1}$ sebességi egyenletet eredményez. *n* a "stacionárius", n_0 pedig a rádiófrekvenciás gerjesztés mentes hőmérsékleti egyensúlyi betöltöttség-különbség: $n = n_0/(1 + 2WT_1)$, az energiaelnyelés sebessége pedig: $\frac{dE}{dt} = nW\hbar\omega_0$.

4.1.4 Kölcsönhatások és következményeik

Az előző fejezetben bevezetésre került az NMR-ben szerepet játszó két alapkölcsönhatás: a Zeeman-kölcsönhatás és a rádiófrekvenciás térrel való kölcsönhatás. Az e külső kölcsönhatások mellett jelenlévő belső kölcsönhatásokat egyszerűen a helyi terek és elektromos térgradiensek, ill. a Bloch-elmélet¹⁹ keretén belül a spin-rács és a spin-spin relaxációs idő jellemzi. Az összes kölcsönhatás egyesítve, a különböző fizikai eredetű "helyi tereket" szétválasztva, Hamilton-formalizmussal kerül leírásra a következőkben. A kölcsönhatási Hamilton-függvény: $\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{rf} + \hat{H}_{\sigma} + \hat{H}_k + \hat{H}_s + \hat{H}_d + \hat{H}_J + \hat{H}_Q$. Az alsó indexek a különböző kölcsönhatásokat jelölik — Z: Zeeman-kölcsönhatás, rf: rádiófrekvenciás tér, σ : kémiai árnyékolás, k: fémes eltolódás, s: tömbszuszceptibilitás eltolódás, d: közvetlen dipólus-dipólus kölcsönhatás, J: közvetett magspin-magspin kölcsönhatás, Q: kvadrupólus kölcsönhatás. \hat{H}_{σ} , \hat{H}_k , \hat{H}_s és \hat{H}_Q tenzormennyiség, szilárdfázisban a minta \mathbf{B}_0 -hoz viszonyított irányától függ sajátértékük. Folyadékfázisban és mintaforgatás esetén a megfelelő mennyiségek izotrop átlaga mérhető.

A jelen dolgozatban tárgyalt mérési eredményeknél \hat{H}_k , \hat{H}_σ és \hat{H}_J egyáltalán nem játszik szerepet, ezért mellőzve lesznek. \hat{H}_k fémes mintákban fontos, \hat{H}_σ és \hat{H}_J a nagyfelbontású NMR spektroszkópiában (folyadékfázis) fontos kölcsönhatás. Szempontunkból \hat{H}_d , \hat{H}_s és \hat{H}_Q a legfontosabb Hamilton-függvény.

 $\begin{array}{l} Dipólus-dipólus kölcsönhatás. Két magspin (I és S) között ez a legfontosabb kölcsönhatás. Hamilton$ $függvénye: <math>\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{d}} = \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_{\mathrm{S}} (\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} - 3(\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{r}})) r^{-5}$, $\hat{\mathbf{I}}$ és $\hat{\mathbf{S}}$ vektoroperátor, \mathbf{r} a két atommag közti helyvektor. Ha $\hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{S}}$ homonukleáris, különben heteronukleáris kölcsönhatásról beszélünk. Többspinrendszernél az összes spinpárra a $\hat{\mathbf{H}}$ kölcsönhatási Hamilton-függvényben szereplőkhöz hasonló tagokat kell hozzátenni. Polárkoordináta-rendszerben fölírva a Hamilton-függvény hat tag összege. Az első két tag: $\hat{\mathbf{A}} = -\hat{\mathbf{I}}_{\hat{\mathbf{x}}} \hat{\mathbf{S}}_{\hat{\mathbf{x}}} (3\cos^2 \Theta - 1)$ ill. $\hat{\mathbf{B}} = \frac{1}{4} (\hat{\mathbf{I}}_+ \hat{\mathbf{S}}_- + \hat{\mathbf{I}}_- \hat{\mathbf{S}}_+) (3\cos^2 \Theta - 1)$ járul hozzá a $\hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{d}}^0 = \hbar^2 \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_1 \gamma_S (\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{B}}) r^{-3}$ ún. levágott dipólus Hamilton-függvényhez. Míg heteronukleáris magspin pároknál (pl. ¹H és ¹⁹F) általában csak Â, addig homonukleáris magspin pároknál és B is hozzájárul a mért spektrumhoz a B-ben lévő $\hat{\mathbf{I}}_{+}\hat{\mathbf{S}}_{-}$ és $\hat{\mathbf{I}}_{-}\hat{\mathbf{S}}_{+}$ flip-flop tagok miatt. $\hat{\mathbf{I}}_{\pm}$ és $\hat{\mathbf{S}}_{\pm}$ az $\hat{\mathbf{I}}_{x}$ és $\hat{\mathbf{I}}_{y}$ ill. $\hat{\mathbf{S}}_{x}$ és $\hat{\mathbf{S}}_{y}$ operátorokból származó elnyelési/kibocsátási operátor.^[66] A flip-flop tagok a magspin-rács relaxációs folyamatban fontosak.

Az elektron-mag kölcsönhatás párosítatlan elektronspin jelenlétében. A magnak az elektronnal való kölcsönhatásának Hamilton-operátora: $\hat{H}_{s} = 2\mu_{B}\eta\hbar\hat{\mathbf{l}}\cdot(\hat{\mathbf{l}}r^{-3}-\hat{\mathbf{s}}r^{-3}+3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{r}})r^{-5}+\frac{8}{2}\pi\hat{\mathbf{s}}\delta(\hat{\mathbf{r}}))$, s az elektronspin, $\hbar\mathbf{l} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$ az elektron pályanyomatéka. \hat{H}_{s} operátor várható értéke a mag- és az elektronspin $\hbar\gamma\mathbf{l}\cdot\overline{T}\cdot\mathbf{S}$ tenzor kölcsönhatása.

Elektromos térgradiensek. A mágneses kölcsönhatásnál szempontunkból kevésbé fontos a *kvadrupólus kölcsönhatás.* Ebben az energiatagban a $\mathbf{\bar{Q}}$ kvadrupólusnyomaték tenzor partnere az elektromos térgradiens tenzor.^[66] $\hat{H}_{Q} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$ az elektromos kölcsönhatási energia magspin-iránytól függő része; $V_{\alpha\beta}$: a másodrendű térgradiens tenzor összetevői, azaz az elektromos potenciál második deriváltja az atommag helyén; $Q_{\alpha\beta}$: a kvadrupólusnyomaték tenzor összetevői. Az átlón kívüli összetevők nullák a fő vonatkoztatási rendszerben tekintve, az átlóban lévőkre pedig teljesülni kell a La Place-egyenletnek: $\sum_{\alpha\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$.

A $V_{\alpha\alpha}$ tagok használata helyett két paraméterrel írják le a térgradiens tenzort a fő vonatkoztatási rendszerben: a V = eq összefüggéssel definiált q "térgradienssel" és az $\eta = (V_{xx} - V_y)/V_{zz}$ aszimmetriaparaméterrel. Tengelyszimmetrikus esetben, ez sokszor jó közelítés, a szimmetriatengelyt z irányban veszik fel, hogy $\eta = 0$ legyen. Köbös szimmetriánál (vizsgált vegyületeinknél ilyen a BF₄⁻ anion) a $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ egyenlőségből és a La Place-egyenletből q = 0 és $\eta = 0$ adódik — nincs térgradiens az atommag helyén.

A Ĥ kölcsönhatási Hamilton-függvény tagok általános tulajdonságai. A Zeeman-tag, a kémiai eltolódás, a fémes eltolódás, a szuszceptibilitás és a rádiófrekvencia tagok lineárisak a spinoperátorokra nézve. Az rezonancián kívüli tag valamint a heteronukleáris közvetlen és közvetett dipólus-dipólus kölcsönhatás is ebbe a kategóriába tartozik. A homonukleáris közvetlen és közvetett dipólus kölcsönhatás bilineáris, az elektromos kvadrupólus kölcsönhatás pedig kvadratikus a spinoperátorokra nézve.

¹⁹ Ld. 4.2.1 fejezet

4.2 Magspin-rács relaxáció

4.2.1 Fenomelógikus leírás — Bloch-egyenletek

Az előzőekben bevezetésre kerültek a mágnesezettség mágneses térbeli mozgását, valamint a magspin-rendszernek a minta többi szabadsági fokaival való kapcsolatát leíró mennyiségek. Bloch teremtett köztük kapcsolatot^[64,66] az alábbi tagokból álló viszonylag egyszerű vektoriális differenciál-egyenlet-rendszerrel:

$$\frac{dM_{z}}{dt} = \gamma \left(\mathbf{M} \times \mathbf{B} \right)_{z} + \frac{M_{0} - M_{z}}{T_{1}}$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma \left(\mathbf{M} \times \mathbf{B} \right)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_{2}}$$
(1)

A vektoriális szorzat tagjai a nem kölcsönható magspinek mozgásegyenletéből következnek, a kinetikus tagok a magspinek és a rács kölcsönhatását írják le. Ahogy a 4.1.3 fejezetben is, T_1 a magspinek és a rács közötti energiaátadást és a magspin-rendszeren belüli kölcsönhatásokat von maga után; a

magspin-energia megmarad ezekben a T_2 spin-spin relaxációs idővel jellemzett kölcsönhatásokban.

A Bloch-egyenletek megoldása bonyolult feladat általános esetben, de kis \mathbf{B}_1 térben az ún. "stacionárius" megoldás egyszerű.^[66] A 17. ábrán láthatók az abszorpciós és diszperziós NMR jeleket képviselő M_{xy} mágnesezettség.

abszorpció 0 $(\omega_0 - \omega)T_2$

4.3 Relaxációs modellek



4.3.1 Molekulakristályok

Az első, máig az egyik legjelentősebb magspin-rács relaxációs modellt Bloembergen, Purcell és Pound fejlesztette ki (*BPP-modell*). Elméletüket folyadékfázisban lejátszódó folyamatokra vezették le, de eredményeik jól alkalmazhatók molekulakristályokra is.^[67]

Abragam vezetett le eltérő nuklidokból álló kölcsönható magspin párra általános relaxációs elméletet. Ilyen rendszer szilárdfázisban, pl. 1/2-es spinű magok két eltérő halmaza (*I* és *S*), megfelelően különböző sebességgel reorientálódó csoportokban.^[67] A magspin-rács relaxációt a

$$\frac{\mathrm{d}\langle M_{z}^{\mathrm{I}}\rangle}{\mathrm{d}t} = -R_{1}^{\mathrm{II}}\left(\langle M_{z}^{\mathrm{I}}\rangle - M_{0}^{\mathrm{I}}\right) - R_{1}^{\mathrm{IS}}\left(\langle M_{z}^{\mathrm{S}}\rangle - M_{0}^{\mathrm{S}}\right),$$

$$\frac{\mathrm{d}\langle M_{z}^{\mathrm{S}}\rangle}{\mathrm{d}t} = -R_{1}^{\mathrm{SI}}\left(\langle M_{z}^{\mathrm{I}}\rangle - M_{0}^{\mathrm{I}}\right) - R_{1}^{\mathrm{SS}}\left(\langle M_{z}^{\mathrm{S}}\rangle - M_{0}^{\mathrm{S}}\right),$$
(2)

csatolt differenciálegyenlet-rendszer írja le; $R_1 = 1/T_1$.

Az (2) egyenlet megoldása az I magokra alkalmazott $90^{\circ}-\tau-90^{\circ}$ pulzusszekvencia²⁰ esetén:

$$\frac{\langle M_{z}^{\rm I} \rangle - M_{0}^{\rm I}}{M_{0}^{\rm I}} = \frac{R_{\rm I} - R''}{R'' - R'} e^{-\imath R'} + \frac{R_{\rm I} - R'}{R' - R''} e^{-\imath R''}.$$
(3)

Az S magokra is ugyanilyen egyenlet érvényes. Az R' és R" relaxációsebességek a

$$R_{1} = \begin{vmatrix} R_{I} & R_{IS} \\ R_{SI} & R_{S} \end{vmatrix}$$

$$\tag{4}$$

mátrix sajátértékei. A mátrixelemek a dipólus-dipólus kölcsönhatással történő relaxációt leíró sebességi kifejezések ((5) és (6) egyenlet).

A rácsmozgások miatti spinkölcsönhatások fluktuációjánál a gyenge ütközési határesetben a mozgásra jellemző τ_c korrelációs idő sokkal kisebb, mint $\delta\omega$ változása a kölcsönhatásokban: $1/\tau_c \gg \delta\omega$. A magspin-rács relaxációsebesség dipólus kölcsönhatásban lévő *I* és *S* heteronukleáris spinpár *I* tagjára:^[66,67,68,69]

$$R_{\rm IS} = \frac{3}{2}S(S+1)\left(\frac{\gamma_{\rm I}\gamma_{\rm S}\hbar\mu_0}{4\pi}\right)^2 r^{-6}\left(\frac{1}{12}J^{(0)}(\omega_{\rm I}-\omega_{\rm S})+\frac{3}{2}J^{(1)}(\omega_{\rm I})+\frac{3}{4}J^{(2)}(\omega_{\rm I}+\omega_{\rm S})\right),\tag{5}$$

Homonukleáris spinpárra:

$$R_{\rm I} = \frac{3}{2} I \left(I + 1 \right) \left(\frac{\gamma_{\rm I}^2 \hbar \mu_0}{4\pi} \right)^2 r^{-6} \left(J^{(1)}(\omega_{\rm I}) + J^{(2)}(2\omega_{\rm I}) \right)$$
(6)

A $I > \frac{1}{2}$ atommagoknál a mag elektromos kvadrupólus nyomaték és a tengelyszimmetrikus elektromos térgradiens kölcsönhatása esetén *kvadrupólus relaxáció* megy végbe, melyre a (6) egyenlethez hasonló kifejezés érvényes. A $J^{(1)}(\omega_0)$ és $J^{(2)}(\omega_0)$ Fourier-intenzitás ekkor az elektromos térgradiens szimmetriatengelyének irányára utal, és a relaxációs sebesség az $e^2 q Q/\hbar^2$ kvadrupólus kölcsönhatási állandóval szorzódik. A fenti egyenletekben γ a rezonáns mag giromágneses hányadosa, R a mag-mag távolság. ω_i az *i* mag rezonanciafrekvenciája, és

$$J^{m}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^{m}(t)F^{m*}(t+\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$
⁽⁷⁾

a kölcsönhatási Hamilton-operátor fluktuáló része korrelációs függvényének spektrális sűrűsége. A véletlenszerű fluktuációk:

$$F^{0}(t) = 1 - 3\cos^{2}(\theta(t)),$$

$$F^{1}(t) = \sin(\theta(t))\cos(\theta(t))e^{i\phi(t)},$$

$$F^{2}(t) = \sin^{2}(\theta(t))e^{2i\phi(t)},$$

(8)

 \mathcal{G} és φ a poláris és az irányszög. Mágneses dipólus relaxáció esetén ezek a szögek a magokat összekötő vektor irányát adják meg a laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben, a z-tengely a \mathbf{B}_0 külső mágneses tér irányába mutat. Kvadrupólus relaxációnál a szögek az elektromos térgradiens szimmetriatengelyének irányát írják le a laboratóriumi vonatkoztatási rendszerben. A hőmérsékleti mozgások ezeket a koordinátákat időfüggővé teszik.

Az $\langle F''(t)F'''(t+\tau)\rangle$ korrelációs függvények

$$\left\langle F^{m}(t)F^{m*}(t+\tau)\right\rangle = \iint_{\Omega_{0}\Omega} F^{m}(\Omega_{0})F^{m*}(\Omega)p(\Omega,t+\tau|\Omega_{0},t)p(\Omega_{0})d\Omega_{0}d\Omega$$
(9)

alapján számolhatók a különböző reorientációs modellekre^[70]. $m = 0, 1, 2; \Omega_0 = (\vartheta_0, \varphi_0)$ és $\Omega = (\vartheta, \varphi)$ a koordináták t és $t + \tau$ időpontban. $p(\Omega_0)$ annak valószínűsége, hogy t időpontban $F(t) = F(\Omega_0);$ $p(\Omega, t + \tau | \Omega_0, t)$ pedig azé, hogy t időpontban $F(t) = F(\Omega_0)$ véletlen függvény $t + \tau$ idő után $F(\Omega)$ értéket vesz föl.

Szilárdfázisban a kölcsönhatási Hamilton-operátor modulációját főként a diszkrét rácshelyzetek közti molekulareorientáció okozza:^[71]

$$\left\langle F^{m}(t)F^{m*}(t+\tau)\right\rangle = \sum_{\Omega_{0}}\sum_{\Omega}F^{m}(\Omega_{0})F^{m*}(\Omega)p(\Omega,t+\tau|\Omega_{0},t)p(\Omega_{0})d\Omega_{0}d\Omega, \qquad (10)$$

 Ω_0 a viszonylagos helyzeteket képviseli *t* időpontban, Ω pedig (*t* + *t*)-kor.

²⁰ Ld. 4.4 fejezet

A diszkrét rácshelyzeteken történő, egytengelyű reorientáció korrelációs függvénye a korrelációs időtől $k_0 + \sum_i k_i e^{-|\tau|/\tau_i}$ szerint függ, az *i* indexet és a *k* együtthatókat a reorientáció helyzeti energia felszíne határozza meg. A korrelációs időt Arrhenius-típusú összefüggéssel jellemzik: $\tau_i = \tau_0 e^{E/RT}$, τ_0 a végtelen hőmérsékletnek megfelelő korrelációs idő, *E* a mozgás aktiválási energiája, *R* a moláris gázállandó.

4.3.2 Spin-rács relaxáció párosítatlan elektronspin jelenlétében

A párosítatlan elektronspinek és a pályanyomatékok elektromágneses terének meghatározó szerepét bizonyos kristályok magspin-rács relaxációjában már 1947-ben észrevették.^[72] 1949-ben Bloembergen^[73] felvetette és tanulmányozta a spindiffúzió ötletét, mint a Zeeman-energia szállítóját a párosítatlan elektronokhoz, amit aztán Khutsishvili^[74], de Gennes^[75], Blumberg^[76], Rorschach^[77], és Lowe & Tse^[41] dolgozott ki.²¹

Esetünkben a *HS állapotú paramágneses* Fe^{II} *ionok* 3d⁶ elektronjainak hatását kell figyelembe venni. A magspinekre az általuk keltett időben változó helyi mágneses terek hatnak. Ha egy kezdetben telített spinrendszer **B**₀ állandó mágneses térbe kerül, a magmágnesezettség polarizációja a paramágneses ion (PI) közelében a legnagyobb a magspinrendszernek a PI-ok időben változó helyi terével való erős kölcsönhatása miatt. Ez megnöveli a mágnesezettség gradiensét, ami a magspinrenegia térbeli diffúzióját okozza. Az atomok és a PI térben rögzítettnek feltételezettek.

Jelölje $M(\mathbf{r},t)$ a magspin-mágnesezettséget \mathbf{r} helyen és t időpontban. Ekkor

$$\left(\frac{\partial M(\mathbf{r},t)}{\partial t}\right)_{\text{teljes}} = \left(\frac{\partial M(\mathbf{r},t)}{\partial t}\right)_{\text{p}} + \left(\frac{\partial M(\mathbf{r},t)}{\partial t}\right)_{\text{d}}.$$
(11)

A $[\partial M(\mathbf{r},t)/\partial t]_p$ tag $M(\mathbf{r},t)$ -nek a magspineknek a PI-kal való közvetlen kölcsönhatása okozta változási sebességét képviseli. A $[\partial M(\mathbf{r},t)/\partial t]_d$ tag $M(\mathbf{r},t)$ -nek a mágnesezettség térbeli szállítása okozta változási sebességét képviseli. Ha a mágnesezettség eloszlása térben nem egyenletes, akkor a spinspin kölcsönhatás miatt^[78]

$$\left(\frac{\partial M(\mathbf{r},t)}{\partial t}\right)_{\rm d} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} D^{\alpha\beta} \frac{\partial^2 M(\mathbf{r},t)}{\partial x^{\alpha} \partial x^{\beta}},\tag{12}$$

 $D^{\alpha\beta}$ a spindiffúzió-tenzor $\alpha\beta$ tagja. A különböző PI-ok közelében $D^{\alpha\beta}$ eltűnik. A PI-ok keltette helyi mágneses tér eltérő a különböző magspin helyzetekben, és igyekszik megakadályozni a $\uparrow\downarrow$ \leftrightarrow

²¹ Ld. még 8.2 fejezet

↓ ↑ átmenetet. Ezt a spindiffúzió-kioltást a számításokba rendesen az egyes PI-ok körül vett *b* sugarú gömb definiálásával vezetik be, amin belül $D^{\alpha\beta} = 0$, kívül pedig állandó (18. ábra). A *b* spindiffúziós gátsugár definíció szerint az a távolság a PI-tól, ahol B_p nek, a PI mágneses terének változása a magok által más magok helyén keltett B_1 helyi mágneses tér nagyságrendjébe esik.



18. Ábra Paramágneses ion mágneses terének hatása az atommagokra: *b* sugarú gömbön belül a spindiffúzió nem működik; a *b*₀ sugarú gömbön belüli magok nem detektálhatók. (*B*_p: paramágneses ion mágneses tere; *B*₁: atommagok mágneses tere.) Narancs nyilak: magspinek.

A PI-ok mágneses tere nagymértékben eltolja a hozzá

közeli magok rezonanciáját, így ezek a magok rendesen nem járulnak hozzá a mért jelhez. Definiálhatunk az egyes PI-ok körül egy b_0 sugarat, amin belül a magok rezonanciafrekvenciája annyira eltolódik, hogy a mért jelhez való hozzájárulásuk nem figyelhető meg. Ésszerű feltétel b_0 -ra az a PI-tól vett távolság, ahol B_1 nagyságrendű B_p .

$$\frac{\partial m(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} D^{\alpha\beta} \frac{\partial^2 m(\mathbf{r},t)}{\partial x^{\alpha} \partial x^{\beta}} - m(\mathbf{r},t) \sum_{j} \frac{C_{j}}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}\right|^{6}},$$
(13)

 $m(\mathbf{r},t) = M_0 - M(\mathbf{r},t)$. Ha ismert lenne a (13) egyenlet általános időfüggő megoldása, megkapható lenne a magspinrendszer teljes mágnesezettségének viselkedése az idő függvényében ésszerű kezdeti feltételekre (mint $m = M_0 t = 0$ -kor). Így levezethető lenne a magspin-rács relaxációs idő erre a modellre. Sajnos nehezen kezelhető ez a differenciálegyenlet és számos egyszerűsítő feltételezést és közelítést kell tenni. A (13) egyenlet megoldásához feltehetjük, hogy a minta egyes tartományaiban csak *egy-egy* PI fontos a teljes magspin-rács relaxációsebesség meghatározásában. Ezek a tartományok a különböző PI-ok körül vett, a PI-ok átlagos távolságával egyenlő R sugarú gömbök. A szögfüggetlen C_i közelítésként helyettesíthető minden szög szerint vett átlagával:

$$\overline{C} = \frac{2}{5} S \left(S + 1 \right) \left(\frac{\gamma_{\rm p} \gamma_{\rm n} \hbar \mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\tau_{\rm c}}{1 + \omega_0^2 \tau_{\rm c}^2}$$
(14)

Még ezek az egyszerűsítések sem elegendőek T_1 magspin-rács relaxációs idő kiszámításához, és további közelítésekhez kell folyamodni.

Jelölje M(*t*) a teljes megfigyelt mágnesezettséget a PI körüli gömbben. Ebben a nem kölcsönható befolyási gömb modellben M(*t*) csak a PI-középpontú gömbben lévő magok közvetlen relaxációjával tud megváltozni. A diffúzió a mágnesezettséget csak a gömb egyik részéből a másikba mozdítja. Így, mivel az $r < b_0$ helyzetű magok nem megfigyelhetők, és mivel amelyekre r < b, azokra D = 0 és így ezek nincsenek kapcsolatban a r > b magokkal. Tegyük fel, hogy a gömbben a mágnesezettség eloszlása olyan, hogy $\partial \mathbf{M}(t)/\partial t$ T_1 időállandójú exponenciális:

$$T_{1}^{-1} = \frac{\int_{a}^{R} \frac{m(r,t)\overline{C}}{r^{4}} dr}{\int_{b_{0}}^{R} m(r,t)r^{2} dr}.$$
(15)

Ha az exponenciális relaxációs folyamat valamely időpontjában ismert m(r,t), T_1 kiszámítható. Bár m(r) nem biztos, hogy *pontosan* úgy néz ki, mint m(r,t), ezek a különbségek nem okozhatnak *nagy* hibákat T_1 kiszámításában. A második peremfeltétel az, hogy mesterséges magmágnesezettség-nyelő van r = R-nél és m(R) rögzített értékű.

1. Eset: $R > b \gg \beta$. Abban az esetben, amikor a közvetlen relaxációsebesség elég kicsi, $R > b \gg \beta = (\overline{C}/D)^{1/4}$, és

$$T_{1}^{-1} \cong \frac{4}{3} \pi \frac{N_{p} \overline{C}}{b^{3}} \left(1 + \frac{b_{0}^{3} - b^{3}}{R^{3}} - \frac{1}{4} \left(\frac{\beta}{b} \right)^{4} \right),$$
(16)

 $N_{\rm p}$ a PI-ok száma egységnyi térfogatban. Ezt az esetet nevezte Rorschach^[77] gyors diffúziósnak.

2. *Eset*: $\mathbb{R} \gg \beta \gg b$. Itt a közvetlen relaxációsebesség elég nagy, hogy $\mathbb{R} \gg \beta \gg b$ és

$$T_1^{-1} \cong \frac{8}{3} \pi N_p \overline{C}^{1/4} D^{3/4} \left(1 + 1.02 \frac{\beta}{R} \right). \tag{17}$$

Ezt az esetet nevezte Rorschach^[77] diffúzió korlátozottnak.

3. Eset: $\beta \gg R > b$. Itt a közvetlen relaxációsebesség elég nagy, hogy $\beta \gg R > b$ és

$$T_{1}^{-1} = \left(\frac{4}{3}\pi N_{\rm p}\right)^{2} \overline{C} \left(1 + \frac{6R^{2}}{\beta^{2}}\right) = 17.5 \overline{C} N_{\rm p}^{2} + 40.4 \left(\overline{C}D\right)^{1/2} N_{\rm p}^{4/3}.$$
 (18)

A közvetlen relaxációsebesség nem olyan gyors, hogy a spindiffúziónak esélye legyen mágnesezettséget szállítani a gömb egyik részéből a másikba.

Ez a számítás helyes, a modell, amin alapul viszont nem érvényes valóságos kísérleti helyzetekben. Mivel most a közvetlen relaxáció az uralkodó, a gömb felszínéhez közeli magokra számos PI hat és több-paramágneses-központ-modellt, amiben C_j szögfüggése megtartott, kell használni T_1 kiszámításához.

4.4 Méréstechnika

A magspin-rács relaxációs idő mérések az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetének NMR laboratóriumában történtek. a mérésekhez Bruker SXP 4-100 és SMIS spektrométert használtunk. A mérési frekvencia és a mágneses tér stabilitása jobb volt, mint $\pm 1 \cdot 10^{-7}$. A hőmérsékletfüggő mérésekhez nyíltkörű Oxford kriosztátot és Oxford ITC4 hőmérsékletszabályozót használtunk He gázárammal. A hőmérsékletszabályozás bizonytalansága kisebb volt 1 K-nél. A hűtésifűtési sebesség 1 K perc⁻¹ volt.

 T_1 -et telítés-visszaépülés (saturation recovery) és átfordítás-visszaépülés (inversion recovery) módszerrel mértük. Mindkét módszernél a pulzusszekvencia előkészíti a spinrendszert, aztán méri a mágnesezettséget változó hoszszúságú idő elteltével.^[79] Az átfordításvisszaépülés módszer (19. ábra) neve abból ered, hogy az előkészítő, π -s pulzus átfordít-



 Ábra D Átfordítás-visszaépülés, Ø telítés-visszaépülés módszer.^[79]

ja a spineket (így a mágnesezettséget is), a visszaépülés ezért $-M_0$ -tól M_0 -ig megy:

$$\frac{M(\tau)}{M_0} = 1 - 2e^{-\frac{\tau}{T_1}}.$$
(19)

 M_0 a mágnesezettség hőmérsékleti egyensúlyi értéke. $M(\tau)$ -t az állandó mágneses térre merőleges $\pi/2$ pulzussal mérjük.

 $\pi/2 - \tau - \pi/2$ szekvenciát használ a telítés-visszaépülés módszer (19. ábra) és

$$\frac{M(\tau)}{M_0} = 1 - e^{-\frac{\tau}{T_1}}.$$
(20)

Egy adott hőmérsékleten legalább három párhuzamos mérést végeztünk. Egy mérésnél egy exponenciálissal leírható relaxáció esetén legalább hét, egy exponenciálissal nem leírható relaxáció esetén legalább tizenegy különböző τ késleltetési időt alkalmaztunk. A mérések során átlagolást végeztünk, hogy a jel/zaj arány lehetőség szerint ne legyen nagyobb 5%-nál. A párhuzamos mérésekből kapott $M(\tau)$ görbéket egyszerre illesztettük a (19) vagy (20) függvénnyel, T_1 -et közös változóként kezelve. A kapott $T_1(T)$ görbék reprodukálhatóságát a méréssorozat megismétlésével ellenőriztük.

4.5 Minták

A vizsgált minták közül a propiltetrazol-komplexeket a Johannes Gutenberg Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézetében (NSZK, Mainz), Philipp Gütlich csoportja, a fenantrolin-, metiltetrazol- és etiltetrazol-komplexeket pedig a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén Nemes-Vetéssy Zsuzsanna készítette.

4.5.1 [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]

Gallois és mtsai^[43] módszerével Fe-fen egykristályokat készítettünk lassú diffúziós módszerrel, metanolban, argon légkör, kétcsövű H-üvegben. Kiindulási anyagok: 1,10-fenantrolin metanolos oldata, vörös Fe(pirazin)₂(NCS)₂ csapadék (metanolban in situ előállítva 2:1 arányú sárga Fe(piridin)₄(NCS)₂-ból^[80] és pirazinból). A Fe(pirazin)₂(NCS)₂-t lassúbb metanolbeli diffúziósebessége miatt használtuk Fe(piridin)₄(NCS)₂ helyett. Minden reagens sztöchiometriai mennyiségben került felhasználásra. Nagyon sötét kristályok keletkeztek három hét múlva, melyeket metanolos mosás után argonáramban szárítottunk.

4.5.2 $[M(1-alkil-1H-tetrazol)_{6}](BF_{4})_{2}$ (M = Fe, Zn)

1-alkil-1*H***-tetrazol.** Az alkiltetrazolok (metil, etil, 1-*n*-propil) alkilaminhirdokloridból, nátriumazidból és trietilortoformiátból készültek ecetsavban. Nátriumhidrokarbonáttal semlegesítve lettek tisztítva és kloroformmal extrahálva. A kloroformos réteg szárítása után az oldószert ledesztilláltuk és a visszamaradt folyadék csökkentett nyomású desztillációjával nyertük ki a kívánt alkiltetrazolt.^[44]

 $[M(1-alkil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$. Fe ill. Zn és HBF₄ 35%-os vizes oldatából $[M(H_2O)_6](BF_4)_2$ -t állítottunk elő, melyet vízből átkristályosítottunk. Az alkiltetrazol komplexeket $[M(H_2O)_6](BF_4)_2$ tömény vizes oldata és a ligandum ekvimoláris elegyéből állítottuk elő, M = Fe esetén nitrogén légkör. Az oldat térfogatát óvatosan csökkentettük szobahőmérsékleten, amíg a komplex az oldatból kikristályosodott. A nyers terméket leszűrtük és megszárítottuk. Száraz nitrometánban való oldással tisztítottuk tovább. A telített oldat térfogatát oxigénmentes (ha M = Fe) és száraz nitrogénáramban csökkentettük. 30°C-on való nagyon lassú párolgással néhány mm átmérőjű egykristályokat nyertünk pár nap alatt.^[44,59]

A kristályos anyagokon végzett NMR kísérleteknél a mért paraméterek függenek a kristály állandó mágneses térhez viszonyított beállításától. Az irányfüggő mérések részletesebb ismereteket szolgáltatnak, de rendkívül időigényesek, így egyelőre izotropnak tekinthető polikristályos mintákat használtunk.

5 Eredmények

A [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]-ban nem található reorientációs mozgásra képes, NMR-aktív magot tartalmazó molekulacsoport, ezért az eredmények tisztán a spinátmenetre lesznek jellemzőek. Ezt a vegyületet már korábban is tanulmányozták NMR spektroszkópiával^[36], így alkalmas saját eredményeink ellenőrzésére is.

Az $[M(1-alkil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ (M = Zn vagy Fe) vegyületekben a tetrazolgyűrűhöz kapcsolódó alkilcsoport (metil, etil, vagy *n*-propil) a hőmérséklet függvényében különböző reorientációs mozgásokat végezhet. A BF_4^- anion pedig foroghat középpontja körül. A 20. ábrán az alkilcsoport lehetséges reorientációs mozgásai láthatók.



Mivel mind a ligandumok (¹H), mind az

anion (^{10,11}B, ¹⁹F) tartalmaz NMR-aktív magot (2. táblázat), a fellépő molekuláris mozgások részletesen tanulmányozhatók.

kék.)

A megfelelő Zn^{II} - és a Fe^{II} -vegyületeken kapott eredmények összevetésével ismereteket nyerhetünk a különböző molekuláris mozgások és a spinátmenet kapcsolatáról. Ezt az teszi lehetővé, hogy a kétféle komplex izomorf, így a párosítatlan elektronspinnel nem rendelkező Zn^{II} -vegyületen kapott, tehát csak a molekulacsoportok reorientációs mozgására jellemző eredmények átvihetők a Fe^{II} vegyületre is.

5.1 [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]

A méréseket ¹H magokon, $v_0 = 87.11$ MHz-en, telítés-visszaépülés²² módszerrel végeztük. T_1 hőmérsékleti spinátmenetet mutató vegyületekre jellemző lefutású (21. ábra): a spinátmenet hőmérséklete ($T_c \approx 176$ K) körül nagyságrenddel változik néhány kelvin alatt.^[36,81]

180 K fölött HS állapotú Fe^{II} párosítatlan elektronjai által keltett helyi mágneses terek hatása miatt rövid T_1 . Az elektron relaxáció és a spindiffúzió is aktív szerepet játszik. A 4.3.2 fejezetben található a megfelelő T_1 -modell leírása. A megfelelő határeset kiválasztásához a következő paraméterbecslés szükséges. A $\gamma_{\rm HS} = 1$ tartományban az egyetlen HS állapotú Fe^{II}-t (paramágneses központot) tartal-

²² Ld. 4.4 fejezet

mazó gömb sugarát a komplex kation effektív sugarával ($R \ge 0.7$ nm), a spindiffúziós gát sugarát a legrövidebb Fe^{II}-H távolsággal (b = 0.35 nm) közelíkiszámításához tetik. β (Függelék 8.2 fejezet, egyenlet) meg kell becsülni D spindiffúziós állandót és τ_{c} -t, a párosítatlan elektronspinek z összetevőjének korrelációs idejét. Bloem-



21. Ábra [Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]: ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Piros: saját adatok^[82]; kék: Rao és mtsai^[36].

bergen^[73] szerint $D = a^2/50T_2$; a ¹H-ek átlagos távolsága $a \approx 0.25$ nm, T_2 spin-spin relaxációs idő a spektrum félérték szélességének reciprokával becsülhető, így $D \approx 1.35 \cdot 10^{-16}$ m² s⁻¹. Az 1. vagy a 2. esetet feltételezve τ_c a mért T_1 adatokból számítva 10^{-12} , ekkor $\beta = 0.26$ nm.^[36] Eszerint a gyors diffúziós 1. eset ($R > b \gg \beta$) érvényes $\gamma_{HS} = 1$ -re. Ha a HS állapotú Fe^{II}-k koncentrációja csökken ($\gamma_{HS} < 1$), R nő, vagyis továbbra is fennáll az előbbi kritérium.

 T_1 fordítottan arányos a HS állapotú Fe^{II} ionok koncentrációjával (N_p). A modellben csak N_p és τ_c hőmérsékletfüggő paraméter. Rao és mtsai^[36] szerint T_c fölött N_p állandó, ezért a méréseikből itt hőmérsékletfüggetlen T_1 állandó τ_c -re utal. A (16) egyenlet állandó N_p -nél hűtési irányban csökkenő T_1 -et jósol. A vizsgált rendszert tekintve nem ismert olyan hatás, ami $\tau_c = e^{E/RT}$ hőmérsékletfüggetlenségét eredményezné. Adataikból $T_c = 188$ K adódik, más módszerekkel végzett vizsgálatok^[28,29,30,32,37] és saját eredményeink^[82] azonban a $T_c = 176.5$ K-es értéket igazolták. Méréseink szerint

 T_1 hőmérsékletfüggése a gyors diffúziós modellel leírható anélkül, hogy τ_c állandóságát feltételeznénk.

5.2 [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

Az $[M(1-alkil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ (M = Zn vagy Fe) vegyületek több NMR-aktív magot is tartalmaznak: ¹H, ¹⁰B, ¹¹B, és ¹⁹F. Az ezeken végzett mérésekkel alkalom



^{22.} Ábra Spin kölcsönhatások [M(1-alkil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂-ban (M = Zn, Fe). ① Közvetlen spin-rács kölcsönhatás. ② Eltérő magspinek kölcsönhatása. ③ Magspin diffúzió, csak M = Fe esetén.

nyílik arra, hogy több helyen is "betekinthessünk" a vizsgált vegyületbe. Ezen magok spinjei között a 22. ábrán látható kölcsönhatásokat kell figyelembe venni.

5.2.1 ¹H magspin-rács relaxációs idő

A méréseket $v_0 = 28.67$ és 87.60 MHz-en telítés-visszaépülés²³ módszerrel végeztük. A relaxáció csak 40 K fölött exponenciális (① relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való kereszt-relaxáció nem érzékelhető.

 T_1 hőmérsékletfüggése (23. ábra) három minimumot mutat, amik a propillánc különböző reorientációs mozgásait (20. ábra) jelzik.

A mozgásokat jellemző τ_0 korrelációs idő és *E* aktiválási energia paraméterek (4.3.1 fejezet) meghatározásához BPP-görbéket²³ illesztettünk. A (6) egyenlet a spektrális sűrűség függvé-



23. Ábra [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. A görbék a (21) egyenletnek felelnek meg, az illesztett paraméterek a 3. táblázatban láthatók.^[83]

nyek kiszámítása és az állandók összevonása után:

$$T_{1}^{-1} = \mathcal{A}\left(\frac{\tau_{\rm c}}{1 + \tau_{\rm c}^{2}\omega_{0}^{2}} + \frac{4\tau_{\rm c}}{1 + 4\tau_{\rm c}^{2}\omega_{0}^{2}}\right).$$
(21)

Az illesztés eredményei a 3. táblázatban vannak összefoglalva.

45 K alatt, mint egyetlen szóba jöhető molekulamozgás a propillánc –CH₃ csoportjának alagutazó reorientációja lehet felelős $T_1(T)$ alakjáért. Az (*a*) minimum (23. ábra) a metilcsoport 45 K körül beinduló szabad reorientációjának (20. ábra, kék nyíl) köszönhető. ~120 K-nél a propillánc új típusú

	T_1 minimum		
	(a)	<i>(b)</i>	(ĉ)
$\tau_0 (10^{-12} \text{ s})$	3.18	0.14	0.14
E (kJ mol ⁻¹)	3.90	13	19
$A (10^9 \text{s}^{-2})$	0.33	2.3	1.2

Táblázat [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆] (BF₄)₂: A mért ¹H T₁ adatokra illesztett paraméterek ((21) egyenlet). Jelöléseket lásd 23. ábrán.^[83]

reorientációja, (*b*) minimum, indul be, ami valószínűleg kiterjed a lánc közepi $-CH_2$ - csoportra is (20. ábra, piros és kék nyíl).²⁴ A (*c*) minimum szintén a $-CH_2$ - CH_3 csoporthoz köthető: 200 K felett egy újabb reorientáció típus aktiválódik.

²³ Ld. 4.4 fejezet

A korrelációs idő és aktiválási energia értékek (3. táblázat) összhangban vannak a fenti hipotézissel. A metilcsoport reorientációja a legkisebb térigényű és a komplexek felszínén helyezkedik el (9. ábra): mozgásához kis energiagátat kell legyőznie. A –CH₂–CH₃ csoport egészének reorientációja (20. ábra, piros és kék nyíl) sokkal nagyobb szabad helyet követel és energiaigényesebb is.

A ~135 K-nél lévő törést az 5.2.2 fejezet eredményeivel együtt tárgyaljuk.

5.2.2 ¹⁹F és ¹¹B magspin-rács relaxációs idő

A ¹⁹F és ¹¹B magok spin-rács relaxációs ideje a BF₄⁻ anion reorientációjáról szolgáltat ismereteket. A

méréseket ¹⁹F magon v_0 = 29.00 és 83.50 MHz-en telítés-visszaépülés, ¹¹B-on ν_0 = 29.05 MHz-en átfordításvisszaépülés módszerrel végeztük.²⁵ A ¹⁹F relaxáció T <150 K-en két, T > 150 K-en egy exponenciálissal volt illeszthető. A kettős relaxáció és ^{19}F $^{1}\mathrm{H}$ magok az keresztrelaxációját jelzi (2 relaxációs csatorna, 22. ábra). A bór magok szinte csak



24. Ábra [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹¹B és¹⁹F spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Az illesztett görbék paraméterei a 4. táblázatban láthatók.^[84]

a fluor magoknak való energia átadással relaxálnak, exponenciális lefutással (2 relaxációs csatorna).

A ¹⁹F T_1 hőmérsékletfüggését (24. ábra) a (3) egyenlettel lehet megkapni: $T_1 = R_I^{-1} = R_F^{-1}$ (*I*: ¹⁹F, *S*: ¹H). A 85 K-es minimumnak kis válla van, ami szintén a nem elhanyagolható járulékú R_{FH} tagot jelez a (2) kifejezésben. R_F relaxációsebességi mátrixelem általánosan:^[68]

$$R_{F} = \frac{2}{3} \gamma_{F}^{2} \Delta M_{FF} g(\omega_{F}, \tau_{F}) + \frac{1}{3} \gamma_{F}^{2} \sum \Delta M_{FB} g_{F}(\omega_{BF}, \tau_{F}) + \alpha \gamma_{F}^{2} \Delta M_{FH} g_{F}(\omega_{HF}, \tau_{F}) + \beta \gamma_{F}^{2} \Delta M'_{FH} g_{F}(\omega_{HF}, \tau_{H}).$$
(22)

A $g(\omega, \tau)$ spektrális sűrűség függvények:

$$g(\omega_{i},\tau_{i}) = \frac{\tau_{i}}{1+\omega_{i}^{2}\tau_{i}^{2}} + \frac{4\tau_{i}}{1+4\omega_{i}^{2}\tau_{i}^{2}},$$
(23)

²⁴ Vö. a *c* cellaparaméter hőmérsékletfüggése, 3.3.1 fejezet

$$g_{\rm F}(\omega_{\rm SF},\tau_{j}) = \frac{\tau_{j}}{1 + (\omega_{\rm S} - \omega_{\rm F})^{2} \tau_{j}^{2}} + \frac{3\tau_{j}}{1 + \omega_{i}^{2} \tau_{j}^{2}} + \frac{6\tau_{j}}{1 + (\omega_{\rm S} + \omega_{\rm F})^{2} \tau_{j}^{2}},$$
(24)

i és *j* indexek: ¹H vagy ¹⁹F; *S* index: ¹H, ¹⁰B, vagy ¹¹B.

Az (22) egyenletben ΔM_{ij} az *i*-ik mag második momentumához a *j*-ik maggal való kölcsönhatás járuléka, amit a ΔM_{ij} -t szorzó $g(\tau_k)$ spektrális sűrűség függvényű reorientáció kiátlagol. Az (22) egyenlet második tagjában az összegzés ¹⁰B és ¹¹B izotópokra történik. Az α és β együtthatók értéke a korrelációs függvények mozgások általi átlagolódásának módjától függ.

Az (22)-(24) egyenletek segítségével illesztettünk görbét az $55 \le T \le 85$ K szakaszra (24. ábra). A spektrális sűrűség függvények szorzóit a C_{ij} változókba vontuk össze. $\tau_{\rm H}$ -t az ¹H T_1 mérésekből kaptuk (3. táblázat). Az illesztést a ¹⁹F és ¹¹B T_1 adatokra egyszerre végeztük, a paraméterek értékei a 4. táblázatban találhatók. $\Delta M'_{\rm HF}$ elhanyagolhatóan kicsinek adódott, ahogy azt vártuk.

A ¹⁹F T₁ frekvencia független szakaszán (90-120 K, 24. ábra) a mért értékek nagyobbak az előző il-

lesztett görbe extrapolációjánál. Az átlagos F–H távolság eszerint eltérő 90 K alatt és fölött. A mért T_1 görbe meredekségéből számolt aktiválási energia (5.84 kJ mol⁻¹) valamivel nagyobb az előző szakaszra számoltnál (4. táblázat).

$E (kJ mol^{-1})$	$\tau_{\rm F} (10^{-12} \text{ s})$	C_{ij} (10 ⁹	^o s ⁻²)
5.35	1.05	1.1 (FF),	1.1 (F ¹⁰ B),
		3.0 (F ¹¹ B),	3.0 (FH),
		2.4 (¹¹ BF)	

4. Táblázat [Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂: A BF₄[−] anion reorientációját jellemző, 55 ≤ T ≤ 85 K ¹⁹F és ¹¹B T₁ adatokra illesztett paraméterek.^[84]

120 és 150 K között helyi T_1 minimum van. 135 K körül a ¹H, ¹⁹F és ¹¹B $T_1(T)$ lefutása is megtörik (23, 24. ábra). 150 K fölött a BF₄⁻ anion reorientáció aktiválási energiája 5.16 kJ mol⁻¹-ra csökken. Ezek az eredmények a propilláncot és az aniont érintő "reorientációs szerkezetváltozás"-ra utalnak 130-140 K körül.

A 225 K-nél jelentkező ¹¹B T_1 minimum (24. ábra) formálisan nagy aktiválási energiájú, kis második momentum csökkenéssel járó, gyors reorientációval írható le; valószínűleg kvadrupólusos eredetű.²⁶ Behatóbb vizsgálatát tervezzük.

5.3 [Fe(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

5.3.1 ¹H magspin-rács relaxációs idő

A méréseket $v_0 = 87.60$ MHz-en telítés-visszaépülés²⁷ módszerrel végeztük. A relaxáció az egész vizsgált hőmérséklettartományban exponenciális (③ relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció nem érzékelhető.

²⁵ Ld. 4.4 fejezet

²⁶ Ld. 4.3.1 fejezet

A T_1 spin-rács relaxációs hőmérsékleti spinátidő menetet mutató vegyületekre jellemző lefutású (25. ábra): a spinátmenet hőmérséklete ($T_c \approx 130$ K) fölött a relaxációs idő rövid (egy nagyságrenddel kisebb a Zn-ptz T_1 -énél), T_c körül pedig két nagyságrenddel változik néhány kelvin alatt.^[23,36,85] A paramágneses HS állapotú Fe^{^{II}} jelenléte miatt kisebbek a T_1 értékek



25. Ábra [Fe-*n*-propil-1*H*-tetrazol]₆](BF₄)₂: ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Teli kör: T_{1,p} = (T_{1,Fe-ptz}⁻¹ - T_{1,Zn-ptz}⁻¹)⁻¹; görbe: (25) egyenlet illesztése.^[83]

(0.014-1.8 s). T_c alatt hasonló vegyületeknél korábban nem tapasztalt viselkedés látható: éles V-alakú minimum ~9 K-nél.

A HS állapotú Fe^{II} párosítatlan elektronjai miatt lehetővé válik az elektron relaxáció és a spindiffúzió is. A spin-rács relaxációs idő vizsgálatához használt modell leírása a 4.3.2 fejezetben található. A megfelelő határeset kiválasztásához a következő paraméterbecslést használtuk. A $\gamma_{\rm HS} = 1$ tartományban az egyetlen HS állapotú Fe^{II}-t tartalmazó gömb sugarát a komplex kation effektív sugarával ($R \ge 0.73$ nm), a spindiffúziós gát sugarát a legrövidebb Fe^{II}–H távolsággal (b = 0.34 nm) közelítettük. β kiszámításához (Függelék 8.2 fejezet, (11) egyenlet) meg kell becsülni D spindiffúziós állandót és τ_c -t, a párosítatlan elektronspinek χ összetevőjének korrelációs idejét. Bloembergen^[73] szerint $D = a^2/50T_2$; a ¹H-ek átlagos távolsága $a \approx 0.37$ nm, T_2 spin-spin relaxációs idő a spektrum félérték szélességének reciprokával becsülhető ($\Delta \omega_{290 \text{ K}} = 37.89 \cdot 2\pi$ kHz), így $D \approx 6.52 \cdot 10^{-16}$ m² s⁻¹. Az 1. vagy a 2. esetet feltételezve τ_c a mért T_1 adatokból számítva 10^{-13} , ekkor $\beta = 0.1$ nm. Eszerint a gyors diffúziós 1. eset ($R > b \gg \beta$) érvényes $\gamma_{\rm HS} = 1$ -re. Ha a HS állapotú Fe^{II}-k koncentrációja csökken ($\gamma_{\rm HS} < 1$), R nő, vagyis továbbra is fennáll az előbbi kritérium.

A propillánc ¹H-jei kívül esnek a spindiffúziós gát sugarán, ezért hatásuk megjelenik a mért T_1 értékekben, amit a $T_{1,d}$ taggal vettünk figyelembe. A molekulán belüli reorientációs mozgásokat leíró

²⁷ Ld. 4.4 fejezet

 $T_{1,d}$ -t azonosnak tekintettük a Zn-ptz spin-rács relaxációs idejével, hiszen a két vegyület izomorf. A $T_1^{-1} = T_{1,p}^{-1} + T_{1,d}^{-1}$ kifejezést illesztettük,

$$T_{1,p}^{-1} = \frac{4\pi}{3b^3} N_p \overline{C}$$
 (25)

a 4.3.2 fejezet (16) egyenlete alapján.^[36,85] $N_p = N(T)\gamma_{HS}(T)$, ahol N(T) a Fe-ptz komplexek száma egységnyi térfogatban. A 25. ábrán látható illesztésből $\tau_c = 1.0 \cdot 10^{-13} \text{ s} \cdot \exp(3.0 \cdot 10^3/\text{RT})$.

A Zn- és a Fe-ptz-n mért ¹H spin-rács relaxációs idők összevetéséből kitűnik, hogy a Fe-ptz-ben γ_{HS} > 0 még a legalacsonyabb hőmérsékleteken is (23. és 25. ábra), ami azt jelenti, hogy még jóval spinátmenet hőmérséklete alatt is vannak HS állapotú Fe^{II} ionok.

A ~9 K-es minimum értelmezésére visszatérünk az 5.3.3 fejezetben.

5.3.2 ¹⁹F és ¹¹B magspin-rács relaxációs idő

A ¹⁹F ill. ¹¹B magok spin-rács relaxációs ideje a BF_4^- anion reorientációjáról szolgáltat ismereteket. A méréseket ¹⁹F magon $v_0 = 29.00$ és 83.50 MHz-en telítés-visszaépülés, ¹¹B-on $v_0 = 29.00$ MHz-en átfordítás-visszaépülés módszerrel végeztük.²⁸ A relaxáció az egész vizsgált hőmérséklettartományban exponenciális (③ relaxációs csatorna, 22. ábra).

A 4.3.2 fejezet alapján a ¹⁹F magokra diffúzió korlátozott eset érvényes, hiszen nincsenek kémiai kötéseken keresztül kapcsolatban a Fe^{II} ionokkal, vagyis a spindiffúzió nem lehet hatásos. A diffúzió korlátozott esetben

$$T_{1,p} = \frac{3}{8\pi N_p \overline{C}^{1/4} D^{3/4}}$$
(26)

²⁸ Ld. 4.4 fejezet

a 4.3.2 fejezet (16) egyenlete alapján.^[36,85] A 130-300 K szakaszra az ¹H T_1 adatoknál használt eljárást alkalmaztuk. Az elektronspinekre $\tau_c = 1.0 \cdot 10^{-13}$ s · exp(3.0·10³/RT), N(T)-t az elemi cella paraméte-

rekből számítottuk,^[50] és irodalmi $\gamma_{\rm HS}(T)$ -t adatokat használtunk^[86]. T_2 -t a ¹⁹F spektrum félérték szélességének reciprokával becsültük. A többi állandó paramétert egyetlen illesztési változóval vettük figyelembe. Az eredményül kapott görbék a 26. ábrán láthatók.

A gyors diffúziós modell meredekebb görbéket ad, melyek frekvenciafüggetlenek ebben a hőmérséklettartományban,



26. Ábra [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂: ¹¹B és¹⁹F spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Teli kör: T_{1,p} = (T_{1,Fe-ptz}⁻¹ - T_{1,Zn-ptz}⁻¹)⁻¹; sima görbe: (26) egyenlet illesztése; szaggatott görbe: BF₄⁻ reorientáció, illesztett paraméterek: 5. táblázat.^[84]

vagyis valóban a diffúzió korlátozott eset érvényes a ¹⁹F magokra.

A Zn- és a Fe-ptz komplexek $T_1(T)$ adatainak elvárásaink szerint 100 K alatt nagyjából egybe kell esni, mert itt $\gamma_{\text{HS}} \approx 0.^{[12,44,86,87]}$ A Fe-ptz mért mágneses momentuma (27. ábra) 55-85 K-nél elhanyagolhatóan kicsi és alapvetően ugyanazok a T_1 minimumok voltak mérhetők, mint a Zn-ptz-nál (24. ábra) és az értük felelős BF₄⁻ reorientáció aktiválási energiája és korrelációs ideje is nagyon közel esik a Zn-ptz-éhoz (vö. 4. és 5. táblázat).

Mivel a két vegyület molekulán belüli reorientációs dinamikája a ¹H, ¹¹B és ¹⁹F $T_1(T)$ görbék által

igazoltan azonosnak tekinthető a Fe-ptz kvázi diamágneses hőmérséklettartományában és mivel izomorfak, nagyobb hőmérsékleteken is megegyező reorientációs tulajdonságokat feltételezünk.

$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\tau_{\rm F} (10^{-12} {\rm s})$	C _{ij} (1	09 s ⁻²)
5.20	1.19	0.78 (FF),	0.60 (F ¹⁰ B),
		1.7 (F ¹¹ B),	0.19 (FH),
		1.4 (¹¹ BF)	

5. Táblázat [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. A BF₄[−] anion reorientációját jellemző, 55 ≤ T ≤ 85 K ¹⁹F és ¹¹B T₁ adatokra illesztett paraméterek.^[84]

50 K alatt, a ¹H $T_{\rm 1}$ adatokhoz hasonlóan, a ¹⁹F $T_{\rm 1}$ sokkal

kisebb a Fe-ptz-ban, mint a Zn-ptz-ban, és V-alakú minimum tapasztalható, értelmezésére a következő alfejezetben térünk vissza.

5.3.3 Mágnesezettség mérés

Fe-ptz egykristályon hőmérséklet- és kristályorientáció függő mágnesezettség méréseket végeztünk (27. ábra) a Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet Kísérleti Szilárdtestfizikai Osztályán, Quantum Design gyártmányú SQUID (szupravezető kvantuminterferométer) magnetométerrel.^[88]



A mágnesezettség 50 K fö-^{27.} Ábra [Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Mágnesezettség hőmérsékletfüggése, B = 5 T. *B* párhuzamos (piros) ill. merőleges (kék) az elemi cella *e*-tengelyére nézve.^[88] lötti viselkedése megfelel az elvárásoknak: a spinátmenet hőmérséklete fölött a Curie-törvényt követi, majd hirtelen lecsökken, ahogy γ_{HS} a nullához közelít. 50 K alatt azonban teljesen váratlanul ismét növekedni kezd. Ez utóbbi eredménnyel összefüggésbe hozható az ¹H és ¹⁹F T_1 szokatlan hőmérsékletfüggése (25. és 26. ábra). Mindkét módszer adatai arra utalnak, hogy a rendszer nem tekinthető diamágnesesnek, vagyis $\gamma_{HS} > 0$. Az 5 és 10 K-en mért M(B) görbék lefutása eltér az egyszerű paramágnesességet leíró Brillouin-Langevin-törvénytől.

A jelenség behatóbb elemzése folyamatban van.

5.4 [Zn(1-etil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

5.4.1 ¹H magspin-rács relaxációs idő

A méréseket $v_0 = 31.06$ és 86.50 MHz-en telítés-visszaépülés²⁹ módszerrel végeztük. A T < 70 K és a 90 < T < 300 K-es szakaszon a relaxáció exponenciális (\mathbb{O} relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció nem érzékelhető. 70 és 90 K között a relaxáció két exponenciálissal írható le.

 T_1 hőmérsékletfüggése (28. ábra) két fő minimumot mutat, amik az etillánc különböző reorientációs mozgásait jelzik. T_1 minimum

А	moz	zgásokat	jellemző	$ au_0$ korreláció	ós idő
és	E a	ktiválási	energia	paraméterek	(4.3.1

			T_1 minimu	ım	
	(a)	(<i>b</i>)	(c)	(d)	(<i>e</i>)
$\tau_0 (10^{-12} \text{ s})$	51.4	8.01	0.680	0.124	0.0126
E (kJ mol ⁻¹)	0.660	1.54	11.7	8.90	14.0
$A(10^8 \text{s}^{-2})$	0.249	1.32	20.4	2.76	8.64

 Táblázat [Zn(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. A mért ¹H T₁ adatokra illesztett paraméterek ((21) egyenlet). Jelöléseket lásd a 28. ábrán.^[89]

²⁹ Ld. 4.4 fejezet

fejezet) meghatározásához a (21) egyenlettel megadott BPP-görbéket illesztettünk. Az illesztés eredményei a 6. táblázatban vannak összefoglalva.

Az (*a*) minimumért (28. ábra) az etillánc –CH₃ csoportjának alagutazó reorientációja lehet felelős. Az (*b*) minimum a metilcsoport 20 K körül beinduló szabad reorientációjának köszön-



28. Ábra [Zn(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. A görbék a (21) egyenletnek felelnek meg, az illesztett paraméterek a 6. táblázatban láthatók.^[89]

hető (kék nyíl, 20. ábra), ami kis tér- és energiaigényű, így már alacsony hőmérsékleten is beindulhat.

A 70-90 K-es szakaszon a relaxáció két exponenciálissal jellemezhető és $T_1(T)$ nem írható le molekulacsoportok reorientációs mozgásainak feltételezésével. Itt valószínűleg folyamatosan változnak az aktív reorientáció típusokat jellemző paraméterek.

A 90 K fölötti hőmérséklettartományban $T_1(T)$ három BPP-görbe szuperpozíciójával illeszthető (28. ábra és 6. táblázat), melyek az etilcsoport reorientációs mozgásait jellemzik (piros és kék nyíl, 20. ábra). Erre utal, hogy ehhez a mozgáshoz nagyobb szabad tér szükséges és az aktiválási energiája is nagyobb.

5.4.2 ¹⁹F magspin-rács relaxációs idő

A ¹⁹F magok spin-rács relaxációs ideje a BF₄⁻ anion reorientációjáról szolgáltat ismereteket. A méré-

seket ¹⁹F magon ν_0 = 83.55 MHz-en telítésvisszaépülés.³⁰ A ¹⁹F relaxáció két exponenciálissal volt illeszthető. A kettős relaxáció az ¹H és ¹⁹F magok keresztrelaxációját jelzi (@ relaxációs csatorna, 22. ábra).

Az 5.2.2 fejezetben leírtak szerint végezve a kiértékelést a 180 K körül jelentkező széles minimum (29. ábra) két,

$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\tau_{\rm F} (10^{-13} \text{ s})$	C_{ij} (10	9 s ⁻²)
12.2	4.18	(<i>a</i>) 1.42 (FF),	0.06(F ¹⁰ B),
		0.16 (F ¹¹ B), 0.13 (¹¹ BF)	0.14(FH),
14.4	4.56	 (b) 1.42 (FF), 0.15 (F¹¹B), 0.12 (¹¹BF) 	0.05 (F ¹⁰ B), 0.70 (FH),

7. Táblázat [Zn(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. A BF₄⁻ anion reorientációját jellemző, 110 $\leq T \leq$ 300 K ¹⁹F T_1 adatokra illesztett paraméterek.^[89]

³⁰ Ld. 4.4 fejezet

A két reorientáció jellemző paraméterek értékei (7. táblázat) igen közel esnek egymáshoz, kivéve a fluormagoknak hidrogénmagokkal való kölcsönhatás járulékára jellemző $C_{\rm FH}$ paramétert. Ez az eredmény arra utal, hogy a 110 K fölötti hőmérséklettartományban az anionok azonos típusú reorientációs mozgást végeznek, de két, a ¹⁹F–¹H átlagos távolságok szempont-



29. Ábra [Zn(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹⁹F spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Az illesztett görbék paraméterei a 7. táblázatban láthatók.^[89]

jából eltérő környezetben. Az anionokon végzett mérésekkel tehát megkülönböztethetők a nem egyenértékű rácshelyzetekben lévő eltérő szimmetriájú kationkomplexek (11. ábra).

5.5 [Fe(1-etil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

5.5.1 ¹H magspin-rács relaxációs idő

A méréseket $v_0 = 86.50$ MHz-en telítés-visszaépülés³¹ módszerrel végeztük. A relaxáció a 94 K fö-

lötti hőmérséklettartományban exponenciális (③ relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció nem érzékelhető. A Fe-etz kristályaiban a két nem egyenértékű rácshelyzetben lévő komplex kation közül csak az egyik végez spinátmenetet ($T_c = 105$ K). Ennek megfelelően 94 K alatt a relaxáció két ex-



30. Ábra [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Üres kör: $T_{1,p} = (T_{1,\text{Fe-etz}}^{-1} - T_{1,\text{Zn-etz}}^{-1})^{-1}$; görbe: (25) egyenlet illesztése.^[89]

³¹ Ld. 4.4 fejezet

ponenciálissal írható le: a hosszabb összetevő a LS állapotú, A helyzetű komplexre, a rövidebb pedig a HS állapotú B, és a még spinátmenet előtt álló HS állapotú A helyzetű komplexekre jellemző.

A rövidebb összetevőt figyelmen kívül hagyva T_1 hőmérsékleti spinátmenetet mutató vegyületekre jellemző lefutású (30. ábra): a T_c fölött a relaxációs idő rövid (egy nagyságrenddel kisebb a Zn-etz T_1 -énél), T_c körül pedig nagyságrenddel változik néhány kelvin alatt.^[23,36,90] A paramágneses HS állapotú Fe^{II} jelenléte miatt kisebbek a T_1 értékek. 50 K alatt hasonló vegyületeknél korábban nem tapasztalt viselkedés látható: 30 K-nél hirtelen durván megváltozik mindkét T_1 összetevő hőmérsékletfüggése.

A HS állapotú Fe^{II} párosítatlan elektronjai miatt lehetővé válik az elektronspin relaxáció és a magspin-diffúzió is. A spin-rács relaxációs idő vizsgálatát az 5.3 fejezetben leírtak szerint végeztük. A $\gamma_{\rm HS} = 1$ tartományban az egyetlen HS állapotú Fe^{II}-t tartalmazó gömb sugarát a komplex kation hatékony sugarával ($R \ge 0.77$ nm), a spindiffúziós gát sugarát a legrövidebb Fe^{II}–H távolsággal (b = 0.35 nm) közelítettük. $\beta = 0.18$ nm-nek adódott. Eszerint a gyors diffúziós 1. eset ($R > b \gg \beta$) érvényes. A 30. ábrán látható illesztésből az elektronspin relaxációt jellemző korrelációs idő függvény: $\tau_c = 2.94 \cdot 10^{-13}$ s · exp($2.0 \cdot 10^3/RT$).

5.5.2¹⁹F magspin-rács relaxációs idő

A méréseket ¹⁹F magon $v_0 = 83.55$ MHz-en telítés-visszaépülés módszerrel végeztük.³² A relaxáció a 60 K fölötti hőmérséklettartományban exponenciális (③ relaxációs csatorna, 22. ábra), az ¹H ma-

gokkal való keresztrelaxáció nem érzékelhető. 60 K alatt a ¹⁹F magok is mérhetően különböző sebességgel relaxálnak a közelükben lévő Fe^{II} spinállapota szerint. Az ¹H T_1 T < 50 K tartománybeli szokatlan lefutását kiváltó ok a ¹⁹F T_1 hőmérsékletfüggésére is hasonló hatással kell legyen elvárásaink szerint. Erre utal a rövidebb összetevő viselkedése



 31. Ábra [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹⁹F spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. Üres kör: T_{1,p} = (T_{1,Fe-etz}⁻¹ - T_{1,Zn-etz}⁻¹)⁻¹; görbe: (26) egyenlet illesztése.^[89]

³² Ld. 4.4 fejezet

A ¹⁹F magokra diffúzió korlátozott eset érvényes, hiszen nincsenek kémiai kötéseken keresztül kapcsolatban a Fe^{II} ionokkal, vagyis a spindiffúzió nem lehet hatásos. Ezzel összhangban (R = 0.77 nm) > (b = 0.61 nm) > (β = 0.25 nm), azaz a 2. eset érvényes. Az erre az esetre vonatkozó (26) egyenlet illesztésével 31. ábrán látható görbe adódik. Az ¹H $T_1(T)$ elemzéséből kapott elektronspin relaxáció korrelációs idő függvényt használtuk.

5.6 $[Zn(1-metil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$

A méréseket ¹H magokon ν_0 = 31.06 MHz-en telítés-visszaépülés³² módszerrel végeztük. A 25 K < T < 135 K-es szakaszon a relaxáció exponenciális (O relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció nem

érzékelhető. Máshol a relaxáció két exponenciálissal írható le.

 T_1 hőmérsékletfüggése (32. ábra) két fő minimumot mutat, amik a metilcsoport különböző reorientációs mozgásait jelzik. A mozgásokat jellemző τ_0 korrelációs idő és E aktiválási energia paraméterek (4.3.1 fejezet) meghatározásához a (21) egyenlettel megadott BPP-görbéket illesztettünk. Az illesztés



32. Ábra [Zn(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése. A görbék a (21) egyenletnek felelnek meg, az illesztett paraméterek a 8. táblázatban láthatók.^[89]

eredményei a 8. táblázatban vannak összefoglalva.

Az (a) minimum (32. ábra) a metilcsoport 20 K körül beinduló szabad reorientációjának köszönhe-

tő (kék nyíl, 20. ábra). A (*b*) görbe egy másik fajta metilcsoport reorientációnak felel meg, mely nagyobb aktiválási energiája (8. táblázat) miatt magasabb hőmérsékleten hatékony. Az ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése T > 250 K-en újabb fajta metilcsoport reorientáció beindulását jelzi, melyet a hozzá tartozó minimumot leíró mérési pontok hiányában csak

	T_1 minimum		
	<i>(a)</i>	<i>(b)</i>	(ĉ)
$\tau_0 (10^{-13} \text{ s})$	18.5	0.441	_
$E (kJ mol^{-1})$	3.12	8.12	36
$A (10^9 \text{ s}^{-2})$	3.45	0.379	

 Táblázat [Zn(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. A mért ¹H *T*₁ adatokra illesztett paraméterek ((21) egyenlet). Jelöléseket lásd 32. ábrán.^[89] aktiválási energiájával tudunk jellemezni.

A T < 25 K és a T > 135 K-es hőmérséklettartományokban az ¹H magok relaxációjának két exponenciálissal leírható voltára a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció a legvalószínűbb magyarázat. Az Zn-etz és Zn-ptz vegyületekben is működik ez a kölcsönhatás, azonban az ¹H magok jelentős hányada olyan helyzetű, hogy rájuk nézve elhanyagolható nagyságú, így összességében nincs mérhető hatása. A Zn-mtz esetében helyzetéből adódóan minden ¹H mag azonos, mérhető nagyságrendű keresztrelaxációs kölcsönhatásban vesz részt a ¹⁹F magokkal.

5.7 [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂

A méréseket ¹H magokon $v_0 = 28.67$ és 87.37 MHz-en telítés-visszaépülés³³ módszerrel végeztük. A relaxáció a $T \ge 80$ K fölötti hőmérséklettartományban exponenciális (③ relaxációs csatorna, 22. ábra), a ¹⁹F magokkal való keresztrelaxáció nem érzékelhető. A Fe-mtz kristályaiban a két nem egyenértékű rácshelyzetben lévő komplex kation közül csak az egyik végez spinátmenetet ($T_c = 75$ K). Ennek megfelelően 80 K alatt a relaxáció két exponenciálissal írható le: a hosszabb összetevő a LS állapotú, A helyzetű komplexre, a rövidebb pedig a HS állapotú B, és a még spinátmenet előtt álló HS állapotú A helyzetű komplexekre jellemző.

A $\nu_0 = 28.67$ MHz-en mérteknél rövidebb összetevőt figyelmen kívül hagyva T_1 hőmérsékleti spinátmenetet mutató vegyületekre jellemző lefutású (33. ábra): a T_c fölött a relaxációs idő rövid (egy-három nagyságrenddel kisebb a Zn-mtz T_1 -énél), T_c körül pedig erősen nő (csökken) néhány kelvin alatt.^[23,36,90] A paramágneses HS állapotú Fe^{II} jelenléte



HS állapotú Feⁿ jelenléte **33.** Ábra [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. ¹H spin-rács relaxációs idő hőmérsékletfüggése.^[89] miatt kisebbek a T_1 értékek. 50 K alatt hasonló vegyületeknél korábban nem tapasztalt viselkedés látható: 30 K-nél hirtelen durván megváltozik mindkét T_1 összetevő hőmérsékletfüggése. Ez a jelenség a Fe-mtz-on nem látszik olyan világosan, mint a Fe-etz-on. 20 K alatt az ¹H magok relaxáció-

³³ Ld. 4.4 fejezet

ja valószínűleg továbbra is két exponenciálissal írható le, de az adott kísérleti körülmények nem tették lehetővé mindkettő kimérését.

A $v_0 = 87.37$ MHz-es ¹H $T_1(T)$ lefutása eltér a 28.67 MHz-estől: T_c fölött határozottan csökken (nő), T_c körül kb. egy nagyságrenddel változik, T_c alatt viselkedése megegyezik a T_c fölöttivel. A HS állapotú Fe^{II} hatását a rezonáns magok a külső állandó mágneses tér (mérési frekvencia) nagyságával arányosan egyre határozottabban érzik (33. ábra). T_c alatt ezen a mérési frekvencián is két T_1 összetevő van jelen, de a HS állapotú Fe^{II} ionokhoz tartozó az adott kísérleti körülmények között rendkívüli rövidsége miatt nem mérhető.

A HS állapotú Fe^{II} párosítatlan elektronjai miatt lehetővé válik az elektron relaxáció és a spindiffúzió is. A spin-rács relaxációs idő vizsgálatát az 5.3 fejezetben leírtak szerint végeztük. A $\gamma_{\rm HS}$ = 1 tartományban az egyetlen HS állapotú Fe^{II}-t tartalmazó gömb sugarát a komplex kation effektív sugarával ($R \ge 0.63$ nm), a spindiffúziós gát sugarát a legrövidebb Fe^{II}–H távolsággal (b = 0.36 nm) közelítettük. β kiszámításához szükség van a D spin-diffúziós állandó becsült értékére, ehhez pedig T_2 adat kell. T_2 már szobahőmérsékleten is túlságosan rövid a mérhetőséghez, ezért a jellemző tartományba eső három D értékre (1.00, 5.00, 10.00·10⁻¹⁶ m²s⁻¹) számoltunk: $\beta = 0.24$, 0.16, 0.13 nm-nek adódott (a = 0.27 nm). Eszerint a gyors diffúziós 1. eset ($R > b \gg \beta$) érvényes. A 33. ábrán látható, a $v_0 = 87.37$ MHz-es ¹H $T_1(T)$ adatokra végzett illesztésből az elektronspin relaxációt jellemző korrelációs idő függvény: $\tau_c = 1.42 \cdot 10^{-13}$ s · exp(1.5·10³/RT). A $v_0 = 28.67$ MHz-es ¹H $T_1(T)$ adatok hőmérsékletfüggése nem követi az elméletből adódót. Ennek oka tisztázásra vár.

6 Következtetések

Vizsgálatainkkal igazoltuk, hogy

- a hőmérsékleti spinátmenet dinamikus környezetben megy végbe: az [M(1-R-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ vegyületekben (M = Fe, Zn; R = metil, etil, *n*-propil) az anion és az alkilcsoport reorientációs mozgást végez; az M = Fe és Zn vegyületekben aktív molekuláris mozgások mérési hibán belül azonos megjelenési hőmérséklettel, aktiválási energiával és korrelációs idővel jellemzettek,
- 2) a ¹¹B és ¹⁹F nuklidokon végzett méréseink szerint az $[M(1-R-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$ vegyületek általános jellemzője a BF_4^- anion reorientációs mozgása,
- 3) az [M(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ kristályokban a propillánc három különböző reorientációs mozgást végez, melyek eltérő hőmérsékleteken aktiválódnak; 130-140 K körül a propilláncot és az aniont érintő "reorientációs szerkezetváltozás" történik, mely ok-okozati kapcsolatban van az M = Fe vegyület spinátmenetével, meghatározva annak hőmérsékletét,
- 4) az [M(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ kristályokban az etillánc öt különböző reorientációs mozgást végez, melyek eltérő hőmérsékleteken aktiválódnak; a 70-90 K-es szakaszon folyamatosan változnak az aktív reorientáció típusok; az anionok reorientációs mozgásai tükrözik a két nem egyenértékű kristályrács helyzetben lévő és különböző szimmetriájú kationkomplex által meghatározott eltérő anionhelyzeteket,
- az [M(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂ kristályokban a metilcsoport három különböző reorientációs mozgást végez, melyek eltérő hőmérsékleteken aktiválódnak,
- 6) az M = Fe vegyületekben az S = 2 állapotú Fe^{II} ionok jelenlétével jellemzett hőmérséklettartományban elektronspin relaxáció és a magspin diffúzió is működik; az ¹H magok relaxációja itt gyors diffúziós, míg a ¹⁹F magoké diffúzió korlátozott,
- 7) az M = Fe vegyületekben 50 K alatt a magspin-rács relaxáció hőmérsékletfüggése eddig nem tapasztalt, V-alakú minimumot mutat; sztatikus mágneses mérések alapján ennek valószínű oka a S ≠ 0 állapotú Fe^{II} ionok (eddig még részleteiben nem vizsgált és értelmezett) kollektív kölcsönhatása.

7 Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom

- témavezetőimnek: Vértes Attilának, aki harmadévességem óta egyengeti pályámat és Tompa Kálmánnak, aki megismertetett az NMR-spektroszkópia rejtelmeivel és szépségeivel. Mindkettőjüknek köszönetet mondok támogató biztatatásukért, átadott tudásukért, gondoskodásukról a kiváló munka- és emberi körülményekről, amiért minden lehetőséget megragadva lehetővé tették, hogy akadálytalanul juthassak előre pályámon,

Külön köszönetet mondok *Marek Tamásnak*, akivel együtt végeztük tanulmányainkat és kutatásainkat, és akitől feltétel nélkül való barátságával és emberségével irigylésre méltóan sokat kaptam.

8 Függelék

8.1 Vizsgált vegyületek kristálytani adatai

[Fe(1,10-fenantrolin)₂(NCS)₂]

<i>T</i> (K)	~293	~130
	elemi cella	
rendszer	ortorombos	ortorombos
tércsoport	$P_{ban}(D_{2b}^{14})$	$P_{ban}(D_{2b}^{14})$
a (nm)	1.31612 (18)	1.27699 (21)
<i>b</i> (nm)	1.01633 (11)	1.00904 (25)
c (nm)	1.74606 (19)	1.72218 (30)
V (nm³)	2.3382	2.2190
Ζ	4	4
	FeN ₆ mag	
Fe–N ⁱ (nm)	0.2199 (3)	0.2014 (4)
Fe–N ⁱⁱ (nm)	0.2213 (3)	0.2005 (4)
Fe–N(S) (nm)	0.2057 (4)	0.1958 (4)
N ⁱⁱ –Fe–N ⁱ (°)	76.1 (1)	81.8 (1)
$N(S)$ –Fe– N^i (°)	103.2 (1)	95.3 (1)
N(S)–Fe–N ⁱⁱ (°)	89.6 (1)	89.1 (1)

9. Táblázat [Fe(1,10-fenantrolin)2(NCS)2]. Kristálytani adatok.[43]

[Fe(1-n-propil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

$T(\mathbf{K})$	297	15
rendszer	romboéderes	triklin
tércsoport	R3	$P\overline{1}$
a (nm)	1.0833 (2)	1.069
<i>b</i> (nm)		1.077
c (nm)	3.3704 (6)	30.46
β (°)		92.00
γ(°)		120.27
$V(nm^3)$	3.425 (1)	3.029
Ζ	3	3

 Táblázat Fe(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Kristálytani adatok.^[49,50]

$[Zn(1-n-propil-1H-tetrazol)_6](BF_4)_2$

<i>T</i> (K)	190	110		
	elemi cella			
rendszer	romboéderes	romboéderes		
tércsoport	R3	R3		
a (nm)	1.0858 (1)	1.0876 (7)		
с (nm)	3.2501 (6)	3.1906 (3)		
$V(nm^3)$	3.3184 (6)	3.2630 (4)		
Ζ	3	3		
ZnN_6 mag				
Zn–N (nm)	0.2153 (4)	0.2165 (2)		
N4–Zn–N4 ⁱ (°)	90.4 (2)	90.76 (8)		
N4–Zn–N4 ⁱ (°)	89.6 (2)	89.24 (8)		

 Táblázat Zn(1-*n*-propil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Kristálytani adatok. A rácsparaméterek hexagonális rácsra vonatkoznak.^[56]

[Fe(1-etil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

$T(\mathbf{K})$	298
rendszer	triklin
tércsoport	$P\overline{1}$
a (nm)	1.0419 (3)
<i>b</i> (nm)	1.5709 (1)
c (nm)	1.8890 (9)
α (°)	71.223 (9)
β (°)	77.986 (10)
γ (°)	84.62 (1)
$V(nm^3)$	2.8620 (9)
Ζ	3

12. Táblázat [Fe(1-etil-1H-tetrazol)6](BF4)2. Kristálytani adatok.[18]

A helyzet		B helyzet		
Fe–N 1	0.2180 (4)	Fe–N 1	0.2203 (4)	
Fe–N 2	0.2182 (5)	Fe–N 2	0.2190 (5)	
Fe–N 3	0.2182 (5)	Fe–N 3	0.2196 (4)	
Fe–N 4	0.2187 (4)			
Fe–N 5	0.2185 (5)			
Fe–N 6	0.2183 (4)			

13. Táblázat [Fe(1-etil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Fe–N kötéshosszak (nm) a különböző helyzetű komplexekben.^[18]

[Fe(1-metil-1H-tetrazol)₆](BF₄)₂

T (K)	157	113
rendszer	monoklin	monoklin
tércsoport	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a (nm)	1.7778 (6)	1.7673 (7)
<i>b</i> (nm)	1.0215 (2)	1.0178 (5)
c (nm)	1.8625 (6)	1.8648 (8)
β (°)	114.03 (2)	114.27 (3)
$V(nm^3)$	3.089 (2)	3.058 (2)
Ζ	4	4

14. Táblázat [Fe(1-metil-1*H*-tetrazol)₆](BF₄)₂. Kristálytani adatok^[50]

8.2 Spin-rács relaxáció párosítatlan elektronspin jelenlétében

$$T_{1p}(\mathbf{r})^{-1} = \sum_{j} \frac{C_{j}}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}\right|^{6}}.$$
(1)

 M_0 az egyensúlyi magspin-mágnesezettség T rácshőmérsékleten $B_0 \hat{\chi}$ külső mágneses térben. \mathbf{R}_j a jik PI helye, és az összegzés a rács minden PI-án végigfut. $\omega_0 \tau_c \ll \omega_0 \tau_c'$, és:

$$C_{j} = 3\sin^{2}\theta_{j}\cos^{2}\theta_{j}\left(\frac{\gamma_{n}\gamma_{p}\hbar\mu_{0}}{4\pi}\right)^{2}S(S+1)\frac{\tau_{c}}{1+\omega_{0}^{2}\tau_{c}^{2}},$$
(2)

ahol θ_{j} a ($\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}$) vektor és a $B_{0}\hat{z}$ külső mágneses tér által bezárt szög; γ_{p} és γ_{n} a paramágneses központ ill. a mag giromágneses hányadosa; S a PI spinje, τ_{c} a PI spinje z tagjának korrelációs ideje, τ_{c}' a PI spinje x vagy y tagjának korrelációs ideje, $\omega_{0} = \gamma_{n}B_{0}$, és $\omega_{p} = \gamma_{p}B_{0}$.

$$b = \left(\frac{3a\langle\mu_{\rm p}\rangle_{\rm s}}{B_{\rm l}}\right)^{1/4},\tag{3}$$

 $\langle \mu_p \rangle_s$ a PI mágneses nyomatékának átlagos effektív értéke a spindiffúzió kioltásánál és *a* a szomszédos magspinek távolsága.

Feltéve, hogy $B_1 \approx \langle \mu_p \rangle_s / r^3$,

$$b_0 = \left(\frac{\langle \boldsymbol{\mu}_{\rm p} \rangle_{\rm s}}{B_{\rm l}}\right)^{1/3}.$$
(4)

Nyilvánvaló, hogy $b_0 > b$.

A "befolyási övezetek" sugara:

$$R = \left(\frac{3}{4\pi N_{\rm p}}\right)^{1/3},\tag{5}$$

ahol N_p a PI-ok száma a minta egységnyi térfogatában. A második közelítés: $D^{\alpha\beta} = 0$, ha $\alpha \neq \beta$, és $D^{11} = D^{22} = D^{33} = D$. A közelítésekkel a 4.3.2 fejezet (13) egyenlete leegyszerűsödik:

$$\frac{\partial m(\mathbf{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 m(\mathbf{r},t) - \frac{\overline{C}}{r^6} m(\mathbf{r},t).$$
(6)

A PI a koordinátarendszer középpontjában van, és a fenti egyenlet megoldásainak érdekes részében $r \leq R$. Még ezek az egyszerűsítések sem elegendőek T_1 magspin-rács relaxációs idő megkapásához, és további kerülőmódszerekhez kell folyamodni.

Jelölje M(t) a teljes megfigyelt mágnesezettséget a PI körüli gömbben:

$$\mathsf{M}(t) = 4\pi \int_{b_0}^{R} M(r,t) r^2 \mathrm{d}r \,. \tag{7}$$

Ebben a nem kölcsönható befolyási gömb modellben M(t) csak a PI-középpontú gömbben lévő magok közvetlen relaxációjával tud megváltozni. A diffúzió a mágnesezettséget csak a gömb egyik részéből a másikba mozdítja. Így, mivel az $r < b_0$ helyzetű magok nem megfigyelhetők és mivel amelyekre r < b, azokra D = 0 és így ezek nincsenek kapcsolatban a r > b magokkal:

$$\frac{\partial \mathsf{M}(t)}{\partial \mathsf{t}} = 4\pi \int_{b}^{\mathbb{R}} (M_{0} - M(r, t)) \frac{\overline{C}}{r^{6}} r^{2} \mathrm{d}r$$
(8)

Most tegyük fel, hogy a gömbben a mágnesezettség eloszlása olyan, hogy $\partial \mathbf{M}(t)/\partial t T_1$ időállandójú exponenciális. Ekkor

$$\frac{\partial \mathbf{M}(t)}{\partial \mathbf{t}} = \frac{\mathbf{M}(\infty) - \mathbf{M}(t)}{T_1} = \frac{4\pi}{T_1} \int_{b_0}^{R} (M_0 - M(r, t)) r^2 \mathrm{d}r.$$
(9)

A (8) és a (9) egyenletet egyesítve:

$$T_{1}^{-1} = \frac{\int_{b_{0}}^{R} \frac{m(r,t)\overline{C}}{r^{4}} dr}{\int_{b_{0}}^{R} m(r,t)r^{2} dr}.$$
(10)

Ha az exponenciális relaxációs folyamat valamely időpontjában ismert m(r,t), T_1 kiszámítható a fenti egyenletből. Ebből az egyenletből látszik, hogy T_1 nem különösen érzékeny m(r,t) pontos alakjára. A (6) egyenlet nem oldható meg szigorúan m(r,t)-re, de található időfüggetlen megoldás szigorúan m(r)-re^[77], és T_1 kiszámítható vele a (10) egyenletből. Bár m(r) nem biztos, hogy pontosan úgy néz ki, mint m(r,t), ezek a különbségek nem okozhatnak *nagy* hibákat T_1 kiszámításában.

A (6) egyenletben $\partial m(r,t)/\partial t = 0$ -t véve:

$$r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} \frac{r^2 \partial m(r)}{\partial r} - \frac{\beta^4}{r^6} m(r) = 0, \qquad \beta = \left(\frac{\overline{C}}{D}\right)^{1/4}.$$
(11)

A β mennyiség hosszúság dimenziójú és a közvetlen relaxáció és a spindiffúzió versengő járulékának mértéke. m(r) egyenlete másodrendű differenciálegyenlet és megoldásában két tetszőleges állandó van, melyek értékét a peremfeltételekből lehet meghatározni. Mivel r < b esetén D = 0, nem haladhat át mágnesezettség a PI körüli b sugarú gömbön. Így

$$4\pi r^2 D\left(\frac{\partial m(r)}{\partial r}\right)_r = 4\pi \int_b^r \frac{\overline{C}}{r^6} m(r) r^2 \mathrm{d}r \,. \tag{12}$$

A fenti egyenletben az integrál r = b-nél eltűnik úgy, hogy $[\partial m(r) / \partial r]_b = 0$, és megvan az első peremfeltétel. A (12) és a (10) egyenletet egyesítve:

$$T_1^{-1} = R^2 D \frac{\left(\frac{\partial m(r)}{\partial r}\right)_R}{\int\limits_{b_0}^R m(r)r^2 \mathrm{d}r}.$$
(13)

A második peremfeltétel mesterséges, mágnesezettség-nyelő van r = R-nél: m(R) rögzített m_1 értékű legyen. m_1 értéke végül is kiesik T_1 kifejezéséből, vagyis aktuális értéke nem fontos. A mágnesezettség-nyelő mesterséges eszköz a egyenlet nem triviális megoldásához. Ennek, éppúgy, mint az egyparamágneses-ion-modellnek (EPIM), meglehetősen jól *kell* működni $\beta \ll R$ esetén, mivel ebben az esetben a befolyási gömbök határának közelében a közvetlen kölcsönhatás elhanyagolható járulékot ad T_1 -hez.^[77] A $\beta \ll R$ eset megoldásainak van a legkisebb érvényessége, mert:

- (1) T_1 erősen függ a mágnesezettség határokhoz közeli viselkedésétől.
- (2) A befolyási gömbök határának közelében a magokra számos PI hat, így az EPIM már nem érvényes.
- A következő helyettesítésekkel

$$m(r) = r^{-1/2} \chi(z), \quad z = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{r}\right)^2,$$
 (14)

a (11) egyenlet átmegy a módosított Bessel-egyenletbe:

$$\chi^{2} \frac{d^{2} \chi(\chi)}{d\chi^{2}} + \chi \frac{d\chi(\chi)}{d\chi} - \left(\chi^{2} + (1/4)^{2}\right) \chi(\chi) = 0.$$
(15)

A (15) egyenletnek $I_{1/4}(z)$ és $I_{-1/4}(z)$ lineárisan független megoldásai vannak, ahol

$$I_{\pm\nu}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(z/2)^{\pm\nu+2m}}{m!\Gamma(\pm\nu+m+1)}$$
(16)

v tört értékeire. Megengedve, hogy

$$K_{\nu}(z) = K_{-\nu}(z) = \pi \frac{I_{-\nu}(z) - I_{\nu}(z)}{2\sin\nu\pi},$$
(17)

a (11) egyenlet felírható így:

$$m(r) = r^{-1/2} \left(AI_{1/4} \frac{\beta^2}{2r^2} + BK_{1/4} \frac{\beta^2}{2r^2} \right), \tag{18}$$

az *A* és *B* állandót az előzőekben tárgyalt peremfeltételekből kell meghatározni. Az első peremfeltételből:

$$\frac{\mathcal{A}}{B} = \frac{K_{-3/4}(\delta)}{I_{-3/4}(\delta)}, \qquad \delta = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{b}\right)^2.$$
(19)

A második peremfeltételből:

$$m_1 = R^{-1/2} \Big(\mathcal{A}I_{1/4}(\Delta) + BK_{1/4}(\Delta) \Big), \quad \Delta = \frac{1}{2} \Big(\frac{\beta}{R} \Big)^2.$$
 (20)

Megoldva A-ra és B-re és az eredményeket (18) egyenletbe helyettesítve:

$$m(r) = m_1 \left(\frac{R}{r}\right)^{1/2} \frac{K_{3/4}(\delta) I_{1/4}\left(\frac{\beta^2}{2r^2}\right) + I_{-3/4}(\delta) K_{1/4}\left(\frac{\beta^2}{2r^2}\right)}{K_{3/4}(\delta) I_{1/4}(\Delta) + I_{-3/4}(\delta) K_{1/4}(\Delta)}.$$
(21)

Az (21) egyenletet (13)-be helyettesítve megkapjuk az általános kifejezést T_1 -re:

$$T_{1}^{-1} = \frac{4\pi\lambda N_{p}D\beta^{2}}{R} \frac{I_{-3/4}(\delta)K_{-3/4}(\Delta) - I_{-3/4}(\Delta)K_{-3/4}(\delta)}{I_{-3/4}(\delta)K_{1/4}(\Delta) - I_{1/4}(\Delta)K_{-3/4}(\delta)},$$
(22)

$$\lambda^{-1} = \frac{3}{m_1 R^3} \int_{b_0}^{R} m(r) r^2 \mathrm{d}r.$$
(23)

A λ tag m(r)-nek r = R-nél vett értékéhez viszonyított átlagértékének mértéke, és független m_1 -től.

m(r), λ , és T_1 bonyolult függvénye Δ -nak és δ -nak. Számos határesetben egyszerűsíthetők ezek a függvények és az eredményekből némi fizikai betekintés nyerhető.

1. Eset: $R > b \gg \beta$. Ekkor $1 \gg \delta > \Delta$. A módosított Bessel-függvényekben ((21) és (22) egyenlet) a független változók sokkal kisebbek egynél, így a függvények hatványsorba fejthetők és csak az első tagot tartjuk meg. Ezzel az egyszerűsítéssel:

$$m(r) \cong m_1 \left(1 - \frac{\beta^4}{3b^3} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) + \frac{1}{12} \beta^4 \left(\frac{1}{r^4} - \frac{1}{R^4} \right) \right),$$
(24)

$$\lambda \cong 1 + \left(\frac{b_0}{R}\right)^3. \tag{25}$$

A (24) egyenlet szerint m(r)majdnem egyenlő m_1 -lel bármely r-re, kivéve a diffúziógát közelében (34. ábra (1) görbe). Ez elfogadható, mert ebben az esetben a közvetlen relaxációs tag kicsi és nem képes nagy spinhőmérséklet-gradiens kialakítására. T_1 uralkodó tagjának (4.3.2 fejezet, (16) egyenlet) a különböző paraméterektől való függése az 15. táblázatban található.



34. Ábra m(r) δ és Δ különböző értékeinél. R önkényesen 10*b*. β 0.5*b* és 100*b* között változhat, így δ0.125-től 5000-ig fut.^[41]

2. Eset: $R \gg \beta \gg b$. Ekkor $\delta \gg 1 \gg \Delta$. A (21) és (22) egyenlet megint egyszerűsíthető az egynél sokkal kisebb független változójú módosított Bessel-függvények hatványsorba fejtésével és csak az első néhány tag megtartásával, és az 1-nél nagyobb független változójú módosított Besselfüggvények aszimptotikus sorbafejtésével. Ezzel az egyszerűsítéssel:

		T_1 kitevő függése					
Eset	Feltétel	\overline{C}	B_0	$ au_{ m c}$	$N_{\rm p}$	b	D
Gyors diffúzió	$\delta \ll 1$ $\Delta \ll 1$	-1	2	1	-1	3	0
Diffúzió ko r látozott	$\delta \gg 1$ $\Delta \ll 1$	_1/4	1/2	1/4	-1	0	_3/4
Eltűnő diffúzió	$\delta \gg 1$ $\Delta \sim 1$	-1/2	1	1/2	-4/3	0	_1/2

15. Táblázat T_1 relaxációs idő: a fő tagok \overline{C} , B_0 , τ_c , N_p , b, és D függése $\omega_0 \tau_c \gg 1$ feltétel mellett.^[41]

$$m(r) \cong \frac{0.70m_1}{1 - 0.68\frac{\beta}{R}} \left(\frac{r}{\beta}\right)^{1/2} e^{\frac{-\beta^2}{2r^2}}, \qquad r \ll \beta$$
(26)

$$m(r) \cong m_1 \left(1 + 0.68 \left(\frac{\beta}{R} - \frac{\beta}{r} \right) \right), \qquad r \gg \beta$$
(27)

$$\lambda = 1 + 0.34 \frac{\beta}{R},\tag{28}$$

A (26) és (27) egyenlet szerint m(r) majdnem egyenlő m_1 -lel bárhol, ahol $r > \beta$, ahol pedig $r < \beta$, gyorsan lecsökken kis értékre (34. ábra, (3) görbe). Mint az 1. esetben, λ jól közelíthető 1-gyel. β/R \ll 1 esetre T_1 uralkodó tagjának (4.3.2 fejezet, (17) egyenlet) a különböző paraméterektől való függése az 15. táblázatban található.

3. Eset: $\beta \gg R > b$. Ekkor $\delta \gg \Delta \approx 1$. A (21) és (22) egyenletbeli módosított Bessel-függvények független változói nagyobbak 1-nél: aszimptotikusan fejthetők sorba. Ezzel az egyszerűsítéssel:

$$m(r) = m_1 \left(\frac{r}{R}\right)^{1/2} \left(1 + e^{\frac{\beta^2}{r^2} - \frac{\beta^2}{b^2}} - e^{\frac{\beta^2}{R^2} - \frac{\beta^2}{b^2}}\right) \left(1 + \frac{3}{16} \left(\frac{R^2}{\beta^2} - \frac{r^2}{\beta^2}\right)\right) e^{\frac{\beta^2}{2R^2} - \frac{\beta^2}{2b^2}},$$
(29)

$$\lambda = \frac{\beta^2}{3R^2} + \frac{11}{6},$$
(30)

A (29) egyenlet szerint m(r) megfelelő határértéke m_1 , de ahol r kicsit kisebb R-nél, nagyon gyorsan nullára esik. Ez várható is, hiszen \overline{C} elég nagy, a diffúzió viszonylag nem fontos a mágnesezettség értéknek meghatározásánál, kivéve a gömb határához nagyon közel (34. ábra, (5) görbe). λ sokkal nagyobb 1-nél, mert az átlagos mágnesezettség sokkal kisebb m_1 -nél. Amíg $\beta/R \gg 1$, T_1 nem függ Ddiffúzióállandótól. m(r) csak a gömb felületének közelében nem nulla. 4. *Eset:* R $\approx \beta \gg b$. Ekkor $\delta > \Delta \gg 1$. Sem a hatványsorba fejtés, sem az aszimptotikus sorbafejtés nem működik most. *m*(*r*) *r* függvényében való viselkedése valahol a 2. és 3. eset között van (34. ábra, (4) görbe), ahogy λ és T_1^{-1} -é is. A 2. és 3. esetben ahogy β/R megközelíti az 1-et, a T_1^{-1} -et kiigazító tag a fő taggal azonos nagyságrendű lesz β/R -ben, és a határ képletek T_1^{-1} -re nem lesznek érvényesek. A 2. esetben az elsőrendű kiigazító tag:

$$\frac{8}{3}\pi N_{\rm p}\overline{C}^{1/4}D^{3/4}1.02\frac{\beta}{R} = 10.4N_{\rm p}^{4/3}\overline{C}^{1/2}D^{1/2},\tag{31}$$

a 3. esetben pedig:

$$\left(\frac{4}{3}\pi N_{\rm p}\right)^2 \overline{C} \frac{6R^2}{\beta^2} = 40.4 N_{\rm p}^{4/3} \overline{C}^{1/2} D^{1/2}, \qquad (32)$$

Mindkét kiigazító tag ugyanúgy függ N_p -től, \overline{C} -tól, és *D*-től, de eltérő szorzójuk van. Ez azt jelenti durván , hogy T_1^{-1} alakja olyan, mint a (31) és (32) egyenlet, de más a szorzófaktor. Erre az érvre nem szabad túl nagy hangsúlyt fektetni, mert a modell , amin alapul nem nagyon egészséges ebben a régióban. A több-paramágneses-központ-modellel^[41] helyesebb érveléssel lehet T_1^{-1} (31) és (32) egyenlettel leírt viselkedésére jutni. Ezt a eset az *eltűnő diffúzió*, mert feltehető, hogy β nagy értékét a kis diffúziós állandó okozza. Az eltűnő diffúzió új tulajdonságai, amik megkülönböztetik a többitől: (a) T_1 lineárisan függ a külső mágneses tértől, és (b) T_1 a PI-ok koncentrációjától $-\frac{4}{3}$ -ik hatvány szerint függ. Az 15. táblázat foglalja össze T_1 fő tagjai különböző paraméterfüggéseit az 1., 2. és 4. esetben.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Vértes, K. Süvegh, R. Hinek, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Solids, 55, 1269 (1994)
- [2] M. Bokor, T. Marek, K. Süvegh, K. Tompa, A. Vértes, Zs. Nemes-Vetéssy, K. Burger, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 211, 247 (1996)
- M. Bokor, T. Marek, K. Süvegh, K. Tompa, A Vértes, *Mat. Sci. Forum*, 255-257, 281 (1997); A. Vértes, M. Bokor, K. Süvegh, T. Marek, *Mat. Sci. Forum*, 255-257, 445 (1997); A. Vértes, M. Bokor, K. Süvegh, T. Marek, Zs. Nemes-Vetéssy, I. Labádi, K. Burger, *J. Phys. Chem. Solids*, 59, 1235 (1998)
- [4] A. Vértes, K. Süvegh, M. Bokor, A. Domján, T. Marek, M. Klapper, C. U. Chisholm, M. El-Sharif, K. Tompa, Zs. Nemes-Vetéssy, K. Burger, J. Radioanal. Nucl. Chem., 239, 29 (1999)
- [5] M. Bokor, T. Marek, K. Süvegh, Zs. Böcskei, J. Buschmann, A. Vértes, Acta Phys. Pol. A, 95, 469 (1999)
- [6] A. Vértes, K. Süvegh, M. Bokor, A. Domján, T. Marek, B. Iván, Gy. Vankó, Radiation Phys. Chem., 55, 541 (1999)
- [7] L. Cambi, A. Cagnasso, Atti. Accad. Naz. Lincei, 13, 809 (1931); L. Cambi, L. Szegő, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 64, 259 (1931); uo. 66, 656 (1933)
- [8] W. A. Baker, H. M. Bobonich, Inorg. Chem., 3, 1184 (1964)
- [9] E. König, Coord Chem. Rev., 3, 471 (1968);
 R. L. Martin, A. H. White, in: "Transition Metal Chemistry", Vol. 4, p. 113, ed. R. L. Carlin (Dekker, New York 1968);
 R. Morassi, I. Bertini, L. Sacconi, Coord Chem. Rev., 11, 343 (1973);
 H. A. Goodwin, uo. 18, 193 (1976);
 P. Gütlich, Struc. Bond., 44, 83 (1981)
- [10] E. König, Struc. Bond., 76, 51 (1991)
- [11] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller, P. Gütlich, Chem. Phys., 68, 65 (1982)
- [12] P. Gütlich, H. Spiering, A. Hauser, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 2024 (1994)
- [13] R. Zimmerman, E. König, J. Phys. Chem. Solids, 38, 779 (1977); T. Kambara, J. Chem. Phys., 70, 4199 (1979); N.
 Willenbacher, H. Spiering, A. Hauser, J. Phys. C: Solid State Physics, 21, 65 (1982); F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki,
 K. I. Gondaira, uo. 16, 1391 (1983); H. Spiering, N. Willenbacher, J. Phys. Condens. Matter, 1, 10089 (1989)
- [14] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 25, 1565 (1986); M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1722 (1975); B. A. Katz, C. E. Strouse, uo. 101, 6214 (1979); M. Mikami-Kido, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 38, 452 (1982)
- [15] E. König, Prog. Inorg. Chem., 35, 527 (1987); E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshta, Chem. Rev., 85, 219 (1985)
- [16] D. H. Everett, W. I. Whitton, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 749 (1952); D. H. Everett, F. W. Smith, uo. 50, 187 (1954);
 D. H. Everett, uo. 50, 1077 (1954)
- [17] H. G. Drickamer, C. W. Frank, "Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics in Solids" (Chapman and Hall, London 1973)
- [18] R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütlich, A. Hauser, Chem. Eur.J., 11, 1427 (1996)
- [19] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, 25, 1565 (1986); A. Hauser, J. Chem. Phys., 94, 2741 (1991)
- [20] H. Köppen, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, Hyperfine Interact., 52, 29 (1989)
- [21] W. A. Baker Jr., H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, 3, 1184 (1964); A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. R. Soc.*, 280A, 235 (1964)
- [22] R. L. Collins, R. Pettit, W. A. Baker, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1001 (1966); E. König, K. Majeda, Chem. Commun., 3, 61 (1966)
- [23] I. Dézsi, B. Molnár, T. Tarnóczi, K. Tompa, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2486 (1967)
- [24] D. C. Fischer, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 54, 4825 (1971); J. R. Ferraro, J. Takemoto, Appl. Spectrosc., 28, 66 (1974)
- [25] D. M. Adams, G. J. Long, A. D. Williams, Inorg. Chem., 21, 1049 (1982); J. Pebler, uo. 22, 4125 (1983)

- [26] S. Usha, R. Srinivasan, C. N. R. Rao, Chem. Phys., 100, 447 (1985)
- [27] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 430 (1985); R. Herber, L. M. Casson, Inorg. Chem., 25, 847 (1986)
- [28] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett., 93, 567 (1982)
- [29] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, W. Irler, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 441 (1981)
- [30] E. König, K. Majeda, Inorg. Chem., 6, 67 (1967)
- [31] W. A. Baker Jr., G. J. Long, Chem. Commun., 15, 368 (1965)
- [32] S. Savage, Z. Jia-Long, A. Maddock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 991 (1985)
- [33] P. Gütlich, Struct. Bonding (Berlin), 44, 83 (1981)
- [34] M. Sorai, S. Seki, J. Phys. Chem. Solids, 35, 555 (1974)
- [35] C. Cartier, P. Thuery, M. Verdauger, J. Zarembowitch, A. Michalowicz, J. Phys., C8, 47, 563 (1986); C. Cartier dit Moulin, P. Rudolf, A.-M. Flank, C. T. Chen, J. Phys. Chem., 96, 6196 (1992); C. Cartier dit Moulin, P. Sainctavit, V. Briois, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 38 (1993); V. Briois, C. Cartier dit Moulin, P. Sainctavit, C. Brouder, A.-M. Flank, J. Am. Chem. Soc., 117, 1019 (1995)
- [36] P. S. Rao, P. Ganguli, B. R. McGarvey, Inorg. Chem., 20, 3682 (1981)
- [37] Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett., 101, 503 (1983)
- [38] P. Ganguli, P. Gütlich, E. W. Müller, Inorg. Chem., 21, 3429 (1982)
- [39] P. S. Rao, A. Reuveni, B. R. McGarvey, P. Ganguli, P. Gütlich, Inorg. Chem., 20, 204 (1981)
- [40] K. F. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.*, 23, 2620 (1984); M. Sorai, J. Ensling, P. Gütlich, *Chem. Phys.*, 18, 199 (1976); P. Gütlich, R. Link, H. G. Steinhäuser, *Inorg. Chem.*, 17, 2509 (1978); P. Gütlich, H. Köppen, R. Link, H. G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.*, 70, 3977 (1979)
- [41] I. J. Lowe, D. Tse, Phys. Rev., 166, 279 (1968)
- [42] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gütlich, Chem. Phys. Lett., 93, 567 (1982)
- [43] B. Gallois, J.-A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, Inorg. Chem., 29, 1152 (1990)
- [44] P. L. Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, Inorg. Chim. Acta, 59, 5 (1982)
- [45] J. Jung, F. Bruchhäuser, R. Feile, H. Spiering, P. Gütlich, Z. Phys. B, 100, 517 (1996)
- [46] C. P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Solids, 51, 239 (1990)
- [47] A. Ozarowski, B. R. McGarvey, Inorg. Chem., 28, 2262 (1989)
- [48] V. S. X. Anthonisamy, R. Murugesan, Chem. Phys. Lett., 287, 353 (1998)
- [49] L. Wiehl, H. SPiering, P. Gütlich, K. Knorr, J. Apll. Cryst., 23, 151 (1990)
- [50] L. Wiehl, Acta Cryst., B49, 289 (1993)
- [51] L. Wiehl, "Gitterdeformationen am High-Spin ↔ Low-Spin Übergang", habilitációs tézis (Rajnai Firedrich Wilhelms Egyetem, Természettudományi Kar, Bonn 1992)
- [52] J. Jung, G. Schmitt, L. Wiehl, A. Hauser, K. Knorr, H. Spiering, P. Gütlich, Z. Phys. B, 100, 523 (1996); T. Marek, M. Bokor, Gy. Lasanda, K. Tompa, L. Párkányi, J. Buschmann, J. Phys. Chem. Solids, nyomdában (1999)
- [53] J. Jeftiç, H. Romstedt, A. Hauser, J. Phys. Chem. Solids, 57, 1743 (1996)
- [54] R. Jakobi, H. Spiering, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Solids, 53, 267 (1992)
- [55] L. Wiehl, "Gitterdeformationen am High-Spin Low-Spin Übergagng", PhD tézis (Rheinischen-Friedrich Wilhelms-Universität, Bonn 1992)
- [56] J.-I. Yamaura, R. Kato, Y. Nagai, H. Saito, T. Hyodo, Phys. Rev. B, 58, 14098 (1998)
- [57] Y. Nagai, H. Saito, T. Hyodo, A. Vértes, K. Süvegh, Phys. Rev. B, 57, 14119 (1998)

- [58] P. Poganiuch, "Untersuchung des termisch- und lichtinduzierten Spinüberganges in Eisen(II)-Komplexen des Typs [Fe(1-Methyl-1H-tetrazol]₆] X_2 (X = BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻)", PhD tézis (Mainzi Egyetem, Németország 1989)
- [59] P. Poganiuch, S. Decurtins, P. Gütlich, J. Am. Chem. Soc., 112, 3270 (1990)
- [60] P. Poganiuch, P. Gütlich, Inorg. Chem., 26, 455 (1987)
- [61] P. E. M. Wijnands, "The Jahn-Teller Effect in Crystals of Hexacoordinated Copper(II) Complexes", PhD tézis (Leideni Egyetem, Hollandia 1989)
- [62] P. E. M. Wijnands, W. J. Maaskant, J. Reedijk, Chem. Phys. Lett., 130, 536 (1986)
- [63] C. J. Gorter, Physica, 3, 995 (1936)
- [64] F. Bloch, W. W. Hansen, E. M. Packard, Phys. Rev., 70, 474 (1946)
- [65] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev., 69, 37 (1946)
- [66] A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" (Clarendon Press, Oxford 1961); C. P. Slichter, "Principles of Magneztic Resonance", in: "Spriger Series in Solid-State Sciences", ed.: P. Fulde, Vol. 1, (Springer, Berlin 1990); J. W. Hennel, J. Klinowski, "Fundamentals of Nuclear Magnetic Resonance", (Longman Scientific & Technical, UK 1993)
- [67] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- [68] A. G. Redfield, *Phys. Rev.*, 98, 1787 (1955);
 D. E. Woessner, B. S. Snowden, G. H. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 50, 719 (1968)
- [69] M. Goldman, "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids" (Oxford University Press, London 1970);
 H. W. Spiess, "Basic Principles and Progress", Vol. 15, p. 15 (Sringer, Berlin 1978); M. Mehring, "Principles of High Resolution NMR in Solids" (Springer, Berlin 1983)
- [70] L. Latanowicz, E. C. Reynhardt, Mol. Phys., 90, 107 (1997): 1-17. referencia
- [71] S. Nagaoka, T. Terao, F. Ishimaro, A. Saika, N. Hirota, S. Hayashi, J. Chem. Phys., 79, 4694 (1983)
- [72] B. V. Rollin, Nature, 160, 436 (1947)
- [73] N. Bloembergen, *Physica*, **15**, 385 (1949)
- [74] G. R. Khutsishvili, Publ. Georgian Inst. Sci., IV, 3 (1956); Soviet Phys. JEPT, 4, 382 (1957); uo. 15, 909 (1962)
- [75] P. G. de Gennes, J. Phys. Chem. Solids, 3 345 (1958)
- [76] W. E. Blumberg, Phys. Rev., 119, 79 (1960)
- [77] A. G. Rorschach Jr., Physica, 30, 38 (1964)
- [78] I. J. Lowe, S. Gade, Phys. Rev., 156, 817 (1967)
- [79] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, "Experimental Pulse NMR A Nuts and Bolts Approach", III. D. 2. fejezet (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts 1981)
- [80] P. Spacu, M. Teodorescu, C. Lepadata, Monatsch. Chem., 103, 1 (1972)
- [81] B. Maiti, B. R. McGarvey, P. S. Rao, L. C. Stubbs, J. Magn. Res., 54, 99 (1983)
- [82] M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, A. Vértes, 28th Ampere Congress on Magnetic Resonance & Related Phenomena Extended Abstract, eds. M. E. Smith, J. H. Strange, p. 292, (University of Kent at Canterbury, UK 1996)
- [83] M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, J. Magn. Res. A, 122, 157 (1996); M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, A. Vértes, J. Mol. Struct., 410-411, 1 (1997)
- [84] M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, A. Vértes, Extended Abstracts of the Joint 29th AMPERE 13th ISMAR internatinal Conference, eds. D. Ziessow, W. Lubitz, F. Lendzian, p. 617 (Technische Universität Berlin, Berlin, 1998); T. Marek, M. Bokor, K. Tompa, A. Vértes, Extended Abstracts of the Joint 29th AMPERE — 13th ISMAR internatinal Conference, eds. D. Ziessow, W. Lubitz, F. Lendzian, p. 683 (Technische Universität Berlin, Berlin, 1998); M. Bokor, T. Marek, K. Tompa, P. Gütlich, A. Vértes, Eur. Phys. J. D, nyomdában (1999)
- [85] B. Maiti, B. R. McGarvey, P. S. Rao, L. C. Stubbs, J. Magn. Res., 54, 99 (1983)
- [86] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, Inorg. Chem., 24, 2174 (1985)

- [87] E. W. Müller, J. Ensling, H. Spiering, P. Gütlich, Inorg. Chem., 22, 2047 (1983)
- [88] L. Kiss, M. Bokor, K. Tompa, előkészületben
- [89] T. Marek, M. Bokor, K. Tompa, előkészületben
- [90] B. Maiti, B. R. McGarvey, P. S. Rao, L. C. Stubbs, J. Magn. Res., 54, 99 (1983)