

Rockenbauer Antal

KIS SPINSZÁMU KOBALT(II) KOMPLEXEK ESR  
SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA

Kandidátusi értekezés

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete

Budapest

1973

## Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés	1.
II.	Elméleti alapok	7.
II.1.	Az effektív spin Hamilton-operátor	7.
II.2.	Anizotróp ESR spektrumok	15.
II.3.	A mágneses paraméterek kristálytér és ligandumtér elméleti származtatása	19.
II.3.1.	A szabad ion energiaviszonyai	19.
II.3.2.	A ligandumok hatása: kristálytér, ligandumtér	23.
II.3.3.	Kramers dublett	32.
II.3.4.	Zeeman kölcsönhatás	36.
II.3.5.	Hiperfinom kölcsönhatás	37.
II.4.	Paramágneses relaxáció	44.
II.4.1.	Szemléletes kvantummechanikai modell	47.
II.4.2.	Anizotróp mágneses relaxáció	49.
II.4.3.	Spin-rotációs relaxáció	54.
II.5.	A kis spinszámú kobalt(II) komplexek eddigi ESR és elektron abszorpciós vizsgálatai	58.
III.	Kísérleti módszerek	65.
III.1.	ESR spektrumok	65.
III.2.	Elektron abszorpciós spektrumok	67.
III.3.	Kobaloxim(II) minták	67.

III.4.	A spektrumok számítógépes fel- dolgozása	68.
III.4.1.	Szuperponált spektrumok felbon- tása	68.
III.4.2.	Átfedő hiperfinom vonalak széles- ségének meghatározása	78.
III.4.3.	Anizotróp ESR spektrumok kiérté- kelése üveges mintában	85.
IV.	Eredmények	86.
IV.1.	A kobaloxim(II)/piridin rendszer egyensúlyi viszonyai metanolos oldatban	86.
IV.2.	A mágneses paraméterek koordináció függése	91.
IV.2.1.	A g értékek alapján levonható kö- vetkeztetések	92.
IV.2.2.	A hiperfinom csatolási állandók változásából levonható követke- ztetések	94.
IV.2.3.	A Fermi-konstans változása kis spinszámu tetragonális kobalt(II) komplexekben	100.
IV.3.	A mágneses paraméterek hőmérsék- letfüggése	105.
IV.4.	A vonalszélesség hőmérsékletfüggé- sének vizsgálata metanolban oldott kobaloxim(II) ESR spektrumában	107.
V.	Összefoglalás	119.
VI.	Irodalom	128.

Függelék:

I. Táblázatok

II. Ábrák

## I. Bevezetés

Zavojszkij [1, 2] figyelt meg először rádiófrekvenciás tér által indukált átmeneteket az elektron Zeeman energiaszintjei között. Ezek a kísérletek adták meg az alapot a gyors ütemben kifejlődő elektron spin rezonancia<sup>†</sup> (ESR) spektroszkópiának, amely ma már a modern szerkezetkutatás egyik nélkülözhetetlen eszköze. A módszer sajátossága, hogy paramágneses anyagok vizsgálatára alkalmas. A paramágnesség forrása, ha eltekintünk a több nagyságrenddel kisebb nukleáris eredetű paramágnességtől, az elektronrendszer eredő spin és eredő pályaimpulzusmomentuma. Tisztán pályaimpulzusmomentumtól származó paramágnességet csak egészen rendkívüli esetekben figyelhetünk meg, ezért általában mondhatjuk, hogy csak azok az anyagok vizsgálhatók ESR spektroszkópiával melyek elektron rendszere nullától különböző spinnel rendelkezik. Az ilyen rendszereket szokták kompenzálatlan, vagy párosítatlan elektron spinnel rendelkező rendszereknek nevezni. A kompenzálatlan spin megjelenési formája

---

<sup>†</sup> Az elektron spin rezonancia megjelölés helyett pontosabb elektron paramágneses rezonanciáról beszélni [5], hiszen paramágneses objektumok rezonancia abszorpcióját figyeljük meg, az előbbi elnevezés mellett szól azonban hazai elterjedtsége és, hogy az elméleti leírásban a paramágnességet egy effektív spin bevezetésével jellemezzük.



alapján lehet az ESR-rel vizsgálható anyagokat osztályozni. Egy félig-meddig önkényes és korántsem teljes csoportosítással a következő típusokat adhatjuk meg [3-13]:

a./ páratlan számú elektront tartalmazó atomok, pl. atomos hidrogén és nitrogén,

b./ páratlan számú elektront tartalmazó molekulák és szabad gyökök,

c./ szin centrumok, egyéb rács hibák, elektronok és lyukak a kristályrácsban stb.,

d./ fémek és félvezetők vezetési sávjában lévő elektronok,

e./ tripllett alapállapotú molekulák, molekulák gerjesztett tripllett állapotai,

f./ be nem töltött belső elektronhéjak (3d, 4d és 5d héj az átmeneti fémeknél, 4f héj a ritkaföldfémeknél, 5f héj az aktinidáknál).

A disszertációban a legutóbbi típusba tartozó átmeneti fémionokkal, ill. közelebbről a kis spinszámú  $\text{Co}^{2+}$  komplexekkel foglalkozunk. Az átmeneti fémionok sajátossága a felsorolt egyéb paramágneses centrumokkal szemben, hogy a párosítatlan elektron erősebben lokalizált és így az ESR spektrum paramétereit (a továbbiakban a mágneses paramétereket) elsősorban a fémion elektronkonfigurációja határozza meg, míg a fém-

ionhoz közvetlenül kapcsolódó ligandumok hatása általában, mint perturbáció vehető figyelembe [8, 11, 14] (kristálytér ill. ligandumtér elmélet). Az ESR spektrumok így a fémion elektronkonfigurációjának alapállapotáról, a lokális környezet szimmetriájáról, a fém-ligandum kötés jellegéről, erősségéről adnak felvilágosítást. Az információ jellegét nagymértékben befolyásolja, hogy az ESR spektroszkópia "próbapálcája", a párosítatlan elektron hogyan lokalizálódik a vizsgált komplexen belül. Pl. tetragonális lokális szimmetria esetén [15] ( $D_{4h}$  vagy  $C_{4v}$  pontcsoport) a  $3d^1$  konfigurációjú fémionoknál (pl.  $V^{4+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Cr^{5+}$ ) a  $d_{xy}$  pályán, a  $3d^9$  konfigurációjú fémionoknál (pl.  $Cu^{2+}$ ) a  $d_{x^2-y^2}$  pályán lokalizálódik a párosítatlan elektron és ennek megfelelően a mágneses paraméterek érzékenyen függenek a szimmetriasíkban fekvő donoratomokat hordozó, un. ekvatoriális ligandumok tulajdonságaitól [16], felvilágosítást adnak az első esetben a síkban kialakuló  $\sigma$ , a másik esetben a síkban kialakuló  $\pi$  kötésről, viszont viszonylag érzéketlenek lesznek a tetragonális tengely irányában (axiális irány) bekövetkező koordinációra és annak változására, ill. az oldószer effektusokra. Viszont a kis spinszámú  $Co^{2+}$  komplexek esetében ( $3d^7$  konfiguráció) az ESR spektroszkópiái vizsgálatok azt mutatták [15], hogy alapállapotban a párosítatlan elekt-

ron  $d_{z^2}$  pályán tartózkodik és mivel ennek a pályának a maximális állapotsűrűségű helye az axiális tengelyen van, így ezek a komplexek kevésbé érzékenyek a szimmetriasíkban elhelyezkedő ligandumok tulajdonságaira, de igen erősen függenek az axiális koordinációtól és az oldószer hatásoktól. További kitüntetett tulajdonsága a  $d_{z^2}$  hullámfüggvénynek, hogy a  $D_{4h}$  vagy  $C_{4v}$  pontcsoport ugyanazon irreducibilis ábrázolása szerint transformálódik, mint az s hullámfüggvények és így a ligandumtér hatására direkt 3d-4s keveredés jön létre [17], ami viszont jelentősen módosítja a hiperfinom csatolási tenzor izotróp komponensét, sőt annak előjelét is megváltoztatja. Az ESR spektroszkópia tehát a kis spinszámú kobalt(II) komplexek esetén elsősorban az axiális koordinációban bekövetkező változások tanulmányozására alkalmas.

Ilyen irányú vizsgálatokra igen alkalmas a bisz-(dimetil-glioximáto)-kobalt(II)/piridin rendszer, mert mind szilárd mind pedig folyadék fázisban széles hőmérsékleti határok között tanulmányozható az ESR spektrum. A  $Co(DH)_2$  (DH = a dimetil-glioxim monoanionja) mint  $B_{12r}$  vitamin modellvegyület ismert [18-20]. ESR spektrumát először Schrauzer vizsgálta [21]. Lefagyasztott oldatban készült felvételek alapján azt találta, hogy már kis piridin (py) fölösleg esetén is a hatos

koordinációju  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  vegyes komplex jön létre. Simándi és Záhonyiné [22] vizsgálták a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  homogen reakcióját hidrogénnel és kimutatták, hogy a sebességi állandó piridin fölösleg jelenlétében megnő. A hidrogénfelvételi reakció kinetikája, valamint az elektronabszorpciós spektrumok látható tartományának analizise azt mutatta, hogy az oldatban piridin fölösleg esetén  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  összetételű vegyes komplex van jelen, eltérően a gyorsan lefagyasztott minták ESR spektruma alapján tett megállapítással.

Figyelembe véve a kis spinszámú kobalt(II) komplexek elektronkonfigurációjának fentemlitett tulajdonságait és a  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin rendszerben kialakuló vegyes komplexek összetételével kapcsolatos ellentmondást, a következő célt tűztük magunk elé.

1./ Eljárás kidolgozása komplexek egyensúlyi állandóinak meghatározására az ESR spektrumok alapján. Milyen feltételek teljesülése esetén alkalmas az ESR spektroszkópia egyensúlyi állandók meghatározására?

2./ Milyen  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin vegyes komplexek jönnek létre és milyen az egyes stabilitási állandók hőmérsékletfüggése?

3./ Hogyan lehet a szuperponált ESR spektrumokból az összetevő alapspektrumokat meghatározni?

4./ Milyen értéket vesznek fel az egyes vegyes

komplexez izotróp és anizotróp mágnesez paraméterei a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszerben.

5./ Milyen összefüggés található a párosítatlan elektron delokalizációja és a koordinációs szám változása között

a) a g értékek és az optikai abszorpciós spektrum sávszerkezete,

b) a hiperfinom csatolási tenzor komponensei és

c) a szuper-hiperfinom csatolási állandók alapján.

6./ Található-e összefüggés az ötös koordináció esetén megfigyelt nagyobb hidrogénfelvételi sebesség és a párosítatlan elektron delokalizációjának változása között?

7./ Összefüggés keresése az axiális ligandumtér erőssége és a 3d-4s keveredés mértéke között. Található-e ilyen összefüggés a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszerben, ill. a kis spinszámú kobalt(II) komplexez esetén.

8./ Módszer kidolgozása erősen átfedő vonalak szélességének meghatározására, a vonalak vizsgálatára.

9./ A mágnesez paraméterek hőmérsékletfüggésének vizsgálata, a hőmérsékletfüggés eredetének megállapítása.

10./ A vonalszélesség változásának értelmezése a relaxációs elmélet alapján, oldatszerkezeti paraméterek megállapítása.

## II. Elméleti alapok

### II.1. Az effektív spin Hamilton-operátor

A paramágneses rezonancia jelenség leírásában figyelembe kell venni

a) a paramágneses objektumok (ionok, molekulák, gyökök, stb.) kölcsönhatását az alkalmazott elektromágneses térrel,

b) a paramágneses objektumok egymással való kölcsönhatásait,

c) a paramágneses objektumok kölcsönhatását a környezettel.

Az egyes kölcsönhatási típusok vizsgálatához mindenekelőtt a paramágneses objektum fogalmának definiálására van szükség. Mivel a disszertációban elektron paramágneses rezonanciával foglalkozunk, így a paramágneses objektum fogalmába csak az elektronrendszert foglaljuk bele. Ez a megszorítás hallgatólagosan azt jelenti, hogy az elektronok és az atommagok mozgását szeparáltnak vesszük, azaz a Born-Oppenheimer [23] közelítés keretei között tárgyaljuk a rendszert. További közelítésként figyelembe vehetjük az átmeneti fémionok speciális tulajdonságait. A párosítatlan elektron viszonylagos lokalizáltsága miatt az első hosszú periódusbeli átmeneti fémionok esetében elegendő a 3d, 4s és 4p illetve a fémionhoz közvetlenül kapcsolódó donor

atomok un. vegyérték elektronjaival foglalkozni, míg a belső zárt héjakat és a fémiontól távolabbra eső atomok elektronrendszerét a megfelelő atommagokkal együtt a paramágneses objektumra ható potenciáltérként vesszük figyelembe. Ez a közelítés felel meg a ligandumtér elméletnek. További és igen durva közelítést jelent, ha a 3d elektronokat külön vizsgáljuk és még a fémionhoz közvetlenül kapcsolódó donoratomokat is csak mint egy potenciáltér forrását vesszük figyelembe. Ez a közelítés, az un. kristálytér elmélet, megköveteli, hogy a ligandumok elektronjainak sűrűsége a fémion centrumában zérus legyen. A két közelítés közös vonása, hogy a molekula geometriáját adottnak veszi és így az elektronrendszer szimmetriáját a rögzített helyzetű atommagok elrendeződése határozza meg.

A szimmetria szerepének illusztrálására nézzük meg először azt az esetet, amikor az elektronrendszer gömbszimmetrikus elektromos térben van, ez akkor fordul elő, ha szabad fémionokat vizsgálunk. Gömbszimmetrikus skalár potenciáltérben az elektronrendszer jellemezhető a  $\vec{J}_n$  eredő impulzusmomentum vektoroperátor és a  $\vec{\mu}$  mágneses momentum vektoroperátor segítségével. A Wigner-Eckhart [24] tétel értelmében tetszőleges két vektoroperátor felírható mint egymás konstansszorososa, azaz

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{J}, \quad (1)$$

ahol  $g$  dimenziómentes mennyiség az un. spektroszkópiái felhasadási faktor, vagy röviden a "g" faktor,  $\beta = e\hbar/(2mc)$  a Bohr-magneton,  $e$  az elemi töltés,  $\hbar$  a Planck-állandó,  $m$  az elektron nyugalmi tömege,  $c$  a fénysebesség. Ha az eredő impulzusmomentum operátor sajátértéke  $J$ , akkor a rendszer állapota  $2J+1$ -szer degenerált.

Az ESR spektrumok egyszerű jellemzésére célszerű bevezetni az effektív spin [25, 26] fogalmát. Az effektív spin értékét, ha nincs külső mágneses tér, az alapállapot degenerációja adja meg, a degeneráció foka  $2S^{\text{eff}}+1$ . Gömbszimmetrikus potenciáltér esetén az effektív spin egybeesik a rendszer eredő impulzusmomentumával, ezért

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S}^{\text{eff}}. \quad (2)$$

A vizsgált rendszert állandó  $H_0$  mágneses térbe helyezve a degeneráció teljesen feloldódik. A mágneses térrel való kölcsönhatási energia a Zeeman-energia:

$$\mathcal{E} = -\vec{\mu}\vec{H}_0 = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{J} = g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{S}^{\text{eff}}. \quad (3)$$

Vegyük figyelembe a lokális ligandumtér hatását. Ha a lokális ligandumtér szimmetriája köbös (oktaédres vagy tetraédres), akkor a vektoroperátorok továbbra is a szimmetriacsoport irreducibilis tenzoroperáto-



rai maradnak és így a mágneses térrel való kölcsönhatás egyetlen konstanssal jellemezhető. Ha az oktaédres szimmetria tetragonálisan torzul ( $C_{4v}$  vagy  $D_{4h}$  pontcsoport) akkor a  $\vec{J}$  vektor már nem lesz a pontcsoport irreducibilis tenzoroperátora, a  $J_x$  és  $J_y$  komponensek a kétdimenziós  $e$  ábrázolása szerint, a  $J_z$  komponens az egydimenziós  $a_1$  ábrázolása szerint transzformálódnak. Ennek egyik fontos következménye, hogy a  $2J+1$ -szeres degeneráció feloldódik és így  $J$  és  $S^{\text{eff}}$  értéke különböző lesz. Bevezetve a szóbanforgó pontcsoportokhoz tartozó  $(S_x^{\text{eff}}, S_y^{\text{eff}})$ ,  $S_z^{\text{eff}}$  és a  $(\mu_x, \mu_y)$ ,  $\mu_z$  irreducibilis tenzoroperátorokat, a Wigner-Eckhart tétel értelmében

$$\begin{aligned} \mu_x &= -g_{\perp} \beta S_x^{\text{eff}}, & \mu_y &= -g_{\perp} \beta S_y^{\text{eff}} & \text{és} \\ \mu_z &= -g_{\parallel} \beta S_z^{\text{eff}}. \end{aligned} \quad (4)$$

A Zeeman-energia:

$$\mathcal{E}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = g_{\perp} \beta (H_x S_x^{\text{eff}} + H_y S_y^{\text{eff}}) + g_{\parallel} \beta H_z S_z^{\text{eff}}. \quad (5)$$

Ha a tetragonális torzulás mellett egy további, rombos torzulás is fellép,  $C_{2v}$  vagy  $D_{2h}$  pontcsoport, akkor az  $\vec{S}^{\text{eff}}$  és  $\vec{\mu}$  vektorok mindhárom komponense más-más irreducibilis ábrázolás szerint transzformálódnak és így

$$\mathcal{E}_Z = g_x \beta H_x S_x^{\text{eff}} + g_y \beta H_y S_y^{\text{eff}} + g_z \beta H_z S_z^{\text{eff}}. \quad (6)$$

Ha a koordináta rendszer tengelyei nem egyeznek meg a

lokális szimmetria tengelyekkel, akkor a Zeeman-tagban egy szimmetrikus  $\hat{g}$  mátrix, az un.  $\hat{g}$  tenzor lép fel, melynek főértékei adják a  $g_x$ ,  $g_y$  és  $g_z$  értékeket:

$$g_z = \beta \vec{H}_0 \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}^{\text{eff}}. \quad (7)$$

Mivel a Zeeman-tagot mint az energia kis perturbációját vesszük figyelembe, a tárgyalásmód megköveteli, hogy az első gerjesztett állapot távolsága nagy legyen a Zeeman-energiához képest. Ha ez nem teljesül, akkor ki kell terjeszteni a degeneráció fogalmát oly módon, hogy a közelfekvő állapotokat is számításba vesszük  $S^{\text{eff}}$  értékének megállapításánál. Mivel ekkor zérus mágneses térben is van felhasadás, ez esetben egy további tagot is be kell építeni az effektív Hamilton-operátorba, az un. zérus tér tagot:

$$g_{ZF} = \vec{S}^{\text{eff}} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S}^{\text{eff}} \quad (8)$$

ahol  $\hat{D}$  egy spurmentes szimmetrikus mátrix.  $\hat{D}$  azért spurmentes, mert spurja csupán az energianivók eltolására vezet, így az energia nullpont alkalmas választásával kiejthető. A  $\hat{D}$  tenzor szimmetriája a  $\hat{g}$  tenzorhoz hasonlóan a lokális szimmetriát tükrözi.  $S^{\text{eff}}$  értékétől függően  $\vec{S}^{\text{eff}}$  magasabb hatványait tartalmazó zérustér tagok is felléphetnek.

A paramágneses objektum mágneses kölcsönhatásba léphet akár az átmeneti fém atommagjával (hiperfinom kölcsönhatás), akár a közvetlenül szomszédos ligandu-

mok atommagjával (szuper-hiperfinom kölcsönhatás). Mivel az atommag energia szeparációjához képest a ligandumtér hatása elhanyagolható, így az atommag energiaoperátora gömbszimmetrikus és az effektív magspin operátor ( $\vec{I}$ ), valamint a mag-mágneses momentum operátor ( $\vec{\mu}_n$ ) vektoroperátorok lesznek, a Wigner-Eckhart tétel szerint

$$\vec{\mu}_n = -g_n \beta_n \vec{I}, \quad (9)$$

ahol  $g_n$  a mag "g" faktor,  $\beta_n = eh/(2Mc)$  a magmagneton,  $M$  a proton nyugalmi tömege.

A mag mágneses momentuma és a paramágneses objektum kölcsönhatásának formáját ismét a ligandumtér szimmetriája határozza meg: oktaéderes pontcsoport esetén egy, tetragonális pontcsoport esetén kettő, rombos pontcsoport esetén három paraméter szükséges a hiperfinom csatolási tenzor ( $\hat{A}$ ) jellemzéséhez, a hiperfinom csatolási energia alakja általános esetben:

$$s_{HF} = \vec{S}^{eff} \cdot \hat{A} \cdot \vec{I} \quad (10)$$

ahol  $\hat{A}$  főértékeit  $A_x$ ,  $A_y$  és  $A_z$ -vel jelöljük rombos szimmetria,  $A_{||}$  és  $A_{\perp}$ -sel tetragonális szimmetria esetén. Ha az  $I$  magspinszám nagyobb  $1/2$ -ednél, akkor az atommag elektromos kvadrupol momentummal is rendelkezik. Oktaéderesnél alacsonyabb szimmetria esetén az elektromos tér gradiense és a kvadrupol momentum között csatolás jön létre. A kvadrupol-kölcsönhatás

alakja

$$\mathcal{E}_{QU} = \vec{I} \cdot \hat{Q} \cdot \vec{I} \quad (11)$$

alakban írható, ahol  $\hat{Q}$  spurmentes szimmetrikus tenzor, komponensei a térgradiensektől és a mag kvadrupolmomentumától függenek, főértékei tetragonális térben egy, rombos térben két paraméterrel jellemezhetők.

A mag mágneses momentumán keresztül közvetlenül is kölcsönhatásba lép a mágneses térrel: mag Zeeman-energia. Az átmeneti fémionoknál jelentéktelen erősségű pseudo-mágneses térrel [11] való kölcsönhatást elhanyagolva a mag Zeeman-kölcsönhatás  $g_n$  értékével jellemezhető:

$$\mathcal{E}_{Nucl} = g_n \beta_n \vec{H}_0 \cdot \vec{I} \quad (12)$$

A (7-12) összefüggések alapján kapjuk meg az energiaoperátort az effektív spin térben, az un. spin Hamilton-operátort [26]:

$$\mathcal{E} = \beta \vec{H}_0 \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}^{eff} + \vec{S}^{eff} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S}^{eff} + \vec{S}^{eff} \cdot \hat{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \hat{Q} \cdot \vec{I} + g_n \beta_n \vec{H}_0 \cdot \vec{I} \quad (13)$$

Az effektív spin Hamilton-operátor származtatásánál csak a molekulán belüli kölcsönhatásokat vettük figyelembe. A molekulák közötti kölcsönhatás jellege aszerint osztályozható, hogy a paramágnesességet hordozó centrumot paramágneses vagy diamágneses molekulák veszik körül. Ha a paramágneses centrumok átlagos tá-

volsága kicsi, akkor az intenzív dipolus-dipolus ill. kicserélődési kölcsönhatások miatt nem figyelhetünk meg jól felhasadt hiperfinom szerkezetet és így a spektrumból nyerhető információ igen korlátozott. Ezért a továbbiakban olyan rendszerekkel foglalkozunk, ahol a paramágneses centrumok diamágneses környezetbe vannak ágyazva (diamágneses higitás) és így a paramágneses centrumok közötti kölcsönhatás elhanyagolható.

A diamágneses környezet hatása elsősorban attól függ, hogy milyen a vizsgált minta halmazállapota. Ha a minta fázisa szilárd (kristályos vagy lefagyasztott oldat) akkor a diamágneses környezet hatása a ligandumtér értékének kis módosítására korlátozódik, ha azonban folyadék akkor az ESR jelet karakterisztikusan befolyásolja. Az oldószermolekulákkal való időben véletlenszerű (stochasztikus) kölcsönhatások egyrészt a ligandumtér orientációját a külső mágneses térhez képest az idő függvényévé teszik, másrészt a ligandumtér is (a molekulához rögzített koordinátarendszerben) időtől függő lehet (pl. koordinációs egyensúly kialakulása miatt), harmadrészt az elektronrendszer tehetlensége miatt (a gyorsan változó ligandumtér hatását az elektronrendszer mozgásállapota késve követi) újabb kölcsönhatási típusok lépnek fel (pl. spin-rotációs csatolás). Az említett effektusok következménye,

hogy az anizotróp mágneses kölcsönhatások közvetlenül nem figyelhetők meg, hatásuk csak a relaxációs idők értékében jelentkezik. Ezekkel a jelenségekkel részletesebben a relaxáció elmélettel kapcsolatban foglalkozunk.

A rádiófrekvenciás elektromágneses tér és a paramágneses objektumok közötti kölcsönhatással ugyan csak a relaxáció elmélet keretein belül foglalkozunk. Most csak annyit jegyzünk meg, hogy a rádiófrekvenciás tér ( $\vec{H}_{rf}$ ) és a paramágneses objektum kölcsönhatását leíró energiaoperátor a (7) egyenlethez hasonlóan:

$$\mathcal{H}_{RF} = \beta \vec{H}_{rf} \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}^{eff}. \quad (14)$$

A (13) és (14) egyenletek lehetővé teszik a kísérleti ESR spektrumok tulajdonságainak kényelmes leírását. Ezért a következő részben megvizsgáljuk, hogyan lehet a spektrumok alapján a kölcsönhatási tenzorokat meghatározni.

## II.2. Anizotróp ESR spektrumok

Ha a mágneses paraméterek anizotrópák, a spektrum alakja függ attól, hogy a paramágneses centrumok rendezettek-e a vizsgált mintán belül. Először azzal az esettel foglalkozunk, amikor valamennyi centrum orientációja azonos. Ez az eset akkor fordulhat elő, ha a paramágneses centrumok egykristályban vannak. Ek-

kor az ESR spektrum vonalainak helye és intenzitása a külső mágneses térnek a  $\hat{g}$  tenzor főtengety-rendszerében felvett irányától függ. Az egyes abszorpciók helyének és intenzitásának megállapítása általában úgy történik [27], hogy első lépésben a (13) spin Hamilton-operátornak meghatározzák a sajátértékeit, majd a rádiófrekvenciás tér hatását leíró (14) operátor átmeneti mátrixelemei segítségével megállapítják, hogy milyen állapotok között és milyen intenzitással jöhet létre átmenet. Alacsony szimmetria esetére a probléma megoldását a perturbáció számítás második közelítéséig Simon Pállal közös dolgozatunkban [28] adtuk meg. Mivel a disszertációban tárgyalt esetek tetragonális szimmetriára vonatkoznak, így most az általános formula helyett a Bleaney [27] által megadott formulákat adjuk meg. A zérustér, a kvadrupol-kölcsönhatás és a direkt mag-Zeeman-tagot elhagyjuk, mert a disszertációban  $S^{\text{eff}} = 1/2$  rendszerrel foglalkozunk és a hiperfinom szerkezet nem mutatta, hogy számottevő kvadrupol-effektus lépne fel. Ekkor a spin Hamilton-operátor alakja:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta g_{\perp} (H_x S_x^{\text{eff}} + H_y S_y^{\text{eff}}) + \beta g_{\parallel} H_z S_z^{\text{eff}} + \\ & + A_{\perp} (I_x S_x^{\text{eff}} + I_y S_y^{\text{eff}}) + A_{\parallel} I_z S_z^{\text{eff}}, \end{aligned} \quad (15)$$

A mágneses tér irányát  $\chi$  és  $\varphi$  polárszögekkel adjuk meg a  $\hat{g}$  ill.  $\hat{A}$  tenzorok közös főtengetyrendszerében,

azaz

$$\begin{aligned} H_x &= H_0 \sin \chi \cos \varphi, & H_y &= H_0 \sin \chi \sin \varphi, \\ H_z &= H_0 \cos \chi. \end{aligned} \quad (16)$$

A  $|\Delta M_S| = 1$  és  $\Delta M_I = 0$  átmenet energiája másodrendben

$$\begin{aligned} h\nu &= g\beta H_0 + AM_I + (4g\beta H_0)^{-1} A_{\perp}^2 (A_{\parallel}^2 + A^2) A^{-2} (I(I+M) - M_I^2) + \\ &+ (2g\beta H_0)^{-1} (A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2)^2 A^{-2} (g_{\parallel} g_{\perp} / g^2)^2 \sin^2 \chi \cos^2 \chi M_I^2, \end{aligned} \quad (17)$$

ahol

$$\begin{aligned} g^2 &= g_{\perp}^2 \sin^2 \chi + g_{\parallel}^2 \cos^2 \chi, \\ g^2 A^2 &= g_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \chi + g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \chi, \end{aligned} \quad (18)$$

és  $M_S$  az effektív elektronspin,  $M_I$  az effektív magspin kvantumszámot jelöli, míg  $\nu$  a  $\vec{H}_0$ -ra merőleges lineárisan polarizált rádiófrekvenciás tér frekvenciája.

A (17 és 18) összefüggés alapján határozható meg az egyes  $M_I$  értékekhez tartozó abszorpciók helye a mágneses tér skálán az orientáció függvényében. Egymásra merőleges tengelyek körül forgatva és megkeresve a  $g$  értékek és a kapcsolási állandók extrémum helyeit a  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  tenzor főértékei, valamint a főtengetyvek szöge a kristálytani tengelyekhez képest megállapítható. A főértékek és főtengetyvek keresésére először Weil és Anderson [29] dolgoztak ki eljárást. Eljárásukat azóta többen is [30-34] tovább fejlesztették.

Gyakran nincs lehetőség orientált paramágneses



centrumok vizsgálatára vagy a vizsgált fázis tulajdonságai miatt (igen nagy viszkozitású folyadékok, üvegek), vagy mert nincs lehetőség egykristály növesztésére. Ilyenkor úgy foghatjuk fel a vizsgált rendszert, hogy a kitüntetett tengely valamennyi lehetséges orientációt egyenlő valószínűséggel vesz fel a mágneses tér irányához képest. Ez azt jelenti, hogy azoknak a centrumoknak a száma, ahol a mágneses tér és a tetragonális tengely szöge  $\chi$ ,  $\sin \chi$ -val arányos, és a rendezetlen minta spektruma megkapható az egyes  $\chi$ -ra kapott spektrumok  $\sin \chi$ -val súlyozott szuperpozíciójaként. Ilyen elv alapján először Sands [35] határozta meg a mágneses paramétereket axiális szimmetriájú spin Hamilton-operátor számára. A módszert rombos szimmetriára Kneubühl [36] fejlesztette tovább. Rendezetlen minták ESR spektrumainak kiértékelésében a döntő lépést a különböző számítógépes szimulációs eljárások kidolgozása jelentette [37-40]. Egy ilyen eljárást dolgozott ki Galambos György [41] is, amit a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  spektrumok szimulációjára is alkalmaztunk. A rendezetlen minták spektruma alapján nyert mágneses paraméterek mérési pontossága megközelíti az egykristály spektrum alapján nyert adatokat, a módszer hátránya, hogy a főtengelyek iránya nem határozható meg.

### II.3. A mágneses paraméterek kristálytér és ligandumtér elméleti származtatása

Az effektív spin Hamilton-operátor, mint az előzőekben láttuk, az ESR spektrum adatainak kényelmes "lejegyzésére" alkalmas. Ahhoz azonban, hogy információt kapjunk a vizsgált paramágneses centrum alapállapotáról, geometriájáról, kötésviszonyairól, meg kell keresni az összefüggést a mágneses paraméterek és a paramágneses objektum teljes Hamilton-operátora között.

Vizsgáljuk meg először a kölcsönhatásokat "szabad ion" közelítésben, majd vegyük figyelembe a szomszédos ligandumokat a kristálytér ill. ligandumtér elméleti közelítésben.

#### II.3.1. A szabad ion energiaviszonyai

A szabad ion leírásával részletesen az atom-spektroszkópia foglalkozik. Az elmélet részletes tárgyalása Condon és Shortley [42] könyvében található meg, a csoportelméleti tárgyalási módot Racah [43, 44] idevonatkozó munkái alapozták meg. A jelen disszertációban csak az elmélet rövid vázlatát adjuk, ami nélkülözhetetlen a ligandumtér elmélet eredményeinek megértéséhez.

Az atomban a legfontosabb kölcsönhatás a  $V_F$  Coulomb kölcsönhatás. Ez magában foglalja az elektronok kölcsönhatását a Ze effektív töltésű törzzsel (mag és

betöltött elektronhéjak) és az elektronok közötti kölcsönös taszítást:

$$V_F = \sum_{k=1}^n (\vec{p}_k^2/2m - Ze^2/r_k) + \sum_{k>j=1}^n e^2/r_{kj}, \quad (19)$$

ahol  $\vec{p}_k$  jelöli a k-ik elektron impulzus operátorát,  $r_k$  a k-ik elektron távolságát a magtól,  $r_{kj}$  a k és j-ik elektron egymástól mért távolságát, n a szabad ion be nem töltött héjon lévő elektronjainak számát.

Az elektronhéj fogalmának használata már önmagában is közelítést jelent. A (19) Hamilton-operátorban az elektronok közötti kölcsönhatás perturbációnak tekinthető az első taghoz képest és így a perturbálatlan Hamilton-operátor sajátfüggvényei egy-elektron függvények lesznek, szokásos jelölésük 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p stb. Az átmeneti fémek első periódusában a betöltött és így a törzshöz tartozó héjak elektron-konfigurációja  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ , míg a be nem töltött elektronhéj  $3d^n$  konfigurációval jelölhető. Az elektronok közötti taszítást elhanyagolva az alapállapot  $10! / (n! (10-n)!)$ -szor degenerált, ezt a degenerációt az elektronok taszítása részben feloldja. Az elektronok közötti taszítást mint perturbációt figyelembe véve kapjuk az egyes termek energia szintjeit. A termeket az L eredő pályamomentum és S eredő spin kvantumszámmal jellemezhetjük az un. Russel-Saunders csatolás keretei között,

amikor az egyes elektronok spinjei ill. pályamomentumai közötti mágneses csatolás jóval erősebb az egyes elektronok spinjei és pályamomentumai közötti mágneses csatolásnál. A nagyságrendi viszonyok szemléltetésére nézzük meg a  $3d^7$  konfigurációt. A  $3d^7$  alapkonfiguráció és a  $3d^6 4s$  első gerjesztett konfiguráció energiakülönbsége  $46000 \text{ cm}^{-1}$  körül van [45]. Az alapterm a Hund-szabály (maximális S-hez rendelhető maximális L) szerint  $^4F$  (azaz  $S = 3/2$ ,  $L = 3$ ), az első gerjesztett term  $^4P$  ( $S = 3/2$ ,  $L = 1$ ), a második a kis spinszámú  $^2G$  ( $S = 1/2$ ,  $L = 4$ ) term, energiájuk az alaptermhez képest  $14500 \text{ cm}^{-1}$  ill.  $16500 \text{ cm}^{-1}$ .

Az egyes termek energiáját az

$$(ab|e^2/r_{12}|cd) = \iint a^x(1)b^x(2)e^2/r_{12}c(1)d(2)d\tau_1 d\tau_2 \quad (20)$$

alaku integrálok meghatározása után kapjuk meg, ahol  $a, b, c$  és  $d$  egy-elektron függvényeket jelöl. Ha kizárólag  $3d$  függvényeket vizsgálunk, akkor valamennyi integrál visszavezethető két paraméterre,  $F_2$  és  $F_4$ -re Condon és Shortley, vagy B és C-re Racah jelölését átveve. A két első gerjesztett term energiája az alapállapothoz képest:

$$\begin{aligned} E(^4P) &= 15F_2 - 75F_4 = 15B, \\ E(^2G) &= 4F_2 + 85F_4 = 4B + 3C. \end{aligned} \quad (21)$$

A repulziós paramétereket szemiempirikus mennyi-

ségeknél véve, az atom-spektroszkópiai sávokból meghatározható értékük, a kobalt(II) adatai alapján

$$F_2 = 1567 \text{ cm}^{-1}, \quad F_4 = 120 \text{ cm}^{-1},$$

ill. (22)

$$B = F_2 - 5F_4 = 967 \text{ cm}^{-1} \text{ és } C = 35F_4 = 4200 \text{ cm}^{-1}.$$

A repulziós integrálokhoz képest egy-két nagyságrenddel kisebb az elektron pályamozgásából eredő mágneses momentum csatolása a spinnel, az ún. spin-pálya csatolás. Értéke az átmeneti fémionoknál  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  nagyságrendbe esik. A spin-pálya csatolás alakja centrális térben:

$$V_{LS} = \sum_{j,k} \xi_{jk} \vec{l}_j \vec{s}_k, \quad (23)$$

ahol  $\vec{l}_j$  ill.  $\vec{s}_k$  a j ill. k-ik elektron pályamomentum ill. spin operátora és  $\xi_{jk}$  spin-pálya csatolási együttható. Egy megadott L, S term esetén a spin-pálya csatolás egyetlen konstanssal ( $\lambda$ ) is megadható:

$$V_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (24)$$

A Hund-szabálynak megfelelő maximális S értékű alapállapot esetén, ha a

$$\xi_{jk} = \xi \delta_{jk} \quad (25)$$

közelítést használjuk, ahol  $\xi$  a 3d héj egy-elektron spin-pálya csatolási állandója,

$$\lambda = \pm \xi / 2S, \quad (26)$$

ahol a felső előjel a félnél kevésbé, az alsó a félnél jobban betöltött elektronhéj esetén érvényes. A  $3d^7$  konfigurációju,  $^4F$  alapállapotú  $Co^{2+}$  ionnál pl.  $\lambda = -\xi/3$ . A spin-pálya csatolás hatására az L,S term felhasad különböző J eredő impulzusmomentumu állapotokra, az un. multiplettre.  $Co^{2+}$  esetén a  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  operátor sajátértékei a háromszög szabály alapján a 9/2, 7/2, 5/2, 3/2 értéket veszik fel. Az egyes multiplett sávok energiáját a (24) operátor sajátértékei adják:

$$E(^{2S+1}L_J) = (1/2)\lambda(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (27)$$

Az egyes termek sorrendjét és az alapterm multiplettjét az 1. ábrán mutatjuk be. Az atom-spektroszkópiái adatok alapján  $\lambda = -183 \text{ cm}^{-1}$ , ill.  $\xi = 550 \text{ cm}^{-1}$  értéket vesz a kobalt(II) spin-pálya csatolási állandója alapállapotban.

### II.3.2. A ligandumok hatása: kristálytér, ligandumtér

A ligandumok hatását [8, 14] egy effektív potenciáltér segítségével vehetjük figyelembe:

$$V_L = -e \sum_j \phi_L(r_j). \quad (28)$$

A kristálytér elméleti közelítésben a potenciálteret a fémionon kívül elhelyezkedő ponttöltések ill. elektromos dipólusok hozzák létre, amiért a potenciál kielégíti a Laplace egyenletet:

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (29)$$

Ebben a közelítésben a potenciál felbontható gömbi harmonikusokra (Legendre polinomok), ami megkönnyíti a gömbfüggvényeket tartalmazó integrálok kiértékelését. A ligandumtér elmélet már figyelembe veszi a ligandumok elektronjainak delokalizációját és így a (29) egyenlet nem teljesül. Mivel az alapvető szimmetria-viszonyok a két közelítésben azonosak, így célszerű egy effektív  $\bar{\epsilon}_L$  potenciált bevezetni és a kristálytér-elméletben konkrétan felírható integrálok helyett szemiempirikus paraméterekkel számolni. A szemiempirikus paraméterek értékét a kísérletileg felvett spektrumok alapján lehet meghatározni.

Mivel a sajátérték probléma megoldása perturbációs módszer szerint történik, így alapvető jelentőségű, hogy a ligandumtér erőssége hogyan viszonylik a Hamilton-operátor többi tagjához. Ebben a vonatkozásban a különböző fémkomplexeket három típusba sorolhatjuk:

1./ Gyenge terű komplexek. Ekkor a ligandumpotenciál egyaránt kicsi a spin-pálya csatolási és az elektronok között fellépő Coulomb repulziós energiához képest. Ide tartoznak a ritkaföldfémek (4f csoport) és az aktinidák komplexei (5f csoport).

2./ Közepes terű komplexek. Ekkor a ligandumpotenciál nagy a spin-pálya csatolási, de kicsi az elektron repulziós energiához képest. Ide tartozik az első hosszú periódusba eső fémek (3d csoport) komplexeinek

egy része, a nem egészen szabatos elnevezéssel az un. ionos komplexek.

3./ Erős terű komplexek. Ekkor a ligandumpotenciál nagy mind az elektron repulziós, mind a spin-pálya csatolási energiához képest. Ide tartoznak a 4d és 5d csoportbeli fémek komplexei és 3d csoportbeli fémek esetén az erős ligandumokkal képzett (pl. cianidok) komplexek. Ez utóbbiakat gyakran nevezik "kovalens" komplexeknek.

Megjegyezzük még, hogy a 3d fémek komplexei közül a 2. típusba tartozókat szokták még gyenge terű komplexeknek, a 3. típusba tartozókat erős terű komplexeknek nevezni. Mi a továbbiakban a közepes terű-erős terű megkülönböztetést használjuk.

A kobalt(II) is azok közé az átmeneti fémionok közé tartozik, ahol a ligandum tulajdonságaitól függően kialakulhat erős és közepes tér is. Vizsgáljuk először a közepes tér esetét. Ekkor a perturbálatlan Hamilton-operátor tartalmazza az elektron-repulziót is, a perturbálatlan függvények az L és S értékkel jellemezhető sokelektron függvények (term-függvények lesznek). A ligandumtér hatását leíró tagot, mint perturbációt vesszük figyelembe. Ekkor a degenerált  $^4F$  állapot a ligandumtér szimmetriájától függően fölhasad, oktaéderez  $O_h$  pontcsoport esetén a  $^4A_2$ ,  $^4T_2$  és  $^4T_1^*$ , tetragonális  $D_{4h}$  pontcsoport esetén  $^4A_1$ ,  $^4A_2$ ,  $^4B_1$ ,  $^4bE$

\* A tükrözéssel szembeni párosságot jelölő "g" indexet itt és a továbbiakban mindenhol elhagyjuk.



és  $4a_E$  állapotokra (2. ábra). A ligandumpotenciál határozza meg, hogy adott szimmetria esetén melyik állapot az alapállapot, azonban mindegyik esetben  $S = 3/2$ . Így a közepes terű kobalt(II) komplexek nagy spinszámúak lesznek.

Erős terű komplexek esetén a perturbálatlan Hamilton-operátor nem tartalmazza az elektronok Coulomb kölcsönhatását és így a perturbálatlan sajátfüggvények egy-elektron függvények. A ligandumtér hatását mint perturbációt figyelembe véve megmaradunk az egy-elektron közelítés keretei között. Az ötszörösen degenerált  $n$  szintű  $O_h$  szimmetriájú ligandumtér esetén  $t_2$  triplett és  $e$  dublettre, tetragonális szimmetria esetén három szingulettre ( $a_1, b_1, b_2$ ) és egy dublettre ( $e$ ) hasad fel (3. ábra). Ebben a közelítésben a  $3d^n$  konfiguráció energiáját az egyes egy-elektron energiaszintek összege adja meg, és az egyes pályák betöltését a nivók energiasorrendje és nem az elektronok közötti kölcsönhatás határozza meg.

A ligandumtér figyelembe vételével kialakult energia-szeparációkat oktaéderes térben egy ( $Dq$ ) tetragonális térben három ( $Dq, Ds$  és  $Dt$ ) paraméterrel adhatjuk meg. Az egész molekula elektronrendszerét figyelembe véve elvben lehetséges a ligandumtér paraméterek elméleti meghatározása, gyakorlatban azonban mint szemempirikus paramétereket határozzák meg az optikai ab-

szorpciós spektrumok alapján. A ligandumtér paramétere-  
rek konvencionális definíciója [14]:

$$\begin{aligned} E(b_1) &= (d_{x^2-y^2} |V_L| d_{x^2-y^2}) = 6Dq + 2Ds - Dt, \\ E(a_1) &= (d_{z^2} |V_L| d_{z^2}) = 6Dq - 2Ds - 6Dt, \\ E(b_2) &= (d_{xy} |V_L| d_{xy}) = -4Dq + 2Ds - Dt, \\ E(e) &= (d_{xz} |V_L| d_{xz}) = -4Dq - Ds + 4Dt. \end{aligned} \quad (30)$$

A (25) egyenletben az integrálok a kristálytér-elmélet keretei között határozhatók meg, a ligandumtér-elméletben molekulapályák szerepelnek a valós  $d$ -függvények helyett. A ligandumtér paraméterek előjelét úgy definiáljuk, hogy negatív töltésekből felépített oktaéder esetén  $Dq$  pozitív legyen. Ha a tetragonális tengely irányában kisebb negatív töltést helyezünk el, mint az ekvatoriális ligandumokat reprezentáló töltések, akkor  $Ds$  és  $Dt$  ugyancsak legyen pozitív. Oktaéderes térben az alapállapot  $t_2$ , tetragonális térben, ha az axiális ligandum gyenge az alapállapot  $b_2$  vagy  $e$ ,  $Ds$  és  $Dt$  arányától függően, a másik két nívó sorrendje  $a_1$  és  $b_1$ . A  $3d^7$  konfiguráció alapállapota eszerint oktaéderes térben  ${}^2E(t_2^6 e)$ , tetragonális térben  ${}^2A_1(e^4 b_2^2 a_1)$ , azaz mindkét esetben kis spinszámú. Látható tehát, hogy a kobalt(II) komplexek esetén egyértelmű kapcsolat van a spinszám és a ligandumtér erőssége között, célszerű

ezért a kobalt(II) komplexeket aszerint tárgyalni, hogy mekkora a spinszámuk.

Az erősterü (kis spinszámú) komplexek energiájának meghatározásánál az elektronok közötti taszítást mint egy további perturbációt vesszük figyelembe. Ha a kristálytér elmélet keretei között maradunk, akkor a Coulomb repulziós tag integráljai azonosak a szabad ion esetén meghatározott integrálokkal.

Az elektron repulzió és ligandumtér paraméterek viszonyát vizsgáljuk meg részletesebben a tetragonális szimmetriájú kobalt(II) komplexek példáján. A ligandumtér hatását figyelembe véve a legkisebb energiájú elektron konfigurációk  ${}^2A_1(e^4b_2^2a_1)$ ,  ${}^2B_2(e^4a_1^2b_2)$  és  ${}^2E(e^3a_1^2b_2)$  a kis spinszámú termek és  ${}^4A_2(e^4b_2a_1b_1)$ ,  ${}^4E(e^3b_2^2a_1b_1)$  és  ${}^4B_2(e^2b_2^2a_1^2b_1)$  a nagy spinszámú termek közül. Az elektron repulziót, mint perturbációt véve figyelembe a gerjesztési energiák:

$$\begin{aligned} E({}^2B_2) &= 10Dq - 4Ds - 5Dt + 20B, \\ E({}^2E) &= 10Dq - Ds - 10Dt + 5B, \\ E({}^4A_2) &= 10Dq - 4B - 4C, \\ E({}^4E) &= 10Dq + 3Ds - 5Dt - 4B - 4C, \\ E({}^4B_2) &= 20Dq + 2Ds - 15Dt - 7B - 4C. \end{aligned} \quad (31)$$

A (31) egyenletek alapján néhány fontosabb következtetést vonhatunk le:

Oktaéderez szimmetria esetén ( $Ds = Dt = 0$ ) a komp-

lex kis spinszámu, ha

$$10 Dq > 4B + 4C, \quad (32)$$

tetragonális szimmetria esetén ez a feltétel módosul, ha  $3D_s - 5D_t$  értéke negatív. Szabad  $Co^{2+}$  ion esetén a (22) egyenlet értékei alapján ez azt jelenti, hogy kis spinszámu komplex akkor jön létre, ha  $Dq > 2070 \text{ cm}^{-1}$ , azaz igen erős ligandum szükséges ennek a feltételnek a teljesítéséhez, hiszen a kobalt alacsony oxidációs állapotban van. A kis spinszámu kobalt(II) komplex kialakulásához azonban nincs szükség ilyen irreálisan erős ligandumtérre. A számítások során feltételeztük, hogy az elektron repulzió perturbációnak tekinthető a ligandumtér energiához képest, ami a kis és nagy spinszámu komplex kialakulása közötti határesetben nyilvánvalóan nem helyes. Az irodalomban gyakran közelítik meg a kérdést a másik oldalról (lásd pl. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory, Mc Graw-Hill, 1962. 255. old. [14]), amikor azt vizsgálják, hogy a nagy spinszámu komplex mikor megy át a kis spinszámuhoz. Ekkor, mint előbb láttuk a ligandumtér energiát veszik perturbációnak az elektron repulzióhoz képest, ami ugyancsak megengedhetetlen közelítés az átmenet vizsgálatánál. Ebben a közelítésben a kis spinszámu komplex kialakulásának feltétele:

$$12Dq > 7B + 4C, \quad (33)$$

ahonnan a kis spinszámú komplex kialakulásának feltétele  $Dq > 1960 \text{ cm}^{-1}$  ugyancsak irreálisan erős ligandumot tételez fel. A kis spinszámú komplexek kialakulásának feltételét korrekten csak az elektron repulzió és ligandumtér energia egyidejű figyelembe vételével adhatjuk meg. Ekkor természetesen nem adható meg zárt formula. A probléma megoldása a  $3d^7$  konfiguráció függvényeiből felépített 120 dimenziós mátrix diagonalizálását kívánja meg. A függvényeket a  $D_{4h}$  pontcsoport irreducibilis altereiben felbontva a diagonalizáció nagy mértékben egyszerűsödik: egy tizdimenziós ( ${}^2E$  tér), négy ötdimenziós ( ${}^2A_1$ ,  ${}^2A_2$ ,  ${}^2B_1$  és  ${}^2B_2$ ) egy három- ( ${}^4E$ ) és egy kétdimenziós ( ${}^4A_2$ ) mátrixot kell diagonalizálni, míg a  ${}^4B_1$  és  ${}^4B_2$  állapotok energiáját diagonalizáció nélkül megkapjuk. Megjegyezzük, hogy az elmúlt évben jelent meg az első olyan számolás (Engelhardt és Green [46]), amelyik a kobalt(II) esetében ezt az elvet használja. A szemempirikus B, C, Dq, Ds és Dt paraméterekre becslést adva és végrehajtva a  ${}^2A_1$ ,  ${}^4A_2$  és  ${}^4E$  terekben a diagonalizációt azt kaptuk (nem publikált számítások), hogy a legkisebb sajátértékek a  ${}^2A_1$  és  ${}^4E$  térben  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , a  ${}^4A_2$  térben  $700 \text{ cm}^{-1}$ -el kisebbek a (31) formula alapján kapható értéknél. Ez azt jelenti, hogy oktaéderes térben a közelítő (32) vagy (33) feltétel érvényesnek vehető, míg tetragonális térben, ha  $3Ds-5Dt > 0$ , akkor a fenti feltételek

tul szigorúak.

A döntő effektus, ami lehetővé teszi, hogy észszerű erősségű ligandumtér mellett kis spinszámú komplex alakuljon ki a repulziós paraméterek értékének csökkenése a komplexképződés miatt. Minthogy a komplexben az elektronok a valóságban nem lokalizálódnak a fémionra, hanem pályájuk az egész molekulára kiterjed, így a közöttük fellépő repulzió is csökken. A csökkenés értéke a kis spinszámú kobalt(II) komplexekre vonatkozó számítások szerint [46, 47] 70 % körül van, így ha  $Dq$  értéke nagyobb  $1400 \text{ cm}^{-1}$ -nél, akkor kis spinszámú kobalt(II) komplex jön létre. Ez már megfelel annak a megfigyelésnek, hogy a ciano, izonitril és a nitrogén donorokból felépített tetragonális szimmetriájú kobalt(II) komplexek kis spinszámúak.

A kis spinszám kobalt(II) komplexek létrejötte magyarázható ugyan a B és C paraméterek értékének csökkenésével (nephelauxetic effect), erősen kérdéses azonban, hogy ez az eljárás alkalmas-e az energiaszintek kvantitatív leírására. Az elektron repulzió két paraméterrel való leírása ugyanis csak gömbszimmetria esetén érvényes. A ligandumtér szimmetriája az egyes molekulapályák lokalizációját is különbözőképpen érinti és így a különböző repulziós integrálok nem adhatók meg, mint két paraméter lineár kombinációi, hanem ehelyett jóval nagyobb számú szemempirikus paramétert kell be-

vezetni. A szemempirikus paraméterek nagy száma és a korlátozott számú azonosítható ligandumtér-sáv miatt ilyen számításra aligha kerülhet sor. Ez véleményünk szerint a szemempirikus tárgyalási mód legfőbb korlátja.

Az átmeneti fémek ligandumtér nivóinak tárgyalásánál elterjedt "módszer" a teljes elektronkonfigurációt egyetlen elektron tulajdonságaival vizsgálni. Így például a kobalt(II) energiaszintjeinek vizsgálatánál az alapállapotot az  $a_1$  szimmetriájú pályán lévő  $d_{z^2}$  elektronnal, a gerjesztett állapotokat a  $b_2$  szimmetriájú  $d_{xy}$  ill.  $e$  szimmetriájú  $d_{xz, yz}$  elektronnal, illetve a megfelelő szimmetriájú lazító molekulapályán lévő elektronnal jellemzik. A közelítő (31) egyenletek mutatják, hogy ez a leírás az energiaviszonyok kvantitatív jellemzésére nem alkalmas, hiszen a (30) egyenletekben megadott egy-elektron energiák értéke és sorrendje egyaránt eltérhet az elektron repulziót is tartalmazó elektron-konfigurációk energiaviszonyaitól.

### II. 3.3. Kramers-dublett

Erős és közepes ligandumtér esetén a spin-pálya csatolás mint perturbáció vehető figyelembe. Ha a szimmetria köbösnél alacsonyabb, akkor az  $L$  operátor nem irreducibilis, így a (24) alakú effektív spin-pálya csatolási operátor sem írható fel a Wigner-Eckhart té-

tel értelmében. Tetragonális térben más  $\lambda$  érték felel meg az ekvatoriális és az axiális komponensnek. Az elsőrendű perturbáció a degenerált pályákat (pl.  ${}^2E$ ,  ${}^4E$ ) felbontja a pályaszingulett állapotokra azonban nem hat. A magasabb rendű perturbáció hatására a pályák között keveredés jön létre, de a dublett állapotok (a spin degenerációval együtt) nem hasadnak fel. Ez egyébként, mint Kramers [48] kimutatta, a Hamilton-operátor időtükrözéssel szemben mutatott invarianciájának következménye: tetszőleges ligandumtér szimmetria esetén a páratlan számú elektront tartalmazó rendszer állapottai legalább kétszeresen degeneráltak. Mágneses tér alkalmazása esetén ez a degeneráció megszűnik.

Vizsgáljuk ismét a tetragonális szimmetriájú, kis spinszámú  $3d^7$  rendszert. Spin-pálya csatolás nélkül, az azonos szimmetriájú pályák közötti konfigurációs keveredés elhanyagolásával az alapállapot  $|{}^2A_1(e^4b_2^2a_1)\rangle$ , kis spinszámú gerjesztett állapotok  $|{}^2B(e^4b_2^2a_1^2)\rangle$ ,  $|{}^2E(e^3b_2^2a_1^2)\rangle$ , ahol a ketek determináns hullámfüggvényt jelölnek. Az alapállapot az  $S = 1/2$ -höz tartozó két függvény. Az  $M_S = +1/2$  függvényt  $|{}^2A_1^+(e^4b_2^2a_1)\rangle$ , az  $M_S = -1/2$  függvényt  $|{}^2A_1^-(e^4b_2^2a_1)\rangle$  ket jelöli. Egy  $\delta_1$  perturbáció hatására  $|0,0\rangle$  perturbálatlan alapállapot megváltozott alakja:

$$|0,1\rangle = |0,0\rangle - \sum_{i=1} \langle i,0 | \delta_1 | 0,0 \rangle (E_i - E_0)^{-1} |i,0\rangle, \quad (34)$$



ahol az  $i$ -edik perturbálatlan állapot energiája  $E_i$ , sajátfüggvényét  $|i,0\rangle$  jelöli. Legyenek az  $e$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  és  $a_1$  egy-elektron függvények a megfelelő  $3d$  függvények ( $d_{+1}$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  és  $d_{z^2}$ ) és legyen  $\vec{s}_1 = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ , ekkor a (34) formula alkalmazásával nyert perturbált dublett függvények:

$$\begin{aligned}
 |+,1\rangle &= |^2A_1^+(d_{+1}^2 d_{-1}^2 d_{xy}^2 d_{z^2}^+) \rangle - \\
 &- (3/2)^{1/2} (\lambda/\Delta E) |^2E^-(d_{+1}^2 d_{-1}^2 d_{xy}^2 d_{z^2}^2) \rangle, \\
 |-,1\rangle &= |^2A_1^-(d_{+1}^2 d_{-1}^2 d_{xy}^2 d_{z^2}^-) \rangle - \\
 &- (3/2)^{1/2} (\lambda/\Delta E) |^2E^+(d_{+1}^+ d_{-1}^2 d_{xy}^2 d_{z^2}^2) \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

ahol  $\Delta E$  jelöli a  $^2E$  gerjesztési energiát.

A spin-pálya csatolás hatása módosul, ha a  $3d$  függvények helyett a megfelelő szimmetriájú molekulapályákkal számolunk. A számítás során szerepet játszó két molekulapálya, ha négy ekvatoriális és két axiális ligandumot veszünk figyelembe:

$$\begin{aligned}
 |a_1\rangle &= \alpha d_{z^2} + \alpha' \sigma_{EQU} + \alpha'' \sigma_{AX}, \\
 |e\rangle &= \beta d_{xz,yz} + \beta' \pi_{EQU},
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

ahol  $\sigma$ -val a ligandumok  $2s$  és  $2p$  pályáiból felépíthető  $a_1$  szimmetriájú  $\sigma$  pályáit,  $\pi$ -vel az  $e$  szimmetriájú  $\pi$  pályáját jelöltük,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\beta$  és  $\beta'$  molekulapálya együtthatók. A molekulapályás képnek megfelelő elekt-

ronkonfigurációt szematikusan a 3a. ábrán mutatjuk be.

A (35) képzésekör kiértékelt mátrixelem:

$$\begin{aligned} \langle d_{+1}^- | \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} | d_{+2}^+ \rangle &= \lambda_{3d} / 2 \langle d_{+1} | l_+ | d_0 \rangle = \\ &= (3/2)^{1/2} \lambda_{3d} \end{aligned} \quad (37)$$

a következőképpen módosul, ha a ligandum-függvényektől származó korrekciókat és az átfedési integrálokat elhanyagoljuk:

$$\langle e_{+1}^- | \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} | a_1^+ \rangle = (3/2)^{1/2} \alpha \beta \lambda_{3d} \quad (38)$$

Az átfedési integrál és a ligandum-függvényektől származó hozzájárulások figyelembe vétele bonyolultabb kifejezésre vezet [16], ezért Stevens javaslatára [49] célszerű egy  $k$  konstant bevezetni, ami az  $\vec{l}$  pályaimpulzus momentum redukcióját írja le, amikor a  $d$  pályák helyett molekulapályák írják le a vizsgált elektronrendszert:

$$\vec{l}^{\text{eff}} = k \vec{l} \quad (39)$$

A (38) közelítés esetén  $k = \alpha \beta$ , azaz  $k$  a paramágneses elektron fémionon való lokalizációját jellemző paraméter.

A Stevens által javasolt konvenció fő előnye, hogy a további számításokban a molekulapályák helyett a  $3d$  függvényeket használhatjuk, ahol az  $\vec{l}$  operátor mátrixelemei könnyen képezhetőek. A  $k$  redukciós para-

méter a kísérleti adatok alapján meghatározható szemi-empirikus paraméter.

Az elektron delokalizáció nem csak azáltal vezet a spin-pálya csatolás csökkenésére, hogy csökken a paramágneses elektronok fémionon való lokalizációja, hanem amiatt is, hogy a "kötő" molekulapályák kialakulása töltés viaszállítás eredményez, ami viszont lecsökkenti a formális töltés értékét. A fémionon lévő valódi töltés közel zérus (töltésneutralizáció jelensége) és így a 3d elektronokra ható árnyékolt magtöltés kisebb, mint a szabad fémionban, és így a 3d pálya effektív sugara megnő, az  $r^{-3}$  várható értékével arányos  $\xi_{3d}$  értéke lecsökken. A spin-pálya csatolási állandó töltés függését Dunn [50] vizsgálta az átmeneti fémionok első és második csoportjában. A töltés függést figyelembe véve a szabad  $\text{Co}^{2+}$  ionra vonatkozó  $\xi_{3d} = 550 \text{ cm}^{-1}$  helyett realisabb az Abragam és Pryce [51] által javasolt  $\xi_{3d} = 515 \text{ cm}^{-1}$  érték. A kis spinszámú komplexeknél  $S = 1/2$  ezért (26) szerint  $\lambda = -\xi_{3d} = -515 \text{ cm}^{-1}$ .

#### II.3.4. Zeeman kölcsönhatás

Centrális potenciáltérbe helyezett elektron kölcsönhatása mágneses térrel a Dirac egyenlet alapján a kvantumelektrodinamikai korrekcióval együtt:

$$\mathcal{H}_Z = \beta \vec{H}_0 \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}), \quad (40)$$

ahol  $g_0 = 2,0023$ . Több elektronból álló rendszerben a rendszer eredő pályá-impulzusmomentuma,  $\vec{L}$ , és eredő spinje,  $\vec{S}$ , szerepel a kölcsönhatásban. A Zeeman kölcsönhatást mint kis perturbációt kezeljük, ezért a degenerált alapállapotban (Kramers dublett) felírjuk a 2X2-es mátrixot és diagonalizáljuk. Annak érdekében, hogy a molekulapályák helyett a 3d függvényekkel számolhassunk, alkalmazzuk a Stevens konvenciót, azaz a Zeeman operátor alakja:

$$\hat{H}_Z = \beta \vec{H}_0 \cdot (k\vec{L} + g_0\vec{S}). \quad (41)$$

A diagonalizáció elvégzése helyett a II.1. fejezetben leírt módon bevezetjük az  $S^{\text{eff}} = 1/2$  effektív spint és a Zeeman kölcsönhatást a (5) formulával adjuk meg. Ekkor a  $\hat{g}$  tenzor főértékei (35) és (41) alapján:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_0, \\ g_{\perp} &= g_0(1 - 3k^2\lambda/\Delta E). \end{aligned} \quad (42)$$

Vezessük be az izotróp  $g$  faktort:

$$g_{\text{iso}} = 1/3(g_{\parallel} + 2g_{\perp}), \quad (43)$$

ekkor

$$g_{\text{iso}} = g_0(1 - 2k^2\lambda/\Delta E). \quad (44)$$

### II.3.5. Hiperfinom kölcsönhatás

A Dirac egyenlet szerint az elektron mágneses kölcsönhatása az I spinű maggal két tagból tevődik össze, az un. Fermi kontakt tagból:

$$S_{\text{Fermi}} = (8\pi/3) g_0 g_n \beta \beta_n \delta(\vec{r}_e - \vec{r}_n) \vec{I} \cdot \vec{s}, \quad (45)$$

és a dipolus-dipolus tagból:

$$S_{\text{Dip}} = g_0 g_n \beta \beta_n r^{-3} (\vec{I} \cdot \vec{s} - 3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{I})), \quad (46)$$

ahol  $\vec{r}_e$  és  $\vec{r}_n$  az elektron ill. mag helyvektora,  $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_n$ . A Fermi tagtól akkor kapunk nullától különböző hozzájárulást, ha a vizsgált elektron állapotát leíró  $\Psi(\vec{r})$  hullámfüggvény a mag helyén nullától különböző sűrűséget ad. Centrális térben az állapotfüggvények pálya-impulzusmomentum sajátfüggvények, melyek közül azonban csak az s függvények sűrűsége különbözik nullától a mag helyén. A hiperfinom kölcsönhatás izotrop komponense ilyen módon a párosítatlan elektron pályájának "s" jellegéről nyújt információt. Vezessük be a

$$K = -(8\pi/3) g_0 g_n \beta \beta_n |\Psi(0)|^2 \quad (47)$$

mennyiséget, az un. Fermi konstant. Ha a párosítatlan elektron 3d pályán van, akkor  $K = 0$ . A kísérletileg megfigyelt nullától különböző  $K$  azt mutatja, hogy a szabad ion párosítatlan elektronja is rendelkezik "s" jelleggel. Ennek a jelenségnek a magyarázatát Freeman és Watson adta meg: a 3d héjon lévő párosítatlan elektron polarizálja a belső héjakat. A Hartree-Fock közelítés szerint a különböző spin beállású pályák nem különböznek az egyes héjakon, ezért a zárt héj nem ad hozzá-

járulást a Fermi konstanshoz. Freeman és Watson [52] UHF számításokat (Unrestricted Hartree-Fock) végzett, ahol figyelembe vette, hogy a 3d héjon lévő párosítatlan elektronnal azonos spinbeállású s elektronok kölcsönhatása különbözik az ellentett spinbeállású s elektronokkal való kölcsönhatástól. Ennek hatását úgy szemléltetjük, hogy az azonos spinbeállású elektront a 3d elektron magához "vonzza", az ellentett beállásut taszítja. Mivel az 1s és 2s pálya maximális állapotosságú helyei a 3d pályáén belül vannak, így a mag helyén az ellentett spinbeállású elektron állapotossága növekszik az azonos spinbeállásúhoz képest, azaz negatív polarizáció jön létre. A 3s pálya effektív sugarára viszont nagyobb a 3d pályáénál, ezért a 3s polarizáció pozitív lesz. Freeman és Watson számításai szerint [52] a 3s pályák pozitív polarizációja csak részben kompenzálja az 1s és 2s pályák negatív polarizációját, ezért az eredő spinpolarizáció negatív és így a (47) által definiált  $K$  pozitív értéket vesz fel.

A ligandumtér hatása a Fermi konstans értékére több mechanizmuson keresztül jelentkezhet. Mivel a spin polarizáció mértéke függ a 3d pálya effektív sugarától, ez pedig a töltésneutralizáció miatt nagyobb a fémkomplexekben, mint a szabad fémionban, így a polarizáció értéke is különbözik. Mivel egyidejűleg az s pályák sugara is változik és az egyes

s pályáktól eltérő előjelű polarizáció adódik, így a polarizáció megváltozásának iránya nehezen adható meg. Egy további mechanizmus a molekulapályák kialakulásával van kapcsolatban. Ha föltételezzük, hogy a molekulapályának csak a 3d komponense járul hozzá a spin polarizációhoz, akkor

$$K = \alpha^2 K_{\text{szabad ion}} \quad (48)$$

összefüggés várható. McGarvey [53] tanulmányozta részletesen a Fermi konstans függését a kovalens kötés erősségétől. Azt találta, hogy a (48) összefüggés nem minden esetben érvényes. A (48) összefüggéstől való eltérést a molekulapálya ligandum összetevőjének a spinpolarizációra gyakorolt hatásával magyarázta. A (48) összefüggéstől való eltérés miatt célszerű egy redukciós paraméterrel helyettesíteni  $\alpha^2$ -et:

$$K = k'^2 K_{\text{szabad ion}} \quad (49)$$

Ha a párosítatlan elektron pályájának szimmetriája megegyezik az s pályák szimmetriájával, akkor a ligandumtér hatására direkt 3d-4s keveredés jöhet létre [17]. A tetragonális szimmetriájú kis spinszámú kobalt(II) komplexek esetén épp ez az eset fordul elő, hiszen az alapállapot a totálszimmetrikus  $A_1$  term. A direkt 3d-4s keveredés mértéke ( $\eta$ ) nulla, ha a szimmetria oktaéderez, mert ekkor a kis spinszámú kobalt(II) alapállapota  ${}^2E$ . Bontsuk fel a ligandumteret egy okta-

édes és egy axiális (tetragonális) összetevőre:

$$V_L = V_{\text{oct}} + V_{\text{Ax}}, \quad (50)$$

az axiális ligandumtér, mint perturbáció, keveredést idéz elő a  $3d^7$  és a  $3d^6 4s$  konfigurációk között, a keveredés mértéke

$$\eta = \langle 3d^7 | V_{\text{Ax}} | 3d^6 4s \rangle (E(3d^6 4s) - E(3d^7))^{-1}. \quad (51)$$

Az atom-spektroszkópiai adatok szerint [45] a két konfiguráció energia szeparációja  $46000 \text{ cm}^{-1}$ , míg az axiális ligandumtér integráljai  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  nagyságrendűek, így  $\eta^2 \approx 0,04$  értéket vesz fel. Clementi [54] HF számításai szerint a szabad  $\text{Co}^{2+}$  ion  $4s$  pályáján lévő elektron kontakt kölcsönhatása a maggal  $K_{4s} = 1220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  így a direkt  $3d$ - $4s$  keveredés hatására  $-50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  nagyságrendű kontakt tag hozzájárulás jöhet létre, amelynek nagyságrendje megegyezik a szabad ion kontakt tagjával [53] ( $K_{\text{szabad ion}} = 85 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). A kovalens kötés és a direkt  $3d$ - $4s$  keveredés hatására a Fermi konstans alakja

$$K = K^{\text{szabad ion}} + \eta^2 K_{4s} \quad (52)$$

alakba írható, ahol  $K_{\text{szabad ion}}$  és  $K_{4s}$  ellenkező előjele miatt a  $3d$ - $4s$  keveredés a Fermi konstans előjelét is megváltoztathatja. Megjegyezzük még, hogy a  $S$  eredő spinű konfiguráció Fermi kontakt tagja

$$S_{\text{Fermi}} = -K \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (53)$$



alakba írható.

Tárjünk át a dipolus-dipolus kölcsönhatás vizsgálatára. A Wigner-Eckhart tétel szerint az  $\vec{r}$  vektor helyettesíthető (46)-ban az  $\vec{L}$  pályá-impulzusmomentum vektoroperátorral. Az operátor-ekvivalens alakja Abragam és Pryce [26] szerint 3d elektronok esetén:

$$\mathcal{S}_{\text{Dip}} = 2P[\vec{L} \cdot \vec{L} + (4/7)\vec{L} \cdot \vec{S} - (1/7)|(\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{L} \cdot \vec{L}) + (\vec{L} \cdot \vec{L})(\vec{L} \cdot \vec{S})|],$$

ahol

$$P = g_0 g_n \beta g_n \langle r^{-3} \rangle_{3d}. \quad (55)$$

A P paraméter, akárcsak  $\lambda$ ,  $r^{-3}$  várható értékével arányos, ezért célszerű ismét bevezetni a k redukciós paramétert. A dipolus kölcsönhatás második tagjában nem szerepel az  $\vec{L}$  operátor, így ettől a tagtól eltérő mértékű redukció várható, hogy ezt figyelembe vegyük bevezetünk egy újabb k' redukciós tényezőt. Áttérve továbbá a több-elektron rendszer leírására bevezetjük az  $\vec{L}$  és  $\vec{S}$  operátorokat, ekkor

$$\mathcal{S}_{\text{Dip}} = 2P\{k\vec{L} \cdot \vec{L} + (4/7)k'\vec{L} \cdot \vec{S} - (1/7)k|(\vec{L} \cdot \vec{S})(\vec{L} \cdot \vec{L}) + (\vec{L} \cdot \vec{L})(\vec{L} \cdot \vec{S})|\}. \quad (56)$$

Az (53) Fermi-tag és az (56)-os dipolus tag együtt adja meg a hiperfinom kölcsönhatás operátorát. Felírva az  $S^{\text{eff}} = 1/2$  Kramers dublettben (lásd (35) egyenlet) a 2X2-es mátrixot és összevetve az effektív spin Hamilton-operátor (10) alakú hiperfinom tagjával, a hi-

perfinom tenzor főértékeire a következő egyenleteket kapjuk:

$$A_{\parallel} = -K + P[(4/7)k^2 + (6/7)k^2\lambda/\Delta E], \quad (57)$$

$$A_{\perp} = -K + P[-(2/7)k^2 - (45/7)k^2\lambda/\Delta E].$$

Vezessük be a

$$\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - g_0 = -6k^2\lambda/\Delta E \quad (58)$$

jelölést, ekkor a hiperfinom tenzor főértékei:

$$A_{\parallel} = -K + (P/7)[4k^2 - \Delta g_{\perp}], \quad (59)$$

$$A_{\perp} = -K + (P/7)[-2k^2 + (15/2)\Delta g_{\perp}].$$

A hiperfinom csatolási tenzor izotróp komponense

$$A_{iso} = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (60)$$

a következő alakban írható fel:

$$A_{iso} = -K + P(g_{iso} - g_0). \quad (61)$$

Az effektív spin Hamilton-operátorban szereplő tenzorok főértékeire adott egyenletek származtatásánál végig feltételeztük, hogy az alapállapot a  ${}^2A_1(e^4b_2^2a_1)$  konfiguráció, az első gerjesztett állapot a  ${}^2E(e^3b_2^2a_1)$  konfiguráció és nem vettük figyelembe a  ${}^2A_1$  és az  ${}^2E$  szimmetriájú konfigurációk közötti keveredést. Számításokat végeztünk ezeknek a keveredéseknek számításba vételére (nem publikált számítások) és azt találtuk, hogy ez csak magasabb rendű korrekcióra vezet, ezért

a korrekciók az általunk követett másodrendű közeli-  
tésben elhanyagolhatók.

A molekulapályák kialakulása módosítja a hiper-  
finom csatolási állandók értékét döntően befolyásoló  
P paraméter értékét is. Az (55) definíciós összefüggés  
szerint P az  $\langle r^{-3} \rangle$  várható értékkel arányos. A  $\text{Co}^{2+}$   
szabad ionra vonatkozó számítások [55, 56] alapján  $P =$   
 $= 254 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . A kobalt(II) komplexekben azonban a  
töltés értéke közel zérus és így a 3d pályák effektív  
sugara megnövekszik, ami viszont P értékének csökke-  
nésével jár együtt. Ezt figyelembe véve az Abragam és  
Pryce [51] által javasolt  $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  érték lát-  
szik reálisabbnak, számításainkban még is ezt az érté-  
ket használtuk.

#### II.4. Paramágneses relaxáció

Az eddigiekben az effektív spin Hamilton-operá-  
tor bevezetésén keresztül csak a paramágneses abszorp-  
ció helyével (energia vagy mágneses tér skálán) és in-  
tenzitásával foglalkoztunk, nem vizsgáltuk azonban az  
abszorpciós jel alakját (vonalalak) és szélességét. En-  
nek érdekében át kell térni az egyes kiszemelt paramág-  
neses objektumok tárgyalásáról a paramágneses objek-  
tumokból (spinrendszer), ennek környezetéből (rácsrend-  
szer) és az elektromágneses térből álló összetett rend-  
szer tárgyalására.

A paramágneses objektumok rendezettségét mágneses térben a mágneses szuszceptibilitással jellemezhetjük [57]. A mágneses térhez képest különböző irányban orientált paramágneses objektumok számát (termikus populáció) a Boltzmann statisztika határozza meg, ha a paramágneses objektumok közötti kicserélődési kölcsönhatás elhanyagolható. Ha a paramágneses objektumok energia eloszlása eltér a Boltzmann eloszlástól, akkor a spin- és a rácsrendszer között energiaáramlás jön létre, melynek eredménye a termikus egyensúly kialakulása a spin- és a rácsrendszer között. Az energiaáramlás sebességét az un. spin-rács relaxációs idő ( $T_1$ ) adja meg. A mágneses tér irányára merőleges rendezettség termikus egyensúly esetén nem alakul ki, ezért ha ilyen transzverzális rendezettség van, akkor ez  $T_2$  időállóval eltűnik: spin-spin relaxáció. Paramágneses rezonancia kialakulásakor a rádiófrekvenciás elektromágneses tér átmeneteket indukál az energiaszintek között. Mivel az indukált abszorpció és emisszió valószínűsége megegyezik, így az energia abszorpció mértékét a populációs számok eltérése határozza meg. A spinrendszer a rezonancia feltétel teljesülésekor energiát vesz fel az elektromágneses térből és így megbomlik a termikus egyensúly a spin- és rácsrendszer között. Ha ezt a spin-rács relaxáció nem tudja kompenzálni, akkor a populációs különbség és ezzel együtt az abszorpció csök-

ken: telítés áll elő.

A makroszkópikus mágnesezettség mozgását a relaxáció és a rádiófrekvenciás tér hatására a Bloch egyenlet írja le [58]. A rezonancia jel alakja a Bloch egyenlet megoldásával kapható meg. A továbbiakban feltételezzük, hogy a rezonancián olyan lassan haladunk át, hogy a Bloch egyenletek un. egyensúlyi megoldása érvényes. Ha még azt is biztosítjuk, hogy a rádiófrekvenciás tér intenzitása is elég kicsi legyen, akkor nem jön létre telítés. Ebben az esetben a Bloch egyenlet megoldása egy Lorentz görbe, melynek szélessége a  $T_2$  spin-rács relaxációs időt adja meg. Ha a vonal-szélességet mágneses tér egységekben mérjük:

$$T_2^{-1} = (g\beta/h)\sigma, \quad (62)$$

ahol  $2\sigma$  a Lorentz görbe félérték szélessége.

A továbbiakban kizárólag a vonalak szélességét vizsgáljuk és nem foglalkozunk a spin-rács relaxációval. Ennek megfelelően az általános relaxációs elméleti tárgyalásmód [58, 5] helyett a vonalszélességhez hozzájáruló mechanizmusokkal foglalkozunk. Először egy szemléletes modellel a vonalkiszélesedés kvantummechanikai magyarázatát adjuk meg, majd rátérünk egy egyszerűsített tárgyalási módszer keretei között az egyes relaxációs mechanizmusok vizsgálatára.

### II.4.1. Szemléletes kvantummechanikai modell

A kísérleti tapasztalatok szerint a folyadékok ESR spektrumából csak az izotróp mágneses paraméterek határozhatók meg, ha egyedül a megfigyelt vonalak helyét (energia-középpontját) vizsgáljuk. Mint az előzőekben láttuk, a mágneses paraméterek értékét a paramágneses objektum lokális szimmetriája határozza meg. Mivel ez a lokális szimmetria lényegében érintetlen a folyadékban a paramágneses objektum mozgásai során, így a klasszikus mechanikai szemléletmód alapján nem világos, miért különbözik a folyadék fázisban felvett ESR spektrum a szilárd fázisban felvett spektrumtól, hiszen egy adott pillanatban a folyadékban a molekulák valamennyi orientációt egyenlő valószínűséggel vesznek fel akár csak a nem orientált szilárd fázisú mintákban.

Vizsgáljunk egy olyan rendszert amelyik két állapotban lehet: A és B, és a két állapot között véletlenszerű ugrásokat végez. Az állapotok átlagos élettartamát jelöljük  $\tau_c$ -vel. Mi annak a feltétele, hogy külön-külön tudjuk mérni a rendszer  $E_A$  és  $E_B$  energiáját? Ez akkor lehetséges, ha az energiamérés  $\delta E$  hibája kisebb a  $\Delta E = E_A - E_B$  energia különbségnél. Mivel az időmérés hibáját a  $\tau_c$  élettartam határozza meg, így a bizonytalansági reláció értelmében

$$\delta E \tau_c \geq \hbar \quad (63)$$

és mivel feltételeztük, hogy  $\Delta E > \delta E$  így a

$$(\Delta E/\hbar)\tau_c = \Delta\omega\tau_c \geq 1 \quad (64)$$

feltétel teljesülése szükséges a két állapot megkülönböztetéséhez. Ha a mérés spektroszkópiai uton történik, akkor a (64) feltétel dönti el, hogy a spektrumban két külön vonal figyelhető-e meg vagy egy. Ha pl. a két állapotban a körfrekvencia  $\omega_A$  és  $\omega_B$ , és a tartózkodási valószínűség a két állapotban megegyezik, akkor a

$$\Delta\omega\tau_c \ll 1 \quad (65)$$

esetben megfigyelhető egyetlen vonal helye

$$\omega_0 = (1/2)(\omega_A + \omega_B). \quad (66)$$

Paramágneses rezonancia esetén a  $T_2$  relaxációs idő az az idő, ami alatt a külső mágneses tér irányára merőleges rendezettség megszűnik. A  $t=0$  időpillanatban "igazítsuk" össze valamennyi paramágneses ion fázisát. Az előbbi rendszernél maradván a paramágneses ionok egyik fele  $\omega_A$ , a másik fele  $\omega_B$  szögsebességű rotációt végez, a két csoport fázisának különbsége

$$t = 1/(\omega_A - \omega_B) = 1/\Delta\omega \quad (67)$$

idő múlva veszi fel 1 radián értéket, amikor a mágneszettség kezdeti rendezettsége megszűnik. Mivel ennyi idő alatt a rendszer a (65) egyenlőtlenség szerint egy-nél több:  $(1/(\Delta\omega\tau_c))$  számú ugrást végez, így a fáziskü-

lönbség nem éri el ennyi idő alatt az 1 radián értéket. A paramágneses ionok bolyongó mozgást végeznek az  $\omega_0$  szögsebességgel forgó koordinátarendszer fázissterében. A paramágneses ion  $\varphi$  fázisának várható értéke  $n$  ugrás után  $\langle \varphi \rangle = 0$ . A fázis szórása (az átlag értéktől való eltérés négyzetének várható értéke), a bolyongó mozgásokra érvényes valószínűségi összefüggés szerint [59, 60] arányos az ugrások számával és az ugrások között megtett átlagos út hosszának négyzetével:

$$\langle \Delta\varphi^2 \rangle = n(\Delta\omega\tau_c)^2 \quad (68)$$

A tranzverzális rendezettség megszűnésének feltétele, hogy a fázis szórásának értéke 1 radián legyen, az ehhez szükséges ugrások száma (68) szerint:

$$n = 1/(\Delta\omega\tau_c)^2 \quad (69)$$

Tehát a tranzverzális rendezettség megszűnésének az ideje, azaz a spin-spin relaxációs idő

$$T_2 = n\tau_c = 1/(\Delta\omega^2\tau_c) \quad (70)$$

és így a vonalszélesség radián  $s^{-1}$  egységekben

$$\sigma = T_2^{-1} = \Delta\omega^2\tau_c \quad (71)$$

#### II.4.2. Anizotróp mágneses relaxáció

Az előző modellben feltételeztük, hogy a vizsgált rendszer két állapot között végezhet véletlen ugrásokat, bonyolultabb rendszerekben az energia ill.



frekvencia változását egy véletlen függvénnyel írhatjuk le. A jelenség egzakt megfogalmazását a relaxáció elmélet [58] adja meg. Mivel a disszertációban csupán a relaxáció elmélet egy speciális problémájának kísérleti vizsgálatára törekszünk, így nem látjuk indokoltnak a relaxáció elmélet részletes ismertetését, ehelyett a szóbanforgó mechanizmusok hatásának szemléltető leírására törekszünk.

A folyadékok paramágneses relaxációjának elméleti tárgyalásában elvben egy olyan Hamilton-operátort kellene felírni, amelyik tartalmazza a folyadékban a molekulák összes mozgási szabadsági fokát (rácsrendszer) és a spinek közötti kölcsönhatásokat (spinrendszer). Mivel ez a gyakorlatban kivihetetlen, így a spinrendszerre vonatkozó kölcsönhatásokat mint időtől függő kölcsönhatásokat kezeljük, ahol az időfüggést a rácsrendszer mozgása idézi elő. Anizotróp mágneses kölcsönhatások esetén a  $g$  és  $hf$  tenzor főtengely-irányai az idő függvényében véletlen mozgást végeznek a laboratóriumi koordinátarendszerben, ami viszont arra vezet, hogy a Hamilton-operátor irányfüggő tagjai is az idő véletlen függvényei lesznek. Vizsgáljuk az  $S^{\text{eff}} = 1/2$  effektív spinhez tartozó axiális spin Hamilton-operátort. Bontsuk fel egy időtől független  $\mathcal{H}_0$  és egy időtől függő  $\mathcal{H}_t$  tagra:

$$\mathcal{H}_0 = g_{\text{iso}} \beta H_0 S_z + A_{\text{iso}} \vec{I} \cdot \vec{S}, \quad (72)$$

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{S}_t = & (\Delta g \beta H_0 + 3b I_z / 2) \cos^2 \chi - 1/3) S_z + \\
 & + (3b/4) \sin \chi \cos \chi (I_+ e^{-i\varphi} + I_- e^{i\varphi}) S_z + \\
 & + (1/2) (\Delta g \beta H_0 + 3b I_z / 2) \sin \chi \cos \chi (S_+ e^{-i\varphi} + S_- e^{i\varphi}) + \\
 & + (3b/8) \sin^2 \chi (I_+ S_+ e^{-2i\varphi} + I_- S_- e^{2i\varphi}) - \\
 & - (b/8) (3 \cos^2 \chi - 1) (I_+ S_- + I_- S_+) , \quad (73)
 \end{aligned}$$

ahol a z tengely irányát a mágneses tér iránya jelöli ki, a tetragonális tengely polárkoordinátái a laboratóriumi koordinátarendszerben  $\chi$  és  $\varphi$ ,  $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$  és  $b = (2/3)(A_{\parallel} - A_{\perp})$ .

Mivel a paramágneses objektum Brown mozgást végez a folyadékban, így  $\chi$  és  $\varphi$  az idő véletlen függvényei. A  $\mathfrak{S}_t$  operátor időátlagra nulla a benne szereplő trigonometrikus függvények fölépitése miatt. Az egyes hiperfinom vonalak súlypontját így  $\mathfrak{S}_0$  sajátértékei adják meg, míg  $\mathfrak{S}_t$  a vonalszélességet határozza meg. A  $\mathfrak{S}_t$ -ben szereplő tagok, az első kivételével, megváltoztatják az elektron ill. a mag mágneses kvantumszámot ezért első közelítésben csak a spin-rács relaxációhoz adnak hozzájárulást és  $T_2$  értékét nem befolyásolják. Tartsuk meg  $\mathfrak{S}_t$ -ből az első tagot, átmenetileg tekintsük  $\chi$  időfüggését lassúnak, ekkor alkalmazhatjuk az időtől független perturbáció számítást. A  $\Delta M_S = 1$  és  $\Delta M_I = 0$  megengedett átmenet frekvenciája elsőrendű közelítésben:

$$\begin{aligned}\omega &= \varepsilon_{\text{iso}} \beta H_0 + A_{\text{iso}} M_I + (\Delta g \beta H_0 + 3bM_I/2)(\cos^2 \chi - 1/3) \\ &= \omega_{M_I} + \Delta\omega(\cos^2 \chi - 1/3),\end{aligned}\quad (74)$$

ahol

$$\omega_{M_I} = \varepsilon_{\text{iso}} \beta H_0 + A_{\text{iso}} M_I \quad (75)$$

és

$$\Delta\omega = (\Delta g \beta H_0 + 3bM_I/2). \quad (76)$$

Ha  $\chi$  időfüggése gyors, akkor az időtől független perturbáció számítás nem alkalmazható. Itt a változás sebességét az előző részhez hasonlóan a bizonytalansági reláció alapján jellemezhetjük. Az előző modellel szemben, most a szögsebesség nem két értéket vesz fel, hanem a súlypont körül  $\omega\Delta$  és  $-\Delta\omega/3$  tartományban folytonosan változik, a két állapot élettartama helyett pedig a molekula egy adott orientációjának élettartama szerepel. Jelöljük  $\tau_R$  korrelációs idővel azt az időt, amíg a molekula iránya 1 radiánon belül marad. Minthogy a molekula bolyongó mozgást végez, így  $\tau_R$  az az idő ami alatt  $\chi$  szórása felveszi az 1 radián értéket, azaz

$$\langle \Delta\chi^2 \rangle^{1/2} = 1 \text{ rad}. \quad (77)$$

Az anizotróp spin-spin relaxáció idő (71) analógiájára

$$T_{2,\text{aniz}}^{-1} = \Delta\omega^2 \tau_R \propto (\Delta g \beta H_0 + 3bM_I/3)^2 \tau_R. \quad (78)$$

Másodrendű effektusok figyelembe vétele [61] módosítja (78) alakját. Ekkor egyrészt fellépnek  $A_{\text{iso}}/H_0$ -al arányos másodrendű korrekciók, másrészt  $\varepsilon_t$  elhanyagolt

tagjai is adnak hozzájárulást a spin-spin relaxációhoz (un. nem szekuláris tagok). Erre az esetre Wilson és Kivelson [61] határozta meg  $T_{2,aniz}^{-1}$  pontosabb alakját. Az általuk nyert formulákban (78)-al szemben  $M_I$  harmadik hatványát tartalmazó kifejezés is szerepel. Bevezetve a

$$T_{2,aniz}^{-1} = \alpha^2 + \beta M_I + \gamma M_I^2 + \delta M_I^3, \quad (79)$$

jelölést, az egyes relaxációs paraméterek alakja:

$$\begin{aligned} \alpha^2/\tau_R &= 0,089p^2 + 1,18b^2 + 0,067p^2u + 2,754b^2u - \\ &- 1,966b^2quf - 0,525pbq(1+u), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta/\tau_R &= 0,266pb - 0,178p^2q + 0,2pbu - 0,266p^2qu - \\ &- 0,86b^2q - 6,34b^2qu, \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \gamma/\tau_R &= 0,125b^2 - 0,234pbq - 0,025b^2u - \\ &- 0,567pbqu + 0,125b^2qu, \end{aligned}$$

$$\delta/\tau_R = 0,05b^2q(1+u+uf),$$

ahol  $p = \omega_0 \Delta g / g_{iso}$ ,  $q = A_{iso} / \omega_0$ ,  $u = (1 + \omega_0^2 \tau_R^2)^{-1}$ ,  $f = \omega_0^2 \tau_R^2 u$  és  $\omega_0 = g_{iso} \beta H_0 / \hbar$ . A  $b$  és  $A_{iso}$  hf paraméterek frekvencia egységeken vannak megadva.

Tegyük fel, hogy a paramágneses centrum rotációs bolyongó mozgása gömb mozgásának felel meg viszkózus közegben. Ha a Debye elmélet érvényes, akkor Bloembergen, Purcell és Pound [62] számításai szerint

$$\tau_R = 4\pi\eta r^3 / 3kT \quad (81)$$

ahol  $k$  a Boltzmann állandó, értéke  $1,38 \text{ erg K}^{-1}$ ,  $\eta$  a viszkozitás poise egységekben és  $r$  a forgó gömb effektív sugara. Tehát a relaxációs paraméterek és a viszkozitás ismeretében a molekula hidrodinamikai sugara meghatározható.

### II.4.3. Spin-rotációs relaxáció

Wilson és Kivelson [61] a vanadil-acetil-acetonát hf multiplettjének vonalszélességét vizsgálták  $\eta/T$  függvényében. Azt találták, hogy amíg  $\beta$  és  $\gamma$  relaxációs paraméterek lineárisan változnak, addig az  $M_I$ -től nem függő  $\alpha$  komponens minimumot mutat. Ebből ők egy további intenzív relaxációs mechanizmus fellépésére következtettek. Hasonló megfigyelést tettek más komplexek esetén is [63]. Sorraverse a lehetséges relaxációs mechanizmusokat [64] azt találták, hogy a "maradék" vonalszélességet az un. spin-rotációs relaxáció idézi elő. A spin-rotációs relaxáció elméletét egy szemléletes fél-klasszikus tárgyalásmóddal adjuk meg.

A paramágneses objektum gyors rotációját az elektron rendszer csak késve követi és így a rotációtól függő elektromos dipolus-momentum lép fel. A forgó dipolus-momentum mágneses teret hoz létre, aminek az elektron spinnel való mágneses kölcsönhatása vezet a spin-rotációs csatolásra. Az effektív spin Hamilton-operátor tehát forgó mozgást végző paramágneses objektumok ese-

tén a spin-rotációs taggal bővíthető ki.

$$\mathfrak{S}_{SR} = \vec{J} \cdot \hat{C} \cdot \vec{S}^{eff}, \quad (82)$$

ahol  $\vec{J}\hbar$  a molekula rotációból származó impulzusmomentuma,  $\hat{C}$  a spin-rotációs csatolási tenzor, szimmetriája a paramágneses objektum lokális szimmetriájától függ. Ha a  $\vec{J}$  operátor  $J$  sajátértéke egynél jóval nagyobb, akkor a korrespondancia elv értelmében a molekula rotációs impulzusmomentuma klasszikusan is megadható:

$$\vec{J}\hbar = \hat{\theta} \vec{\omega}_R, \quad (83)$$

ahol  $\hat{\theta}$  a tehetetlenségnyomaték tenzor,  $\vec{\omega}_R$  a szögsebesség vektor. A Brown mozgás miatt  $\omega_R$  az idő véletlen függvénye és mivel kitüntetett perdületi irányt nem tételezünk fel így  $\langle \omega_R \rangle = 0$ . A szögsebesség szórását a rotációs energia Boltzmann eloszlása alapján határozhatjuk meg. A rotációs szabadsági fokra jutó átlagos energia

$$(1/2) \theta \langle \omega_R^2 \rangle = kT, \quad (84)$$

ahonnan

$$\langle \omega_R^2 \rangle = 2kT/\theta, \quad (85)$$

itt az egyszerűség kedvéért izotróp tehetetlenségi nyomatékot tételeztünk fel.

A (71) relaxációs összefüggés alkalmazásához a  $\Delta M_S = 1$  átmenethez tartozó és a spin-rotációs csatolás modulációjából adódó frekvenciaugrások átlagos

nagyságát keressük. A (82), (83) és (85) összefüggések alapján kapjuk:

$$\Delta\omega^2 = (2kT\theta/h^2)(C^2/h^2), \quad (86)$$

ahol tetragonális szimmetria esetén

$$C^2 = (1/3)(C_{\parallel}^2 + 2C_{\perp}^2), \quad (87)$$

itt  $C_{\parallel}$  és  $C_{\perp}$  a spin-rotációs tenzor főértékeit jelöli.

A rotációs állapotok átlagos élettartamát a  $\tau_{\omega}$  rotációváltozási korrelációs idővel jelöljük: A rotációváltozási korrelációs idő Hubbard klasszikus elmélete [65] szerint kifejezhető a molekula tehetetlenségi nyomatéka, hidrodinamikai sugara és a folyadék viszkozitása segítségével:

$$\tau_{\omega} = \theta/(8\pi r^3 \eta). \quad (88)$$

A spin-rotációs relaxációs idő (86) és a (71) közelítés alapján:

$$T_{2, sr}^{-1} = (2kT\theta\tau_{\omega}/3h^2)(2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) \quad (89)$$

pontos egyezésben a Hubbard számításaiból nyert formulával.

A spin-rotációs relaxáció származtatásánál hallgatólagosan csak a  $J$  kvantumszám véletlen változásaival foglalkoztunk és nem vettük figyelembe, hogy a  $\hat{C}$  tenzor anizotrópiája miatt a (82) operátorban a csatolási tenzor orientációja is az idő függvénye. Ez az elhanyagolás indokolt, ha a molekula orientáció változási ide-

je hosszú a rotációváltózási időhöz képest, azaz (89) érvényességéhez meg kell követelni a

$$\tau_w \ll \tau_R \quad (90)$$

feltétel teljesülését. Mivel a megfigyelések szerint  $\tau_R$  általában  $10^{-11}$  s, míg  $\tau_w$   $10^{-14}$  s tartományba esik, így ez a feltétel általában teljesül.

A spin-rotációs relaxáció értékének meghatározásához még a csatolási tenzor nagyságának ismeretére van szükség. A csatolási állandó kristálytér elméleti meghatározásával Curl [66] foglalkozott. A Curl  $\hat{C}$ -ét két tagra bontotta. Az első tag a kristálytérben kialakult alapállapot hozzájárulása, a második a gerjesztett állapotok járuléka. A kísérleti és elméleti tapasztalatok [67] azt mutatták, hogy az első tag elhanyagolható a másodikhoz képest. Mivel a gerjesztett állapotok hatását perturbáció számítással lehet figyelembe venni és az ott szereplő mátrix elemek megegyeznek a  $\hat{g}$  tenzor pályahozzájárulásának számításánál kapott mátrix elemekkel, így a következő összefüggés vezethető le:

$$\hat{C} = -(\hbar^2/\theta)(\hat{g} - g_0) \quad (91)$$

A (88), (89) és (91) összefüggések alapján a spin-rotációs relaxáció

$$\tau_{2, sr}^{-1} = 1/(12\pi r^3)(kT/\eta)((g_{\parallel} - g_0)^2 + 2(g_{\perp} - g_0)^2), \quad (92)$$



ahol az összefüggésben a tehetetlenségi nyomaték nem szerepel és a spin-rotációs relaxációs idő  $T/\eta$ -val arányos.

A tárgyalt két relaxációs mechanizmuson kívül további mechanizmusok is szerepet játszhatnak. Ilyen mechanizmus pl. a mágneses paraméterek vibrációs modulációja [64]. Nagysága függ a mágneses paraméterek változásának nagyságától és a vibrációs korrelációs idő értékétől. Ugyancsak vonalszélesedéshez vezethet a spin-pálya csatolási állandó változása [64] akár a rotációváltozáson, akár a vibrációkon keresztül. Vonalkiszélesedést okozhat még a paramágneses objektumok spin-spin és dipolus-dipolus csatolása is, ha a diamágneses higitás mértéke nem elég nagy. A vonalszélesség növekedéséhez vezethet továbbá a fel nem oldott szuper-hiperfinom felhasadás is. Ha ez a domináns járulék, akkor a vonalalak nem Lorentz görbe, hanem Gauss görbe. Megjegyezzük még, ha a vonalalak Lorentz görbe, akkor valószínűleg egy vagy két domináns relaxációs mechanizmus lép fel, a Gauss vonalak több konkurens relaxációs mechanizmus jelenlétére utal. Ezért van jelentősége a vonalak tanulmányozásának is.

#### II.5. A kis spinszámú kobalt(II) komplexek eddigi ESR és elektron abszorpciós vizsgálatai

Az ESR vizsgálatok elterjedése előtt a komplexek

mágneses tulajdonságairól kizárólag a mágneses szuszceptibilitás mérések adtak információt. A mágneses szuszceptibilitás mérések legfontosabb eredménye annak a megállapítása volt, hogy léteznek kis- és nagy spinszámú kobalt(II) komplexek. Figgis és Nyholm [68] kísérrelte meg, hogy a koordinációs szimmetria és a mágneses szuszceptibilitás között összefüggést keressen az un. irányított vegyérték modell alapján. A szuszceptibilitás változásokat a 3d, 4s és 4p héj különböző konfigurációival igyekeztek magyarázni. Ezek a magyarázatok a sokkal részletesebb információt nyújtó ESR spektroszkópia fényében nem bizonyultak helytállónak.

A kis spinszámú kobalt(II) komplexek közül elsőnek a ftalocianinok és a porfirinek [69-74] ESR spektrumát vizsgálták. A mágneses paraméterek első értelmezését Gibson és munkatársai [71] ill. Griffith [17] adták meg. Kimutatták, hogy a párosítatlan elektron  $d_{z^2}$  pályán lokalizálódik és, hogy a Fermi konstans értéke megváltozik a 3d-4s keveredés következtében. Griffith [17] megkísérelte a 3d nivók sorrendjét is megadni a tetragonális kristálytérben. A mágneses paraméterek oldószerfüggését Assour [72] vizsgálta a kobalt(II)-ftalocianin esetén. A super-hiperfinom csatolás alapján becslést adott az axiálisan koordinált ligandumokban az elektronsűrűség értékére és korrelációt állapított meg az elektronsűrűség és az oldó-

szer bázikussága ill. az oldószermolekula nitrogénjének  $\pi$  töltéssűrűsége között. Assour [74] ill. Assour és Kahn [73] vizsgálták a mágneses paramétereket a különböző polimorf módosulatokban kobalt(II)-tetrafenilporfirin ill. ftalocianin esetén. Azt találták, hogy a mágneses paraméterek igen érzékenyen változnak a kristályosodás formájának változásakor, a hiperfinom csatolási tenzor  $A_{\perp}$  komponense pl. négyszeresére nő meg. A változásokat a kobalt és az axiális irányban lévő ligandum távolságának módosulásával magyarázták. A hiperfinom csatolási állandók magyarázatával kapcsolatban azonban irreális  $P$  értéket kaptak. Az első konzekven ligandumtér elméleti magyarázatot a  $g$  értékek nagy változására kobalt(II)-ftalocianin esetén Engelhardt és Green [46] adta meg. A tetragonális szimmetriájú ligandumtér paramétereit változtatva és az azonos szimmetriájú konfigurációk keveredését is figyelembe véve vizsgálták a  $g$  értékek változását. Azt találták, hogy igen gyöngye (vagy zérus) terű axiális ligandum esetén a  ${}^2A_1$  és  ${}^2E$  szintek keresztezik egymást. A kobalt(II)-ftalocianin egyik kristályos módosulatában [73] axiális irányban a legközelebbi ligandum távolsága igen nagy, ekkor az axiális ligandumtér gyenge, a  ${}^2E$  és  ${}^2A_1$  szintek távolsága lecsökken, és  $g_{\perp}$  értéke a jelentős pályahozzájárulás miatt nagy értéket vesz fel. A másik kristály módosulatban az axiális fém-ligandum

távolság lényegesen kisebb, így a  ${}^2E$  nivó energiája nagyobb és  $g_{\perp}$  kisebb értéket vesz fel.

További négy nitrogénnel koordinált planáris kobalt(II) komplex a kobaloxim. ESR spektrumát először Schrauzer [18] vizsgálta. Kimutatta, hogy koordináló oldószerekben axiális koordináció jön létre. A kobaloxim-piridin adduktum lefagyasztott oldatának spektruma alapján azt találta, hogy mérsékelt piridinfőlösleg esetén két piridin koordinál axiálisan. Az axiális ligandumoktól származó szuper-hiperfinom szerkezet felépéséből arra következtetett, hogy a párosítatlan elektron  $d_{z^2}$  pályán lokalizálódik.

Az utóbbi években több közlemény [75-80] jelent meg, ahol különböző izonitrilek és cianidok kis spinszámú kobalt(II) komplexeit ESR és elektron abszorpciós módszerrel vizsgálták. Az első vizsgálatot ebben a típusban Alexander és Gray [75] végezte 1967-ben. A pentaciano-kobaltát(II) ESR és elektron abszorpciós spektrumát vizsgálták. Megállapították, hogy a komplex kis spinszámú, a paramágneses elektron  $d_{z^2}$  pályán lokalizálódik és egy leegyszerűsített kristálytér elméleti számítás alapján megkísérelték azonosítani a megfigyelt elektron abszorpciós átmeneteket és becslést adtak a  $3d$  nivók sorrendjére. Az izonitrilekkel foglalkozó közlemények közül Maher [78] munkája a legrészletesebb. Maher nagyszámú kobalt(II)-izonitril ESR és elektron

abszorpciós spektrumát vizsgálta meg. Azt találta, hogy valamennyi esetben a párosítatlan elektron  $d_{z^2}$  pályán lokalizálódik. Eredményei közül a legjelentősebb annak kimutatása volt, hogy a koordinációs szám növekedésével növekszik a  ${}^2E$  konfiguráció energiája és ezáltal csökken  $g_{\perp}$  értéke. Az ötös és hatos koordinációjú komplexek összehasonlításából azt kapta, hogy a Fermi konstans értéke nagyobb a hatos koordinációban. A koordinációs szám megváltozásának hatását az axiális torzulás mértékének változásával hozta összefüggésbe. Ugyanebbe a típusba tartoznak a  $K_3Co(CN)_6$ -ban elektron besugárzással keltett centrumok is. Danon és munkatársai [76] kimutatták, hogy a paramágneses centrumok a kobalt(III)-nak kobalt(II)-vé alakulásán keresztül jönnek létre. A megfigyelt szuper-hiperfinom szerkezet alapján, véleményünk szerint nem elégé megalapozottan, arra következtettek, hogy az axiális CN csoportok invertálódnak és így a nitrogén közvetlenül koordinálódik a kobalthoz.

A kis spinszámu kobalt(II) vegyületek egy további típusát alkotják a Schiff-bázisokkal képződő komplexek, ahol a kobaltot két nitrogén és két oxigén veszi körül szomszédos helyzetben. Hipp és Baker [81] az elektron és cirkuláris dikroizmus spektrum alapján arra a következtetésre jutott, hogy a párosítatlan elektron  $d_{xy}$  pályán van. Hoffman és munkatársai [82] azonban az ESR

spektrum alapján arra következtettek, hogy az alapállapot  $^2A_1$ . Nem volt világos azonban, hogy a  $g$  értékek közül miért vesz fel kettő is  $g_0$ -hoz közeli értéket. Ezt a kérdést Ugo és munkatársai [47] tisztázták részletes ligandumtér elméleti számítások alapján. Konfigurációs keveredéseket, rombos torzulást és magasabb rendű közelítéseket is figyelembe véve értelmezték a mágneses paramétereket és a közeli infravörös spektrumot. Azt találták, hogy a paramágneses elektron alapállapota  $d_{z^2}$  és a  $g$  értékek anomáliáját a  $^2E$  nivó rombos torzulása következtében előállott nagy felhasadás okozza: az egyik nivó közel kerül a  $^2A_1$  alapállapothoz, így  $g_{\perp 1}$  nagy értéket vesz fel, a másik nivó eltávolodik  $^2A_1$ -től, amiért (és a magasabb rendű korrekciók miatt)  $g_{\perp 2}$  értéke közel azonossá válik  $g_{\parallel}$  értékével. A közeli infravörös és a CD spektrum ugyancsak értelmezhető ezzel a képpel.

A mágneses tulajdonságok szempontjából a Schiff-bázisu vegyületekkel azonosan viselkedik a két szén és két foszforatommal koordinált diaril(dietil-fenil-foszfin)-kobalt(II). Az erős rombos torzulás hatására, mint Bentley és munkatársai [83] kimutatták,  $g_{\perp 2}$  és  $g_{\parallel}$  értéke közel kerül egymáshoz. A párosítatlan elektron alapállapotban szintén a  $d_{z^2}$  pályán tartózkodik. A közeli infravörös sáv-szerkezet és a  $g$  értékek összhangban vannak egymással.

Több problémát vetett fel a négy kénatommal koordinált kobalt(II) komplexek mágneses tulajdonságainak értelmezése. Először Gray és munkatársai [84] vizsgálták a bisz(maleonitril-ditiolato)-kobalt(II) származékokat. Közleményükben a tévesen mért mágneses szuszceptibilitás alapján nagy spinszámot tulajdonítottak a vizsgált komplexnek. Később Davison és munkatársai [85, 85] a korrigált szuszceptibilitás adatok és az ESR spektrum alapján kimutatták, hogy a komplex kis spinszámu, a hf tenzor főértékei alapján azt állapították meg, hogy a párosítatlan elektron a  $d_{yz}$  pályára lokalizálódik (az y tengely metszi a C=C csoport közepét). Egyszerűsített ligandumtér számítás alapján megkísérelték a ligandumtér sávok azonosítását is. Sáv azonosításaik megbízhatóságát azonban csökkenti az a tény, hogy az általuk megadott paraméter értékek számításaink szerint (nem publikált számítások) nagy spinszámu komplex kialakulására vezetnének. Mivel a Davison és munkatársai [86] által mért g értékek közel vannak a Schiff-bázis komplexekben mért értékekhez, így véleményünk szerint elképzelhető, hogy a párosítatlan elektron itt is a  $d_z^2$  pályára lokalizálódik. A konfigurációs keveredések és a  $3d-4s$  keveredés figyelembe vétele esetén a hf tenzor főértékei is magyarázhatók lennének. A Davison és munkatársai [86] által adott azonosítás mellett szól ezzel szemben, hogy a McCleverty

és munkatársai [87] által vizsgált, ugyancsak négykénnel koordinált ditiolén-nitrozil-kobalt(II) komplex ESR jele nem adott az axiális nitrogéntől szuper-hiperfinom felhasadást. Egyértelmű bizonyítéknak azonban ez sem tekinthető, mert a nitrozil-csoport axiális ligandumtere módosíthatja a 3d pályák energiasorrendjét.

A kis spinszámú kobalt(II) komplexek közül a négy foszforral koordinált difoszfín-kobaltát esetén látszik bizonyítottnak [88], hogy a párosítatlan elektron valóban nem  $d_{z^2}$  pályán lokalizálódik. A  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$  sorrend miatt a párosítatlan elektron valószínű pályája  $d_{xy}$ . Ennek a típusnak sajátossága, hogy hiperfinom szerkezetet nem figyeltek meg.

Egyéb kis spinszámú kobalt(II) komplex esetén is [89-91] beszámoltak ESR spektrum megfigyeléséről, részletesebb adatokat azonban nem közöltek, ezért ezekkel nem foglalkozunk.

### III. Kísérleti módszerek

#### III.1. ESR spektrumok

Az ESR spektrumokat JES-ME-3X/Q típusu spektrométerrel, X sávban 100 kHz térmodulációval vettük fel. A spektrumok torzulásának elkerülése érdekében a vonal-szélességhez képest kis modulációs amplitudót alkalmaztunk. A mérések során a mikrohullámu teljesítmény egy-



ségesen 10 mW volt, telítést ennél a teljesítménynél sem szobahőmérsékleten, sem a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén készült felvételeken nem észleltünk.

A mágneses teret JES-FC-1 proton térkalibrátorral mértük. Mivel a frekvenciamérő pontossága (0,1 %) nem érte el a kívánt pontosságot, így a g értékek méréséhez Mn:MgO próbát használtunk.

A méréseket 62 és  $-100^{\circ}\text{C}$  hőmérséklettartományban (a metanol forrás- és fagyáspontja között) végeztük. A hőmérsékletet rézkonstantán termopárral mértük. A hőmérséklet mérés pontossága  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Az üvegállapotú felvételek cseppfolyós nitrogén ( $77^{\circ}\text{K}$ ) hőmérsékleten készültek. Ekkor a mintát a cseppfolyós nitrogént tartalmazó Dewar-edénybe tettük.

A dielektromos veszteség csökkentése érdekében a folyadék fázisu ESR felvételekhez kapillárist használtunk. Az optimális méretű kapillárist kísérleti úton választottuk ki. A lefagyasztott oldat felvételekhez normal csővastagságot (5 mm átmérő) használtunk, mert ekkor számottevő dielektromos veszteség nem lépett fel.

Azoknál a méréseknél, ahol a különböző ESR spektrumok amplitudóinak összehasonlítására volt szükség, kalibrált térfogatu kapillárisokat használtunk. A megbízható összehasonlíthatóság érdekében a méréseket egymás után, azonos spektrométer beállítás mellett végeztük. Az amplitudók további hitelesítéséhez Mn:MgO

szstandardot használtunk. Ezzel a módszerrel az amplitudók reprodukálhatósága 5 % körül volt.

A spektrumok előkészítő jellegű feldolgozását (üveg ill. spektrométer saját jelének korrigálása, szűrés) egy JRA-5 spektrum akkumulátorral végeztük, majd a digitalizált spektrumokat lyukszalagra vettük és a további feldolgozást CDC 3300 ill. LGP 21 típusu számítógépen végeztük.

### III.2. Elektron abszorpciós spektrumok

Az elektron abszorpciós spektrumokat szobahőmérsékleten vettük fel. A látható és UV tartományban Hitachi-Perkin-Elmer 124 típusu spektrofotométerrel, a közeli infravörös tartományban Unicam SP-700-al dolgoztunk. Az összehasonlító oldat a megfelelő koncentrációju metanol-piridin keveréke volt.

### III.3. Kobaloxim(II) minták

Kísérleti vizsgálatainkhoz bisz(dimetil-glioximáto)-kobalt(II)/piridin mintákat (4. ábra) használtunk. Az oldószer valamennyi esetben metanol volt. Az oxidáció elkerülése érdekében a minták argon atmoszfárában készültek. A kobaloxim koncentrációját  $0,5-10 \text{ mmól dm}^{-3}$ , a piridin koncentrációját nulla és  $8 \text{ mól dm}^{-3}$  között változtattuk. Vonalszélesség változást az ESR felvételeken a koncentráció függvényében nem észleltünk, ezért a pa-

ramágneses molekulák közötti dipolus-dipolus és kicserélődési kölcsönhatás valamennyi esetben elhanyagolható.

#### III.4. A spektrumok számítógépes feldolgozása

A spektrumok kiértékelése során több olyan probléma merült fel, aminek megoldása csak számítógép felhasználásával volt kivitelezhető. Ilyen probléma volt pl. a szuperponált spektrumok összetevőkre való felbontása, erősen átfedő vonalak szétválasztása és az anizotrop ESR spektrumok paramétereinek meghatározása. A számítógépes programok többsége a CDC 3300-ra írt USASI FORTRAN nyelvű program volt. A szuperponált spektrumok felbontására készült program egy egyszerűsített változata (ACT V nyelvű) az LGP 21 számítógépen futott.

##### III.4.1. Szuperponált spektrumok felbontása

A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin rendszer folyadék fázisú ESR spektrumának vizsgálata azt mutatta, hogy a piridin koncentráció függvényében a spektrum alakja változik és hogy valamennyi esetben a spektrum ugyanazon három alapspektrum szuperpozíciójaként előállítható. Hasonló megfigyelést tettünk az elektron abszorpciós spektrumok közeli IR és látható tartományában is. Minthogy a három alapspektrum közül csak a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplex spektrumát lehetett tisztán megfigyelni így felmerült a kér-

dés, hogyan lehet a feltehetően  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  és  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  adduktumoktól származó alapspektrumokat a szuperponált spektrumok fölbontása révén előállítani és mekkora az egyes specieszek eloszlását meghatározó paraméterek (egyensúlyi állandók) értéke.

A problémát először egy kicsit általánosabb megfogalmazásban tárgyaljuk. A vizsgált rendszer tartalmaz  $n$  számú, egymással kölcsönhatásban álló specieszt. Nem tekintjük speciesznek ebben a vonatkozásban azokat az összetevőket, amelyek nem járulnak hozzá a megfigyelt spektrum kialakításához. Mindenek előtt feltételezzük, hogy előzetes vizsgálatok során már kiderítettük a specieszek  $n$  számát. Vegyük fel  $N$  számú különböző minta spektrumát, ahol az egyes minták komponenseik koncentrációiban térnek el egymástól. A spektrumok felvételi körülményei legyenek azonosak, azaz a spektrométer érzékenysége ne változzon és a spektrumokat mindig ugyanabban az  $x_1, \dots, x_L$  ( $L$  számú) pontokban vizsgáljuk. Az  $x_k$  pontok ESR spektrumok esetén a mágneses tér, elektron abszorpciós spektrumok esetén a hullámhossz értékeknek felelnek meg. Az  $i$ -edik minta spektrumát az  $F_i(x_k)$ , ( $k = 1, \dots, L$ ) függvénnyel írjuk le. Jelöljük az  $i$ -ik mintában a  $j$ -ik speciesz koncentrációját  $c_{ij}$ -vel míg a  $j$ -ik speciesz spektruma egységnyi koncentráció esetén legyen a  $g_j(x_k)$  ( $k = 1, \dots, L$ ) függvénnyel megadva, ekkor az  $i$ -ik minta spektruma

$$F_i(x_k) = \sum_{j=1}^n c_{ij} g_j(x_k) \quad (i=1, \dots, N \text{ és } k=1, \dots, L) \quad (93)$$

alakban adható meg. A (93) egyenletrendszerben az egyenletek száma  $N \cdot L$ , ismeretlenek viszont a  $c_{ij}$  együtthatók (számuk  $n \cdot N$ ) és a  $g_j(x_k)$  alapspektrumok (további  $n \cdot L$  számú ismeretlen). Az egyenletrendszer egyértelmű megoldhatóságának szükséges feltétele ezért, hogy

$$N \cdot L \geq n(N + L) \quad (94)$$

legyen. Ha a minták számát és a spektrum pontjainak számát elég nagyra választjuk akkor a (94) feltétel teljesül ugyan, a megoldás még sem lesz egyértelmű az egyenletrendszer nem-lineáris jellege miatt. Legyen ugyanis  $c_{ij}$  és  $g_j(x_k)$ , ahol  $i=1, \dots, N$ ;  $j=1, \dots, n$  és  $k=1, \dots, L$ , az egyenletrendszer egy megoldása, akkor tetszőleges  $\alpha_j$  ( $j=1, \dots, n$ ) számok esetén a

$$\begin{aligned} c'_{ij} &= \alpha_j c_{ij} & (i=1, \dots, N \text{ és } j=1, \dots, n) \\ g'_j(x_k) &= \alpha_j^{-1} g_j(x_k) & (j=1, \dots, n \text{ és } k=1, \dots, L) \end{aligned} \quad (95)$$

mennyiségek ugyancsak kielégítik a (93) egyenletrendszert. A szuperponált spektrumok egyértelmű felbontása érdekében ezért vagy a  $g_j(x_k)$  függvények alakjára, vagy a  $c_{ij}$  mátrix elemeire valamilyen megszorítást kell tenni. Az általunk kidolgozott eljárásban a  $g_j(x_k)$  függvényekre csak azt a megszorítást tesszük, hogy egymástól lineárisan függetlenek legyenek. A lineáris függetlenség miatt a spektrum pontjainak  $L$  számának nagyobbak kell lennie

a specieszek  $n$  számánál. Megjegyezzük, hogy speciális esetekben eltekinthetünk a lineáris függetlenségtől. Az egyértelmű megoldást azáltal biztosítjuk, hogy a  $c_{ij}$  mátrix elemeit  $p$  számú paraméter (pl. kémiai egyensúlyi állandó, sebességi állandó stb.) segítségével adjuk meg. Ekkor a feladatban a  $n \cdot N$  számú  $c_{ij}$  együttható helyett a  $p$  számú  $K_1, K_2, \dots, K_p$  paramétert kell meghatározni. A paraméterek száma a vizsgált rendszer felépítésétől függ, ha a minták számát elég nagyra választjuk, akkor az egyenletrendszer megoldhatóságának feltétele:

$$N \cdot L \geq p + n \cdot L \quad (96)$$

teljesül.

A  $K_1, \dots, K_p$  paraméterek és a  $c_{ij}$  együtthatók közötti bonyolult összefüggés miatt a (93) egyenletrendszer explicit megoldása nem lehetséges, ezért a megoldáshoz egy iterációs eljárásra van szükség. Az iterációs eljárás gyors és biztos konvergenciájának biztosításához néhány megszorítást teszünk a minták kiválasztására. Könnyen belátható, hogy a  $g_j(x_k)$  spektrumot annak az  $i$ -k mintának a spektrumából célszerű meghatározni, ahol a  $j$ -ik speciesz koncentrációja maximális, azaz

$$c_{ij} > c_{im} \quad (m=1, \dots, l-1, j=1, \dots, n). \quad (97)$$

Ez eddig  $n$  számú minta kiválasztását jelenti. Válaszunk ki további  $p$  számú mintát, amelyek a  $K_1, K_2, \dots, K_p$  paraméterek pontos meghatározását teszik lehetővé. A  $K_m$  paramétert akkor tudjuk jól meghatározni, ha az

$F_i(x_k)$  spektrum (vagy annak bizonyos tartománya) érzékenyen változik  $K_m$  megváltozására, azaz

$$\partial^2 F_i(x_k, K_1, \dots, K_p) / \partial K_m^2 \approx 0 . \quad (98)$$

A minták száma tehát

$$N = n + p . \quad (99)$$

A minta választás (97) és (98) feltétele csak a  $K_1, \dots, K_p$  paraméterértékek közelítő ismeretében elégíthető ki, ezért az eljárást meg kell, hogy előzze a paraméterek nagyságrendi meghatározása. A minták alkalmas megválasztására a konkrét rendszerek tanulmányozásánál mutatunk példát.

Az iterációs eljárás első lépésében a  $K_1, \dots, K_p$  paramétereknek adunk kezdőértékeket:  $K_1^0, \dots, K_p^0$ . A (97)-nek eleget tevő  $n$  számú mintánál meghatározzuk a  $c_{ij}$  értékeket. Ekkor a (93) egyenletrendszer valamennyi  $x_k$  értékénél  $n$  ismeretlenes lineáris egyenletrendszer alakját veszi fel. Az egyenletrendszer megoldása adja az egyes specieszek spektrumát nulladik közelítésben:  $g_1^0(x), g_2^0(x), \dots, g_n^0(x)$ . Ezeket az alapspektrumokat használjuk fel a (98) feltételnek eleget tevő  $p$  számú minta spektrumának felbontásához. Ekkor a (93) egyenletrendszer ismét lineáris, ahol az ismeretlenek a  $p \cdot n$  számú  $c_{ij}$  együtthatók. Mivel ekkor  $p$  számú független és  $n$  ismeretlent tartalmazó és  $L$  számú egyenletből álló rendszert kell megoldani, így a megoldás

feltétele, hogy

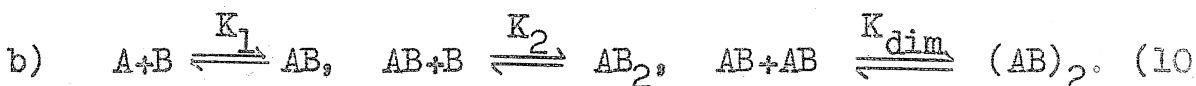
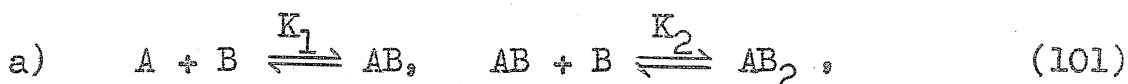
$$L \geq n, \quad (100)$$

azaz a spektrum pontjainak száma legalább akkora legyen, mint a spektrumhoz hozzájáruló specieszek száma. Ha  $L=n$  akkor a  $p$  számú független  $n$  ismeretlenes egyenletrendszer megoldása adja a keresett  $c_{ij}$  értékeket. Ezt a változatot dolgoztuk ki a kis memóriájú IGP 21 gépre. Nagy mértékben növekszik az eljárás megbízhatósága, ha a pontok száma jóval nagyobb a specieszek számánál. Ekkor az egyenletrendszer túlhatározottá válik, ezért azokat a  $c_{ij}$  együtthatókat választjuk ki, melyekre a (93) összefüggés által számított spektrumok és a kísérleti spektrumok eltéréseinek négyzetösszege minimális. Ez a feladat a jól ismert legkisebb négyzetek módszere alapján oldható meg. Elvben bármelyik minta  $c_{ij}$  értékeiből meghatározható a  $K_1, K_2, \dots, K_p$  paraméterek következő közelítése, de a minták választásának (98) feltétele miatt egy megadott  $K_m$  paramétert egy megadott minta jellemez a legpontosabban. Éppen ezért  $K_m^1$  meghatározásánál a többi  $K$  értéket az előző közelítés alapján vesszük és a megfelelő minta  $c_{ij}$  paraméterei segítségével határozzuk meg  $K_m^1$  értékét. A  $K_m$  paraméterekre kapott újabb közelítés felhasználásával megismételjük a vázolt eljárást. Az iterációt addig folytatjuk, amíg a  $K_m$  paraméterek változásainak négyzetösszege egy előírt korlát alá nem esik.

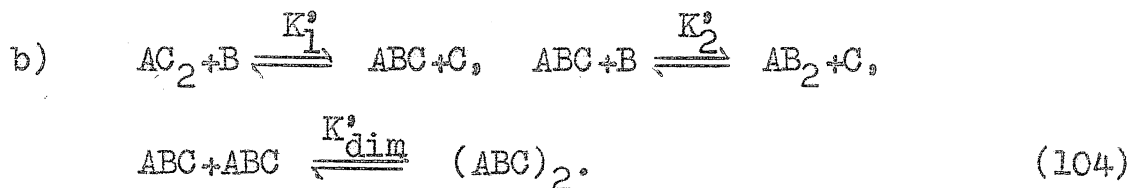
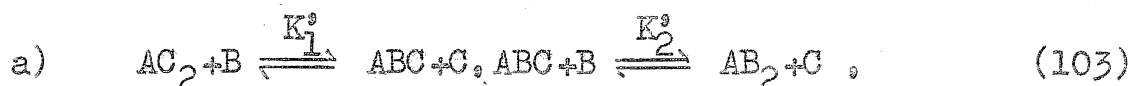


A vázolt eljárás gyors és megbízható konvergenciát eredményez, ha előzetes becslések alapján nagyságrendileg jól megadott  $K_m^0$  paraméterekkel indulunk és a kiválasztott minták jó közelítésben eleget tesznek a (97) és (98) feltételeknek, lényeges továbbá, hogy a kiválasztott  $p+n=N$  számú minta spektruma eléggé különbözzék egymástól. Ellenkező esetben az iterációs eljárás megbizhatatlanná válik.

Az eljárást kémiai egyensúlyban álló rendszerekre dolgoztuk ki. Két rendszert vizsgáltunk:



Mindkét esetben feltételezzük, hogy a spektrumhoz három speciesz járul hozzá: A, AB és  $AB_2$ , míg B és  $(AB)_2$  a vizsgált tartományban nem rendelkezik spektrummal. ESR spektrumok esetén ez azt jelenti, hogy A, AB és  $AB_2$  paramágneses centrumok, B és  $(AB)_2$  diamágnesesek. Eljárásunkat olyan esetre is kiterjesztettük, amikor  $K_2$  értéke kicsi és így a (97) feltétel feljesítése már a [C] oldószer koncentrációval összemérhető [B] koncentráció alkalmazását teszi szükségessé. Ezt azáltal vesszük figyelembe, hogy feltételezzük a C oldószerben  $AC_2$  adduktumok vannak jelen és az erősebben koordináló B hatására a következő egyensúlyok állnak fent:



A vesszős és vesszőtlen egyensúlyi állandók közötti összefüggés az egyensúlyi állandók definíciós összefüggései alapján:

$$K_1 = K_1^0 / [C] = [ABC] / ([AC_2][B]), \\ K_2 = K_2^0 / [C] = [AB_2] / ([ABC][B]), \\ K_{dim} = K_{dim}^0 = [(ABC)_2] / [ABC]^2. \quad (105)$$

Jelöljük  $A_0$  és  $B_0$ -al a megfelelő bruttó-koncentrációkat, ekkor az anyagmérleg:

$$A_0 = [A] + [AB] + [AB_2] + 2[(AB)_2], \\ B_0 = [B] + [AB] + 2[AB_2] + 2[(AB)_2], \quad (106)$$

ahol értelemszerűleg  $[A] = [AC_2]$ , stb. Jelöljük  $C_0$ -al a tiszta oldószer koncentrációt és tegyük fel, hogy

$$A_0 \ll C_0 \quad (107)$$

vezessük be továbbá az extrapolált egyensúlyi állandókat,  $K_{01}$  és  $K_{02}$ , arra az esetre, amikor

$$B_0 \ll C_0, \quad (108)$$

azaz az oldószer koncentrációja változatlanul tekinthető:  $[C] = C_0$ . Ekkor (105) alapján az aktuális egyensúlyi állandók viszonya a híg oldatokra extrapolált értékükhöz:

$$K_1 = K_{01} C_0 / (C_0 - |C|) , \quad (109)$$

$$K_2 = K_{02} C_0 / (C_0 - |C|) .$$

Az egyensulyi állandók definiálásához a koncentrációkat használtuk fel az elvben precízebb, de a gyakorlatban nehezen alkalmazható aktivitások [92, 93] helyett. Amennyiben rendelkezésre áll egy összefüggés a koncentrációk és az aktivitások között, akkor a programban használt egyenletek ennek megfelelően átírhatók.

A két vizsgált rendszer közül az a) esetben  $p = 2$ , a b) esetben  $p = 3$ , mindkét esetben  $n = 3$  így a szükséges minták száma (99) szerint az első esetben 5 a másodikban 6. A minták megválasztásánál az  $A_0$  és  $B_0$  értékeket kell úgy megválasztani, hogy a (97) és (98) feltételek teljesüljenek. Ha fennáll a

$$K_1 \gg K_2 \quad (110)$$

egyenlőtlenség, akkor a minták választása kényelmesen elvégezhető. A  $B_0$  érték alkalmas megválasztásával készíthető olyan minta, ahol az  $|A|$ ,  $|AB|$  ill.  $|AB_2|$  koncentrációk értéke domináns a megfelelő mintákban. Kiindulva az egyensulyi állandók nulladik közelítéséből a három  $A_0$  és  $B_0$  érték és a (105), (106) egyenletek alapján meghatározhatjuk a megfelelő  $c_{ij}$  koncentráció értékeket. Minthogy a feladat egy ötödfoku egyenletre vezet ezért a  $c_{ij}$  együtthatók számítására egy iterációs eljárást írtunk, amelyik tetszőleges egyen-

sulyi állandók és  $A_0$ ,  $B_0$  értékek mellett meghatározza az eloszlási adatokat. Felhasználva a  $c_{ij}$  értékeket és a három spektrum  $F_i(x_k)$  amplitudóit a (93) egyenletrendszer alapján meghatározzuk a  $g_j(x_k)$  alapspektrumokat. Ezután következik az egyensúlyi állandók értékének meghatározása. Ehhez úgy választjuk a mintákat, hogy a  $K_1$  meghatározásánál  $[A] \approx [AB]$ ,  $K_2$ -nél  $[AB] \approx [AB_2]$  és  $K_{dim}$ -nél  $[AB] \approx [(AB)_2]$  feltételek teljesüljenek. A három minta  $F_i(x_k)$  spektruma és az előzőleg meghatározott  $g_j(x_k)$  alapspektrumok alapján a legkisebb négyzetes eljárás segítségével a megfelelő koncentráció adatok meghatározhatóak, majd a (105) összefüggések alapján az egyensúlyi állandók értékeit is megkapjuk. A koncentráció számítás pontosságát elsősorban az határozza meg, hogy milyen mértékben különböznek egymástól az egyes alapspektrumok. Ha az A és  $AB_2$  speciesz spektruma közelítőleg megegyezik, akkor a program egy kis módosításával az egyensúlyi állandók meghatározása még elvégezhető. Ennek a változatnak a kidolgozását a  $Co(DH)_2$  és  $Co(DH)_2py_2$  adduktumok optikai spektrumának közeli megegyezése tette szükségessé. Ebben a változatban  $K_1$  meghatározásánál az  $[AB_2]$ ,  $K_2$ -nél az  $[A]$  koncentrációt nem a spektrum felbontásából határoztuk meg, hanem az előző iterációs ciklus  $K_1$ ,  $K_2$  és  $K_{dim}$  értékeit felhasználva adjuk meg a koncentráció értékeket.

A vázolt eljárást ESR és optikai abszorpciós

spektrumok felbontására alkalmaztuk. A (97), (98) és (110) feltételek teljesülése esetén gyors (tiz ciklus vagy kevesebb) konvergenciát kaptunk. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin rendszerre vonatkozó vizsgálatok eredményével a IV. fejezetben foglalkozunk.

#### III.4.2. Átfedő hiperfinom vonalak szélességének meghatározása

A metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  folyadék fázisu ESR spektruma nyolc erősen átfedő vonalból áll, az egyes vonalak szélessége azonban jelentősen különbözik. Az egyes vonalak szélességének meghatározására dolgoztunk ki egy automatikus szimulációs eljárást.

Indexeljük az egyes vonalakat az  $M_I$  mágneses kvantumszámokkal,  $^{59}\text{Co}$  esetén  $M_I$  értéke  $-7/2, -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$  és  $7/2$  értékeket veszi fel. A szimulációs eljárás egyik célja az egyes vonalak alakfüggvényének meghatározása. Két jelalak függvény-nyel dolgoztunk; derivált Lorentz görbe:

$$F_L(H, H_M, \sigma_M) = -(H-H_M) \sigma_M (\sigma_M^2 + (H-H_M)^2)^{-2}, \quad (111)$$

derivált Gauss görbe:

$$F_G(H, H_M, \sigma_M) = -(H-H_M) \sigma_M^{-3} \exp(-(H-H_M)^2 \ln 2 \sigma_M^{-2}), \quad (112)$$

ahol a spektrumokat a  $H$  mágneses tér függvényében vesszük fel, az egyes vonalak középpontja  $H_M$ , félérték szélessége  $\sigma_M$  (itt és a továbbiakban  $M_I$  helyett  $M$ -et

irunk). Az eredő spektrum nyolc egyenlő intenzitású vonalból tevődik össze:

$$I_{\text{calc}}(H) = I_0 + A \sum_M F(H, H_M, \sigma_M), \quad (113)$$

ahol  $I_0$  az alapvonalat,  $A$  a spektrum intenzitását adja meg. Az egyes vonalak helyét  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értéke határozza meg. Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\begin{aligned} H_0 &= \hbar \omega_0 / (\beta_n g_{\text{iso}}), \\ H_{\text{sep}} &= \hbar A_{\text{iso}} / (\beta_n g_{\text{iso}}), \end{aligned} \quad (114)$$

ekkor a (17) összefüggés alapján a vonalak helye:

$$H_M = H_0 - H_{\text{sep}} M - H_{\text{sep}}^2 (2H_0)^{-1} (63/4 - M^2), \quad (115)$$

ahol figyelembe vettük, hogy  $I = 7/2$ . A szimulációs eljárás során  $H_0$  és  $H_{\text{sep}}$  illesztési paraméterek lesznek, értéküket meghatározva a (114) összefüggések alkalmazásával kapjuk  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értékeit. A (114) összefüggés alkalmazásával  $A_{\text{iso}}$  értéket  $\text{rad s}^{-1}$ , egységekben kapjuk, a frekvencia egység használata a (80) relaxációs formulák kiértékelését teszi könnyebbé. A (111) és (112) jelalak formulák arra az esetre vonatkoznak, amikor az egyes vonalak szimmetrikusak. Az anizotrop effektusok nem tökéletes kiátlagolódása azonban előidézheti, hogy az egyes vonalak többé-kevésbé aszimmetrikusak maradnak. Ennek a jelenségnek a tanulmányozására olyan jelalakkal is dolgoztunk, ahol a derivált görbék pozitív és negatív szakaszát különböző  $\sigma_M$  fél-

szélességgel jellemeztük. Az illesztési paraméterek tehát  $I_0$ ,  $A$ ,  $H_0$ ,  $H_{sep}$  és a nyolc  $\sigma_M$  érték szimmetrikus, ill. kétszer nyolc  $\sigma_M$  érték aszimmetrikus vonalalakok esetén, azaz az illesztési paraméterek száma 12 ill. 20. Az illesztés pontosságának jellemzésére vezessük be a kísérletileg kapott  $I_{obs}$  és a számított  $I_{calc}$  görbék eltéréseinek négyzetösszegét:

$$G = \sum_{j=1}^L (I_{obs}(H_j) - I_{calc}(H_j))^2 \quad (116)$$

ahol az összegzés az  $L$  számú adatponton fut végig. A feladat tehát megtalálni azokat az  $I_0$ ,  $A$ ,  $H_0$ ,  $H_{sep}$  és  $\sigma_M$  értékeket, amikor  $G$  minimális, azaz egy nem lineáris legkisebb négyzetes eljárást kell végrehajtani. Egy többváltozós függvény szélsőérték keresésének szokásos módja, hogy meghatározzuk a függvény parciális deriváltjait, majd a deriváltakat nullával tesszük egyenlővé és a kapott egyenletrendszert megoldjuk. Mint-hogy a függvények alakja viszonylag bonyolult, az egyenletrendszer explicit megoldása nem lehetséges, vagy legalábbis igen körülményes, ezért a feladatot a megoldási tartomány közelében való linearizálással célszerű megoldani. A jelölési mód egyszerűsítése érdekében az illesztendő paramétereket jelöljük rendre  $p_1, p_2 \dots p_n$ -el. Ekkor a megoldandó egyenletrendszer alakja:

$$\partial G / \partial p_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (117)$$

Az egyenletrendszer Taylor sora a  $p_1^0, p_2^0, \dots, p_n^0$  kezdő értékek körül:

$$\begin{aligned} \partial G / \partial p_i = 0 &\approx \partial G / \partial p_i^0 + \sum_{k=1}^n (p_k - p_k^0) \partial^2 G / (\partial p_i^0 \partial p_k^0) \\ &(i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (118)$$

Az ilyen típusu problémák megoldásával kapcsolatban Rao [94] kimutatta, hogy elegendő  $\partial^2 G / (\partial p_i^0 \partial p_k^0)$ -t helyettesíteni az  $I_{\text{obs}} = I_{\text{calc}}$  érték mellett, ha a mintavételi pontok száma elég nagy. Minthogy

$$\begin{aligned} \partial G / \partial p_i &= -2 \sum_{j=1}^L (I_{\text{obs}}(H_j) - I_{\text{calc}}(H_j)) \partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_i \\ &(i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (119)$$

így a második deriváltak közelítő értéke:

$$\begin{aligned} \partial^2 G / (\partial p_i \partial p_k) \Big|_{I_{\text{obs}} = I_{\text{calc}}} &= \\ &= 2 \sum_{j=1}^L (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_i) (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_k) \end{aligned} \quad (120)$$

A Taylor sor alakja pedig:

$$\begin{aligned} \partial G / \partial p_i &\approx \partial G / \partial p_i^0 + \\ &+ \sum_{k=1}^n (p_k - p_k^0) \sum_{j=1}^L (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_i) (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_k) \\ &(i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (121)$$

ami megadja a keresett probléma lokális linearizációját. Az egyenletrendszer megoldása adja az illesztendő



paraméterek következő közelítését. A következő közelítésnél már ez veszi át a kezdő közelítés alakját és megismételve az eljárást kapjuk a további közelítést. Az eljárást addig folytatjuk, amíg konvergenciát nem kapunk. Az egyenletrendszer tömör jelölése érdekében vezessük be a  $\vec{p}(p_1, \dots, p_n)$ ,  $\vec{p}^0(p_1^0, \dots, p_n^0)$  és  $\vec{q}(q_1, \dots, q_n)$  vektorokat és a  $\hat{W}$  mátrixot, ahol

$$q_i = \partial G / \partial p_i$$

és

$$W_{ik} = 2 \sum_{j=1}^L (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_i) (\partial I_{\text{calc}}(H_j) / \partial p_k), \quad (122)$$

ekkor

$$0 = \vec{q} + \hat{W} \cdot (\vec{p} - \vec{p}^0). \quad (123)$$

Ha  $\hat{W}$  nem szinguláris, akkor az egyenletrendszer megoldható:

$$\vec{p} = \vec{p}^0 - \hat{W}^{-1} \cdot \vec{q}. \quad (124)$$

A (124) formula alkalmazásának legfőbb nehézségét az okozza, hogy a  $\hat{W}$  mátrix gyakran közel szinguláris [95, 96]. Ebben az esetben  $\Delta \vec{p} = \vec{p} - \vec{p}^0$  értéke nagy lesz és közeledés helyett távolodni fogunk a keresett minimum helyétől. Ennek elkerülése érdekében az általunk használt programban kétféle csillapítást is alkalmaztunk, egyrészt a lépésköz nagyságát egy egynél kisebb  $\tau_1$  faktorról való szorzás útján csökkentettük, másrészt Meiron javaslatára [97] a  $\hat{W}$  mátrix diagonális elemeit megnöveltük:

$$\vec{p} = \vec{p}^0 - \tau_1 \hat{V}^{-1} \cdot \vec{q}, \quad (125)$$

ahol

$$V_{ik} = W_{ik} + \tau_2 W_{ik} \delta_{ik}. \quad (126)$$

Mivel a túl erős csillapítás nagyon lerontja a konvergencia sebességét, ezért a csillapító faktorokat célszerű optimalizálni. Pitha és Jones [96] javasolt egy optimalizációs eljárást  $\tau_2$  ciklusonként történő meghatározására. Ezzel az iterációs lépések számának lecsökkentését érték el, a módszer hátránya, hogy megnövekszik az egyes iterációs ciklusok ideje. Annak érdekében, hogy elkerüljük az iterációs ciklusok idejének ezt a megnövekedését, a  $\hat{W}$  mátrix szingularitását vizsgáltuk a determináns és a diagonális elemek szorzatának összehasonlításán keresztül és csak akkor alkalmaztuk a (126)-os csillapítást, ha a szingularitás értéke ezt indokoltta tette. Ha  $\hat{W}$  távol volt a szingularitástól és az iteráció mégis  $G$  értékének növekedéséhez vezetett, akkor  $\tau_1$  segítségével csökkentettük a lépésköz nagyságát.

A konvergencia elérésének kritériumát a zajjal való összehasonlítás útján kaphatjuk meg. Ha az illesztés elég jó, akkor a zaj értékére jó közelítést ad az illesztési hibák differenciáinak négyzetösszege:

$$Z = \sum_{j=2}^L (\Delta I(H_j) - \Delta I(H_{j-1}))^2, \quad (127)$$

ahol  $\Delta I = I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ . A Z és G érték összehasonlítása mutatja meg, hogy javítható-e tovább az illesztés pontossága.

Az automatikus illesztési eljárással kapott eredmények ismertetését a IV. fejezetben adjuk meg. Most csupán néhány általános tapasztalatra mutatunk rá. Azt találtuk, hogy a konvergencia aszimmetrikus vonalak esetén 10-15 iterációs ciklus, szimmetrikus vonalak esetén 7-10 iterációs ciklus után következik be. Lorentz görbe alakú F függvény esetén a szimuláció G pontossága elérte a Z zaj értékét, Gauss görbe alkalmazása esetén a szimuláció lényegesen rosszabb volt, itt  $G \approx 2-3Z$  értékig sikerült eljutni. Aszimmetrikus jelalak feltételezése némileg jobb szimulációt eredményezett és azt kaptuk, hogy az egyes jelkomponensek nagy-terü része szélesebb volt a kis-terü részénél. Ez egyébként megfelel a várakozásnak, mert a nem tökéletesen kiátlagolt g anizotropia miatt a  $g_{\parallel}$  irányában a spektrum kissé szélesebb lehet. A kis hőmérsékleten készült ESR spektrumokban, ahol a nagy-terü vonalak erősen átlapolnak, az aszimmetrikus jelalak feltételezése többször vezetett irreális vonalszélességre a görbék nagy-terü szakaszán, amit az okozott, hogy ezeket a fél-jeleket csak kevés pont illesztése alapján határoztuk meg. Szimmetrikus jelalak esetén ez a probléma nem merült fel, mert ekkor valamennyi jelkomponens a teljes spektrumon végig-

huzódik. A relaxációs vizsgálatokat éppen ezért a szimmetrikus Lorentz görbék illesztéséből nyert adatokra alapoztuk.

### III.4.3. Anizotróp ESR spektrumok kiértékelése üveges mintában

Az üveges fázisban készült ESR felvételek kiértékelésére a Galambos György által kifejlesztett programot használtuk fel. A program leírása Galambos György Műszaki doktori disszertációjában [41] megtalálható, ezzel most nem kívánunk foglalkozni. Részletesebben a  $\text{Co(DH)}_2$  lefagyasztott metanolos oldatában készült ESR spektrum szimulálásával foglalkozunk. Azt találtuk, hogy a vonalszélesség egyaránt függ a vonalszélességtől és az orientációtól. Mivel az orientációfüggő vonalszélességgel működő program most van kifejlesztés alatt, így kielégítő szimulációt a spektrum teljes szélességében nem sikerült elérni. Mint a  $\text{Co(DH)}_2$  koncentrációjának változtatásával kapott kisebb spektrumváltozások mutatják, a lefagyasztott fázisban legalább két különböző centrum figyelhető meg. A párhuzamos orientációnak megfelelő hiperfinom szerkezet tanulmányozása lehetővé tette, hogy két  $A_n$  értéket külön meghatározzunk. A merőleges orientációnak megfelelő spektrumtartomány nem kielégítő szimulációját kisebb rombotorzulás fellépésével is magyarázhatjuk.

A piridin-koncentráció változásával sikerült megfigyelni egyaránt három- és ötvonalas szuper-hiperfinom szerkezetet a jól felhasadt párhuzamos orientációju hiperfinom vonalakon. A  $g_{\parallel}$  és  $A_{\parallel}$  értékeket sikerült pontosan meghatározni, a merőleges orientáció analízise itt sem vezetett egyértelmű eredményre. Éppen ezért hiteles kísérleti adatnak kizárólag a párhuzamos orientációban mért adatokat fogadtuk el és a merőleges orientációju adatokat a folyadékfázisban mért izotróp komponensekkel összevetve határoztuk meg. Az így meghatározott merőleges orientációju főértékek megfeleltek a spektrum alapján becsült (pontatlan) értékeknek.

#### IV. Eredmények

##### IV.1. A kobaloxim(II)/piridin rendszer egyensúlyi viszonyai metanolos oldatban

A kobaloxim(II)/piridin rendszer vizsgálatánál az első kérdés az volt, hogy milyen stabil adduktumok jöhetnek létre. Erre a kérdésre a folyadékfázisú és a lefagyasztott oldatfázisú ESR felvételek összevetése egyértelmű választ adott. Megvizsgáltuk, hogy folyadékfázisban hogyan változik az ESR jel alakja a piridin-koncentráció függvényében (5. ábra). Azt találtuk, hogy tetszőleges piridin-koncentráció mellett a spektrum három komponensből tevődik össze. A lefagyasztott oldat

felvételek további felvilágosítást adnak a három centrumról. A 6. ábrán mutatjuk be a negyedik párhuzamos orientációjú hf vonal változását a piridin-koncentráció függvényében. Látható, hogy 1:1 piridin-kobaloxim(II) koncentráció arány esetén egy 1:1:1 intenzitás arányu tripllett, piridinfölösleg esetén 1:2:3:2:1 kvintuplett figyelhető meg, azaz a két paramágneses adduktum  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  ill.  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$ . Mivel az esetleges diamágneses adduktumok nem adnak ESR spektrumot, ezért a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  koncentráció változtatásával vizsgáltuk az ESR jel intenzitását. Mind a folyadékfázisban, mind a lefagyasztott oldatfázisban azt találtuk, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  és a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  jelek intenzitása arányosan változik a koncentrációval. A  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  centrumnak tulajdonított jel intenzitása csak a  $-30^\circ\text{C}$ -nál nagyobb hőmérsékletű mintáknál változik arányosan a koncentrációval, a linearitástól való eltérés különösen a lefagyasztott oldat minták esetén szembeszökő.  $10 \text{ mmól dm}^{-3}$  koncentrációju  $\text{Co}(\text{DH})_2$  mellett a piridin-koncentráció függvényében azt találtuk, hogy ha a piridin-koncentráció  $7 \text{ mmól dm}^{-3}$  alatt van, akkor a jel alakja nem változik, intenzitása pedig a piridin-koncentráció növekedésének mértékében csökken.  $7 \text{ mmól dm}^{-3}$  piridin-koncentráció fölött megjelenik az egy piridin koordinálására jellemző 1:1:1 tripllett és ez dominánssá válik  $10 \text{ mmól dm}^{-3}$  piridin-koncentráció esetén. A jel

intenzitása ebben az esetben 20-szor kisebb, mint a piridint nem tartalmazó ill. a nagy piridin-fölösleget tartalmazó mintában. Az elmondottak úgy értelmezhetők, hogy diamágneses  $(\text{Co}(\text{DH})_2\text{py})_2$  dimerek jönnek létre, míg a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  és a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  adduktumok nem hajlamosak dimerizációra.

A kobaloxim(II) komplexek előállítása kristályvizet tartalmazó kobaltsóból történik, ezért felmerül a kérdés, hogy az oldatban jelenlévő víz nem módosítja-e az egyensúlyi viszonyokat. Ennek ellenőrzésére mintegy kétszeresére növeltük a víz koncentrációját és ismét megvizsgáltuk az ESR spektrumok változását a piridin-koncentráció függvényében. A spektrumok alakja és változása pontosan követte a vízzel nem dúsított minták viselkedését, ezért arra a következtetésre jutottunk, hogy a metanolban felvett spektrumok tisztán a metanolos közegre jellemzőek és nem jön létre  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{-H}_2\text{O}$  adduktum.

Az elmondottakból már következik, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  vegyes rendszer egyensúlyi viselkedését a (101) ill. (102) egyenletekkel jellemezhetjük attól függően, hogy a hőmérséklet  $-30^\circ\text{C}$  alatt, vagy fölött van. A III.4.1. fejezetben leírt spektrumfelbontási eljárással meghatároztuk az egyensúlyi állandókat és az egyes komponensek spektrumait. Az így nyert adatokat az I. táblázatban adjuk meg. Az egyensúlyi állandók

hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a termodinamikai paramétereket is:

$$\ln K = +\Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \quad (128)$$

összefüggés alapján, ahol  $R = 1,9865 \text{ cal K}^{-1}\text{mól}^{-1}$  az általános gázállandó,  $\Delta S^{\circ}$  és  $\Delta H^{\circ}$  a megfelelő standard entrópia-ill. entalpiaváltozás. A termodinamikai paramétereket szintén az 1. táblázatban adjuk meg.

A III.4.1.-ben leírt spektrum felbontással ugyancsak meghatároztuk az egyensulyi állandókat az elektron abszorpciós spektrumok alapján is. Az ESR spektrumok alapján számított egyensulyi állandók a talált kb. 20 % szóráson belül megegyeztek az elektron abszorpciós spektrumok analizisével kapott értékekkel. A 7. ábrán bemutatjuk a látható tartományban felvett spektrumok felbontásával nyert alapspektrumokat.

A kapott eredmények mutatják, hogy az ESR spektroszkópia összetettebb rendszerek esetén is felhasználható egyensulyi állandók meghatározására, és ezek az adatok összhangban vannak a spektrofotometriás uton nyert eredményekkel.

Ahhoz, hogy az általunk javasolt módszer alkalmazható legyen, a következő körülményeknek kell fennállni:

1./ Az egyensulyban álló komponenseknek független jellel kell rendelkezni. Mivel az egyes komponensek ESR jelei a frekvencia skálán  $10^8 \text{ s}^{-1}$  nagyságrend-



ben különbözhetnek egymástól, így a jelek szeparált megfigyelésének feltétele, hogy az egyes adduktumok élettartama  $10^{-8}$  s-nél hosszabb legyen. Mivel a kobalt(II)-metanol komplexekben a metanol kicserélődésének ideje  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  s körül van [98] és az erősebb piridin-komplexek élettartama ennél várhatólag hosszabb, ezért a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  rendszerben ez a feltétel teljesül. Megjegyezzük, hogy ha a kicserélődési idő és a vonalszeparáció összemérhető, akkor a vonalalak változásából [99] lehet az egyensúlyi állandó értékére következtetni.

2./ Az egyes komponensek jele egymástól jól megkülönböztethető legyen. A kis spinszámú kobalt(II) komplexeknél ez a feltétel teljesül, mert a mágneses paraméterek érzékenyen függenek az axiális ligandumok változásától.

3./ Az egyes komponensek jele kizárólag a szóbanforgó komponens koncentrációjától függjön és legyen független a többi komponens koncentrációjától. A  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszer esetén ez teljesül, ha valamennyi komponens koncentrációja kicsi az oldószeréhez képest. Ha a piridin-koncentráció összemérhető a metanol-koncentrációval, akkor a dielektromos állandó változása módosítja a spektrométer érzékenységét, továbbá a relaxációs idők esetleges megváltozása módosítja a vonalszélességet is. Ezért a mérések során

olyan mintákra szoritkoztunk, ahol a piridin-koncentráció még kicsi a metanoléhoz képest.

#### IV.2. A mágneses paraméterek koordináció függése

Mint az előző fejezetben láttuk, három paramágneses adduktum jön létre a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszerben. Ha a gyengén koordináló metanoltól eltekintünk, akkor egy négyes koordináció ( $\text{Co}(\text{DH})_2$ ), egy ötös koordináció ( $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$ ) és egy hatos koordináció ( $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$ ) figyelhető meg. Az egyes adduktumok mágneses paramétereit mérhetjük folyadék és lefagyasztott oldatfázisban. Mint a II.4.3. fejezetben említettük, az üveges fázisu felvételek alapján pontos értéket csak a párhuzamos orientációju  $g$  és  $hf$  tenzor komponensekre kaptunk. A folyadékfázisu spektrumok közül tisztán csak a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  jelét lehet megfigyelni, a másik két adduktum spektruma mint egy superponált spektrum komponens jele figyelhető meg. Ezért az utóbbi két spektrumot a spektrumok felbontására kidolgozott számítógépes eljárással határoztuk meg. Az erősen átfedő hiperfinom szerkezet miatt a  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értéket a III.4.2.-ben ismertetett eljárással számítottuk ki.  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  számára csak  $g_{\text{iso}}$  értéket határoztuk meg, mert ennek az adduktumnak a vonala egy szerkezet nélküli aszimmetrikus szingulett. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  mágneses paraméterei a hőmérséklet függvényében változnak, ezért a lefagyasztott oldatból kapott

adatokat egy alacsony hőmérsékletű extrapolált értékkel vetettük össze (2. táblázat).

#### IV.2.1. A $g$ értékek alapján levonható következtetések

Amint a II.3.4. fejezetben vázoltuk, a  $g$  tenzor főértékei a  $\lambda$  spin-pálya csatolási állandótól, a  ${}^2E$  gerjesztett állapot energiájától és egy  $k^2$  pálya-redukciós paramétertől függenek tetragonális szimmetriájú ligandumtér esetén ((42) és (44) összefüggések). Ha a  $\lambda = -515 \text{ cm}^{-1}$  értékkel számolunk, akkor a 2. táblázatban szereplő  $g_{\text{iso}}$  értékek alapján azt várjuk, hogy a  ${}^2E$  gerjesztési energia a közeli IR tartományba esik. A közeli IR sávban felvett elektron abszorpciós spektrumban valóban megjelennek kis intenzitású sávok. A sávok helyzetét a piridin-koncentráció függvényében vizsgálva azt találtuk, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  és  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  adduktumok egy-egy sávval, a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  két sávval rendelkezik ebben a tartományban (3. táblázat). Ezeket a sávokat valamennyi esetben a  ${}^2E-{}^2A_1$  ligandumtér átmenetnek tulajdonítottuk, föltételezve, hogy az ötös koordináció esetén egy további rombos torzulás vezet a  ${}^2E$  sáv felbomlására. Az így kapott  $\Delta E$  értékeket összevetve a szobahőmérsékleten mért  $g_{\text{iso}}$  értékkel meghatároztuk a  $k^2$  redukciós paraméter értékét (4. táblázat). Figyelemre méltó, hogy  $k^2$  értéke jelentősen csökken az ötös koordináció kialakulásakor, de nem csökken tovább aha-

tos koordinációban. Mivel  $k^2$  értéke a párosítatlan elektronnak a kobalt(II) 3d pályán való tartózkodási valószínűségét jellemzi, így  $k^2$  változása arra mutat, hogy az ötös koordináció kialakulása az elektron delokalizációjának növekedésével jár együtt, a hatos koordináció létrejötte viszont nem növeli tovább ezt a delokalizációt. A delokalizáció növekedése az ötös koordináció esetén magyarázhatja, hogy miért növekszik meg a hidrogén-felvétel sebessége egy piridin koordinálása esetén [22]. A  $k^2$  változására mondottak természetesen csak akkor érvényesek, ha az IR sávok azonosítása valóban helyes.

Vessük össze a  $\Delta E$  ill. a  $g_{iso}$  értékek koordináció függését Maher-nek [78] az izonitrilek esetére vonatkozó megfigyelésével. Az izonitrilekhez hasonlóan  $g_{iso}$  értéke csökken és  $\Delta E$  értéke nő, amikor négyes koordináció helyett hatos koordináció jön létre. Az ötös koordináció esetén már eltérés tapasztalható, mert azt kaptuk, hogy  $g_{iso}$  értéke közel azonos a négyes és ötös koordinációban. A  ${}^2E$  gerjesztési energia növekedése a koordinációs szám növekedésével összhangban van Engelhardt és Green [46] ligandumtér elméleti számításaival, hiszen mint a II. részben láttuk, az oktaéderes szimmetria torzulásának mérséklődése a  ${}^2E$  nivó destabilizációjára vezet. Az ötös koordinációban tapasztalt anomáliát a kobaltnak a dimetil-glioximok síkjából való

kilépése [78] okozhatja. Ekkor a  ${}^2E$  nivó energiája lecsökken és ez kompenzálhatja az axiális ligandumtér erősségének változásából adódó energia növekedést.

#### IV.2.2. A hiperfinom csatolási állandók változásából levonható következtetések

Először az  ${}^{59}\text{Co}$  hiperfinom csatolási állandóinak koordinációfüggésével foglalkozunk. Amint a II.3.4. fejezetben láttuk, a tetragonális szimmetria esetén felépő két csatolási állandó megadható a K Fermi taggal, a  $k^2$  pályaredukciós paraméterrel, a P konstanssal és a g tenzor főértékeivel ((59) összefüggések). Ha a  $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  értékkel számolunk, akkor a hf tenzor két főértékének ismeretében  $k^2$  és K meghatározható. Problémát jelent azonban, hogy a rendelkezésre álló kísérleti feltételek nem teszik lehetővé a hf állandók előjelének meghatározását. Az ismeretlen előjeleket ezért az (59) és (61) elméleti formulák felhasználásával, az "ésszerű mértékű pálya redukció" kritérium bevezetésével határozzuk meg. Az összes lehetséges előjel kombináció mellett meghatározzuk  $k^2$  értékét és azokat az előjeleket fogadjuk el helyesnek, melyek 0,5 és 1,0 közötti  $k^2$  értéket eredményeznek. Ez a kritérium alkalmazható, ha  $A_{\text{iso}}$ ,  $A_{\parallel}$  és  $A_{\perp}$  paraméter közül legalább kettő ismert, ekkor

$$k^2 = (1/12)(14(A_{\parallel} - A_{\perp})/P + 17(g_{\perp} - g_0)) , \quad (129)$$

$$k^2 = (1/12)(42(A_{\text{iso}} - A_{\perp})/P + 17(g_{\perp} - g_0)) , \quad (130)$$

$$k^2 = (1/8)(14(A_{\parallel} - A_{\text{iso}})/P + 17(g_{\text{iso}} - g_0)) . \quad (131)$$

Az "ésszerű mértékű pálya-redukció" kritérium akkor helyes, ha a párosítatlan elektron dominánsan az átmeneti fémion 3d pályájára lokalizálódik. A  $g$  értékek vizsgálatánál kapott  $k^2$  pálya-redukciós faktor értéke mutatja, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszerben ez a kritérium valóban érvényes. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  és  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  adduktumok esetén az  $A_{\text{iso}}$  és  $A_{\parallel}$  értékek állnak rendelkezésre. A  $k^2$  kritérium alapján azt kaptuk, hogy valamennyi csatolási állandó előjele pozitív. A hatos koordinációjú adduktumban az  $A_{\text{iso}}$  érték nem volt meghatározható, ezért önkényesen a  $k^2$  értéket azonosnak vettük az ötös koordinációban mért értékkel és így határoztuk meg  $A_{\text{iso}}$  és  $A_{\perp}$  értékét. Azt kaptuk, hogy  $A_{\text{iso}}$  pozitív,  $A_{\perp}$  negatív. Az  $A_{\text{iso}}$ -ra kapott kis érték ( $16,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) összhangban van azzal, hogy a hatos koordinációjú adduktum folyadékfázisú ESR jelének nincs hiperfinom szerkezete. Az  $A_{\perp}$ -re kapott érték közel azonos a  $^{14}\text{N}$  super-hiperfinom csatolási állandóval, ez megfelel annak, hogy a lefagyasztott oldat spektrumában a merőleges orientációban közel ekvidisztans vonalsorozatot figyelhetünk meg. Az előjelviszonyok tisztázásával kapott hf csatolási állandók az egyéb nitrogénekkel koordinált ko-

balt(II komplexek adataival együtt az 5. táblázatban vannak feltüntetve.

A lefagyasztott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  metanol oldat spektrum alapján két, egymástól kis mértékben eltérő  $A_{\parallel}$  értéket találtunk, ami azt mutatja, hogy a gyengén koordináló metanol esetén a gyors lefagyasztáskor némileg eltérő koordináció alakulhat ki. Az erősebben koordinált piridin esetén ez a jelenség nem volt megfigyelhető. A két  $A_{\parallel}$  érték megjelenése és a paraméterek hőmérsékletfüggése nehezíti a folyadék és a lefagyasztott oldatban kapott adatok összevetését. A két különböző  $A_{\parallel}$  érték és az extrapolált  $A_{150}$  alapján a (131) összefüggésből számított  $k^2$  is különbözik (4. táblázat), azonban bármelyik  $k^2$  értéket is fogadjuk el helyesnek, megállapítható, hogy a  $k^2$  pályaredukciós faktor  $k^2$ -hez hasonlóan lecsökken az ötös koordináció kialakulásakor.

Különfigyelmet érdemel a  $K$  Fermi konstans változása a koordinációs szám függvényében (4. táblázat). A Fermi konstans értéke a koordinációs szám növekedésével egyértelműen növekszik. Mint a II.3.5. fejezetben elmondtuk, a Fermi konstans változását elsősorban a  $3d-4s$  keveredés idézi elő. Az  $\eta^2$  keveredési tényező és a Fermi konstans közötti összefüggést az (52) egyenlet adja meg. A keveredés mértékének meghatározásához a szabad  $\text{Co}^{2+}$  ion Fermi konstansán kívül a  $k^2$  redukciós tényezőre és a  $4s$  elektrontól származó Fermi kons-

tansra ( $K_{4s}$ ) van szükség.  $K_{4s}$ -re nagyságrendi becslésként elfogadhatjuk a Clementi [54] által  $Co^{2+}$ -ra megállapított értéket ( $-0,122 \text{ cm}^{-1}$ ). A vizsgált kis spinszámú kobalt(II) komplexekben a töltés neutralizáció miatt ez az érték jelentősen eltérhet a szabad ionra érvényes értéktől, azonban a különböző komplexek számára az eltérés feltehetően nem jelentős és így bár a számított  $\eta^2$  érték nem megbízható, az  $\eta^2$  változására kapott tendencia mégis jónak fogadható el. A számítások során az ismeretlen  $k^{30}$ -öt önkényesen  $k^9$ -vel vettük egyenlőnek, az ennek megfelelő hiba szintén nem érinti az  $\eta^2$ -re kapott tendenciát. A 3d-4s keveredésre kapott értékeket ugyancsak a 4. táblázatban adjuk meg. A 3d-4s keveredés mértékének csökkenése a koordinációs szám növekedésével összhangban van az (51) összefüggéssel: magasabb koordináció esetén az oktaéderes szimmetria axiális torzulása mérséklődik. Összevetve a  $K$  és a  $g_{iso}$  értékek koordinációfüggését megállapíthatjuk, hogy a Fermi konstans értéke jobban jellemző az axiális ligandum erősségére, mint a  $g_{iso}$  érték, hiszen  $K$  értékét nem befolyásolja lényegesen a kobaltnak az ekvatoriális ligandumok síkjából való kilépése sem.

A  $k^2$  és  $k'^2$  pályaredukciós faktorokon keresztül a párosítatlan elektronnak a kobalt 3d pályán való lokalizációjára következtethetünk, a párosítatlan elektronnak a ligandumokon lokalizálódó elektronsűrűségét a



szuper-hiperfinom csatolási állandók értékéből határozhatjuk meg. Assour [72] a kobalt(II)-ftalocianinok oldószer effektusait vizsgálva összefüggést adott meg az axiális helyzetű nitrogének  $\alpha^{99,2}$  elektronsűrűsége és a nitrogén csatolási állandója között. Ugyanazzal az arányossági tényezővel számolva, amit Assour kapott az axiális koordináció közelítő geometriája alapján, meghatároztuk  $\alpha^{99,2}$  értékét az ötös és hatos koordináció esetén (4. táblázat). Az ötös és hatos koordinációban a lényegében azonos  $^{14}\text{N}$  kapcsolási állandók értéke azt mutatja, hogy a piridinekre jutó párosítatlan elektronsűrűségek összege a koordináló piridinek számával arányos. A  $k^2$  faktor vizsgálatánál viszont azt találtuk, hogy az ötös és hatos koordinációban a kobaltra jutó párosítatlan elektronsűrűség megegyezik, ezért az  $\alpha^{99,2}$ -re vonatkozó megfigyelés csak úgy értelmezhető, ha az ötös koordinációban más irányú delokalizáció is jelen van. Ilyen delokalizáció felléphet a piridinnel szemköztes axiális irányban, pl. a szemköztes irányban koordinált metanolmolekulán, vagy a dimetil-glioxim síkjában az ekvatoriális nitrogéneken. Az első effektus kísérletileg nem tanulmányozható, mert az oxigénatomnak nincs magspinje, az ekvatoriális delokalizáció megfigyelése azonban elképzelhető a vonalszélességet módosító fel nem oldott szuper-hiperfinom felhasadáson keresztül. Éppen ezért megvizsgál-

tuk a legélesebb (negyedik párhuzamos orientációjú) hf-vonal szélességének változását a koordináció függvényében. A vizsgálatokhoz azért választottuk ezt a vonalat, mert az egyéb vonalkiszélesítő mechanizmusok itt zavarnak a legkevésbé. Annak ellenőrzésére, hogy ennek a vonalnak az alakját a fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet alakítja ki, összehasonlítottuk a vonal alakját a négy ekvivalens nitrogénnek megfelelő 1:4:10:16:19:16:10:4:1 amplitudó eloszlással (8. ábra). A pontok illeszkedése megerősíti azt a feltevést, hogy valóban a fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet adja a döntő hozzájárulást a vonalszélességhez. A vonalszélesség alapján becsülve az ekvatoriális nitrogének csatolási állandóját, azt kaptuk, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexben 2,9 Gauss, a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  adduktumban 1,9 Gauss a felhasadás értéke. A  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  adduktum számára megbízható adatot nem kaptunk, mert ez a komponens külön nem volt megfigyelhető. Az ekvatoriális szuper-hf csatolási állandó alapján becslést adtunk az  $\alpha^2$  elektronsűrűség értékére az ekvatoriális nitrogéneken (4. táblázat). Az ekvatoriális delokalizáció megjelenése elképzelhető, hiszen a  $d_z$  pálya a síkban is rendelkezik nullától különböző állapotsűrűséggel, bár az állapotsűrűség elsősorban az axiális tengely irányában jelentős. Az ekvatoriális delokalizáció csökkenése a koordinációs szám növekedésével

tehát töltés kompenzációra vezet, hiszen a koordinációs szám növekedése, mint láttuk egyuttal az axiális delokalizáció növekedését is előidézi. Hasonló jelenséget figyeltek meg Falk és munkatársai [100] a réz-dimetil-glioxim axiális koordinációjával kapcsolatban.

#### IV.2.3. A Fermi-konstans változása kis spinszámú tetragonális kobalt(II) komplexekben

A hiperfinom csatolási állandók elméleti értelmezése, amint a II. részben tárgyaltuk, több problémát vetett fel a kis spinszámú kobalt(II) komplexekben. Az értelmezést megnehezíti, hogy a hiperfinom csatolási állandók előjele kísérletileg nem mérhető, elméletileg pedig mindkét előjel elképzelhető. Az egységes értelmezés megadása érdekében sorra vettük azokat a kis spinszámú tetragonális kobalt(II) komplexeket, ahol legalább két hf csatolási főérték ismert. Valamennyi esetben megvizsgáltuk, hogy az "ésszerű mértékű pálya redukció" kritérium alapján mi az egyes főértékek valószínű előjele. A négy ekvatoriális nitrogénnel koordinált komplexek adatait az 5., a négy CN csoporttal koordinált komplexek adatait a 6. táblázatban foglaltuk össze. Az előjelek ismeretében kapott Fermi konstansokat és  $k^2$  pálya-redukciós faktorokat ugyancsak ezekben a táblázatokban foglaltuk össze. A Fermi konstans értéke alapján az előző fejezetben ismertetett módon

becslést adtunk meg a  $3d-4s$  keveredés mértékére. Ezután a vizsgált komplexek  $\eta$  és  $1/(g_{iso}-g_0)$  adatait egy koordináta rendszerben ábrázoltuk (9. ábra). Azt kaptuk, hogy egy-egy kobalt(II)-ftalocianin és -porfirinre vonatkozó adat kivételével valamennyi pont jó közelítésben egy egyenesre esik. A hiperfinom csatolási állandók értelmezése alapján kapott eredményünket az axiális ligandumtér erőssége és az  $\eta$  ill.  $1/(g_{iso}-g_0)$  között fennálló arányosságnak tulajdonítjuk. A  $3d-4s$  keveredés mértékének arányossága az axiális ligandumtér erősségével az (51) összefüggésből következik, mert az egyes komplexekben a  $3d^64s$  konfiguráció energiája nem különbözik számottevően. Az  $1/(g_{iso}-g_0)$  és a ligandumtér axiális komponense között az arányosság már kevésbé pontos. Engelhardt és Green [46] számításai szerint igaz ugyan, hogy közel oktaéderes szimmetria esetén a  ${}^2E$  nivó energiája nagy a  ${}^2A_1$  alapállapothoz képest és ez az energiakülönbség az axiális ligandumtér gyöngülésével csökken, ez azonban csak igen durva közelítésben felel meg lineáris összefüggésnek, hiszen az egyes komplexekben az ekvatoriális ligandumtér erőssége is különböző. Az ötös koordináció esetén, mint utaltunk rá, a kobaltnak az ekvatoriális ligandumok síkjából való kilépése ugyancsak módosítja a  ${}^2E$  nivó energiáját. A linearitástól való eltérés várhatólag kis  ${}^2E$  energiák esetén számottevő, mert ekkor

az ekvatoriális ligandumtér változásának hatása százalékosan lényegesen nagyobb. Ezt figyelembe véve a linearitás meglepően jó, a linearitástól való jelentős eltérés csak a kis  ${}^2E$  energiának megfelelő esetekben figyelhető meg.

A 9. ábra az előzőek miatt alkalmas az axiális ligandumtér erősségének vizsgálatára. Azok a komplexek, ahol az axiális ligandumtér erős, az ábra bal felső sarkában helyezkednek el, ahol gyenge ott a jobb alsó sarokban. Az egyes komplexek helyzete tehát az axiális ligandumtér erősségének jellemzésére használható fel. Jól elkülönült csoportot alkotnak a hatos és az ötös koordinációjú izonitrilek. Elhelyezkedésük megfelel annak a várakozásnak, hogy a hatos koordinációban az axiális ligandumtér erősebb, mint az ötösben. A pentacianidok helyzete az ötös koordinációjú izonitrilekhez képest arra mutat, hogy az előbbieken nagyobb a különbség az ekvatoriális és az axiális ligandumok erőssége között. Az általunk vizsgált kobaloximok elhelyezkedése alapján arra lehet következtetni, hogy mind a metanol, mind a piridin gyengébben koordinálódik, mint a cianidcsoport. Ez egyébként megfelel a Fajans [101] és Tsuchida [102] által talált spektrokémiai sorrendnek. A leggyengébb axiális ligandumtér (legalábbis az ekvatoriális ligandumtérhez képest) a ftalocianinok és a porfirinek esetében figyelhető meg. Bár az  $1/(\epsilon_{iso}-\epsilon_o)$

és az  $\eta$  alapján megállapítható sorrend ezekben az esetekben is megegyezik, mutatva hogy a  $g$  értékeknél és a hiperfinom csatolási állandóknál megfigyelt változások közös okra vezethetők vissza, mégis véleményünk szerint  $\eta$  alapján megbízhatóbban lehet jellemezni az axiális torzulás erősségét. A kobalt(II)-ftalocianin és -porfirin esetén  $\eta$  erős függését a kristályos módosulattól a legközelebbi axiális szomszéd távolságának jelentős változása idézi elő. Ez összhangban van Engelhardt és Green-nek [46] a  $g$  értékek változására adott magyarázatával. A kénsavban oldott kobalt(II)-ftalocianin esetén a csatolási állandók jelentős redukcióját véleményünk szerint az okozza, hogy az axiálisan koordinált kénsavmolekula megnöveli az axiális ligandumtér erősségét és ezen keresztül csökkenti a  $3d-4s$  keveredés mértékét. Assour [72] a csatolási állandók redukcióját az oldószer molekulákkal kialakuló erős kovalens kötéssel magyarázta, ez ellentétben van azzal a megfigyelésünkkel, hogy  $k^2$  értéke nem különbözik jelentősen az oldatban és a cink-ftalocianin rácsban.

Ugyancsak az axiális ligandumtér erősségére levont következtetéseink alapján eltér a véleményünk Danon és munkatársaitól [76] az elektron besugárzott  $K_3Co(CN)_6$ -ban megfigyelt centrumok azonosítása tekintetében. Danon és munkatársai [76] a 3,4-4,4 Gauss szuper-hiperfinom csatolási állandó alapján feltéte-

lezték, hogy az általuk megfigyelt centrumban az axiális helyzetű CN csoportok invertálódnak és így a nitrogénatomok koordinálódnak közvetlenül a kobalthoz. Ha ez így van, akkor axiális irányban igen kismértékű a delokalizáció (ui. a szuper-hf csatolási állandó kicsi), ami viszont arra utal, hogy az axiális ligandumtér gyönge. A vizsgált centrum elhelyezkedése a 9. ábrán (1.pont) ezzel szemben azt mutatja, hogy az axiális ligandumtér erőssége megfelel a hatos koordinációjú izonitrilekének. A megfigyelt 3,4-4,4 Gauss szeparáció a CN csoport erős elektron delokalizációja miatt akkor is felléphet, ha a nitrogén nem közvetlenül koordinálódik a kobalthoz. A  $K_3Co(CN)_6$ -ban megfigyelt szekunder centrum azonosítására Danon és munkatársai [76] két alternatívát tétéleztek fel: a centrum vagy négy vagy öt CN csoporttal koordinált  $Co^{2+}$ . A viszonylag erős axiális ligandumtér alapján (9. ábra a 13. pont) az ötös koordinációt tartjuk valószínűbbnek.

Az 5. és 6. táblázatban feltüntettük a számított  $k^2$  pályaredukciós paramétereket is. A  $k^2$  paraméterek értéke viszonylag szűk határok között (0,712-0,862) változik, ami az "ésszerű mértékű pályaredukció" kritérium megbízhatóságát mutatja. A kapott viszonylag kis pályaredukció nincs ellentmondásban azzal, hogy a vizsgált komplexek mind "kovalensek". Amint azt a pályaredukciós faktorok bevezetésénél láttuk, a pályare-

-redukció a  $d_z^2$  és a  $d_{xz, yz}$  pályák molekulapályás együtthatóitól függ ((38) egyenlet). Mivel ezek az atomi pályák nem vesznek részt a kobalt és az ekvatoriális ligandumok közötti intenzív  $\sigma$  kötésben, így  $k^2$  értéke elsősorban az axiális  $\sigma$  kötés és az ekvatoriális  $\pi$  kötés ((36) egyenletek) erősségétől függ. Mivel a  $k^2$  értékek közötti eltérések nem sokkal nagyobbak mint a számítási hiba, ezért a  $k^2$  értékek alapján egyértelmű tendenciát nehéz találni. Megfigyelhető azonban, hogy a hatos koordinációjú izonitrileknél  $k^2$  kisebb, mint az ötös koordinációban, ami feltehetőleg az axiális  $\sigma$  kötés erősségének változásával függ össze; hasonló megfigyelést tehetünk a négy és ötös koordinációjú  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin adduktumok esetén.

#### IV.3. A mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése

Fémkomplexek esetén a mágneses paraméterek hőmérsékletfüggését csak néhány esetben figyelték meg, a hőmérsékletfüggés eredetét azonban még ezekben az esetekben sem sikerült egyértelműen tisztázni, ezért látszik különösen érdekesnek a hőmérsékletfüggés vizsgálata a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplex esetén. Az erősen átfedő vonalak felbontására kidolgozott eljárás a vonalszélességeken kívül a  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értékeket is megadja. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  metanolos oldatának ESR spektrumát  $62^\circ\text{C}$  és  $-50^\circ\text{C}$  között vizsgálva a  $g$  érték és hf csatolási állan-



dó meglepően nagymértékű változását tapasztaltuk (10. ábra és 7. táblázat). A hiperfinom csatolási állandó előjelének (pozitív) ismeretében a (61) összefüggés alkalmazásával a Fermi konstans hőmérsékletfüggését is meghatároztuk. A 10. ábrából látható, hogy a hőmérséklet csökkenésével  $g_{iso}$  értéke csökken és  $K$  értéke nő (kisebb negatív értéket vesz fel). A megfigyelt tendencia kitűnően illeszthető az axiális ligandumtér erőssége és az előbbi paraméterek között megállapított összefüggés keretei közé. A hőmérséklet csökkenése ugyanis az átlagos metanol-kobalt távolság csökkenésén keresztül az axiális ligandumtér erősségének növekedésére vezet és ezáltal növeli a  ${}^2E$  nivó energiáját és csökkenti a  $3d-4s$  keveredés mértékét. Mivel a fém-metanol vibrációs energia az IR vizsgálatok szerint  $100\text{ cm}^{-1}$  nagyságrendbe esik [103], azaz a termikus energiával összemérhető, így a fém-metanol távolság hőmérsékletfüggése elképzelhető. A piridinnel koordinált adduktumoknál már nem figyeltünk meg hőmérsékletfüggést. Ezt a nagyobb kísérleti hibán kívül az erősebb piridin koordináció kialakulása is okozhatja.

A megfigyelt viszonylag jelentős hőmérsékletfüggés tanulsága, hogy a folyadék halmazállapotban mért mágneses paraméterek csak kellő körültekintéssel vehetők egybe a cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten mért anizotróp paraméterekkel. Valószínűleg a hőmérséklet-

függés okozza, hogy a kis spinszámú kobalt(II) komplexeknél [15, 78] gyakran eltér egymástól a lefagyasztott oldatban mért anizotróp paraméterek átlagértéke és a folyadékfázisban mért izotróp paraméterek nagysága.

#### IV.4. A vonalszélesség hőmérsékletfüggésének vizsgálata metanolban oldott kobaloxim(II) ESR spektrumában

A kobalt(II) komplexek elektron paramágneses relaxációjával még nem foglalkoztak, amit elsősorban az magyaráz, hogy a folyadékfázisban megfigyelhető erősen átfedő vonalak szélességének meghatározása nehézségekbe ütközik. Ezt a nehézséget a III.4.2-ben leírt automatikus szimulációs eljárás kidolgozásával hídaltuk át.

A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplex metanolos oldatának ESR spektruma a metanol forrás- és fagyáspontja közötti teljes tartományban vizsgálható. A szobahőmérsékletű felvételeken megfigyelhető az  $^{59}\text{Co}$  hiperfinom szerkezetének mind a nyolc vonala (11. ábra), bár a nagyterű vonalak erősen átfednek. A hőmérséklet növelésével az egyes vonalak szélessége fokozatosan növekszik és  $62^\circ\text{C}$ -on már a hiperfinom szerkezet gyakorlatilag összeolvad (12. ábra). A hőmérséklet csökkentésének hatására erősen növekszik a spektrum aszimmetrikus jellege: a kis-terű vonalak szélessége csökken, a nagy-terű vonalak szélessége növekszik. A  $-60^\circ\text{C}$ -on készült felvételen

már csak egy erősen aszimmetrikus szingulett figyelhető meg (13. ábra). Mivel a megfigyelt aszimmetriát az egyedi vonalak eltérő szélességén kívül az egyes vonalak saját aszimmetriája is okozhatja, ezért a szimulációs eljárással külön-külön vizsgáltuk az egyes vonalak kis- és nagy-terü szakaszát. Azt találtuk, hogy a szobahőmérsékleten és a nagyobb hőmérsékleten készült spektrumokban ez az aszimmetria nem jelentős, a kisebb hőmérsékleten azonban fokozódik. Mivel a  $-50^{\circ}\text{C}$ -nál kisebb hőmérsékleten felvett spektrumokban az aszimmetria mértékéből arra következtettünk, hogy az anizotropia mozgási kiátlagolása már csak kismértékben következik be és így a vonalszélesség adatok nem jellemzőek a  $T_2$  relaxációs időre, ezeket az adatokat nem vettük figyelembe.

A vizsgált hőmérsékleti tartományban a szimulációt szimmetrikus és aszimmetrikus görbealakokkal egyaránt elvégeztük. Bár az aszimmetrikus görbék némileg jobb illesztést tettek lehetővé, a relaxációs vizsgálatokban mégis a szimmetrikus görbék illesztéséből kapott vonalszélesség adatokra támaszkodtunk. Ennek oka az aszimmetrikus vonalszélességi adatok kisebb megbízhatóságán kívül (lásd III.4.2. fejezet) az volt, hogy ekkor a vonalszélesség mint a nagy- és kis-terü szakasz vonalszélességének valamilyen középértéke (pl. aritmetikai közép) adható meg. A szimmetrikus görbékkel való

illesztés viszont már önmagában egy közepelési eljárást jelent, ami fölöslegessé teszi az aszimmetrikus görbék esetén a két szélességi adat önkényes közepelését.

A szimuláció során egy további választási lehetőséget jelent, hogy milyen jelalak függvénnyel dolgozunk. A fenomenologikus tárgyalási módnak megfelelő Bloch egyenletek megoldása [5, 58] Lorentz görbére vezet. Ezért a vonalszélesség és a  $T_2$  relaxációs idő közötti kapcsolat egyértelműen csak Lorentz görbe esetén adható meg ((62) egyenlet). A vonalszélességhez azonban a szigorú értelemben vett relaxációs mechanizmuson kívül egyéb effektusok is hozzájárulhatnak. Így pl. a mágneses tér inhomogenitása, fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet stb. Ezeknek az effektusoknak a hatására a vonalszélesség megváltozik és ha ezek dominánssá válnak, akkor a jelalak Gauss görbe lesz. A fenti okok miatt a szimulációt mind Lorentz, mind Gauss jelalak függvényekkel elvégeztük. Azt tapasztaltuk, hogy amíg a Lorentz görbe alkalmazása igen jó szimulációt eredményez (11-14. ábrák), addig a Gauss görbékkel kapott szimuláció nem kielégítő (15. ábra). Ez viszont azt mutatja, hogy a vonalszélességeket valóban a relaxációs mechanizmusok alakítják ki. A fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet megjelenésével kapcsolatban még megemlítjük, hogy amíg a mért vonal-

szélességek 30 Gauss körül vannak, vagy még nagyobbak, addig a lefagyasztott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexekben a feltehetően fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezettől származó vonalszélesség (lásd IV.2.2. fejezet) 11,6 Gauss.

A relaxációs vizsgálatok során tehát a szimmetrikus Lorentz görbék alkalmazásával nyert vonalszélesség adatokra támaszkodtunk. A vonalszélességekre kapott értékeket a 8. táblázatban foglaljuk össze. Az egyes vonalak azonosításánál figyelembe vettük, hogy  $A_{\text{iso}}$  pozitív és ezért kis térben a pozitív  $M_{\text{I}}$ -vel, nagy térben a negatív  $M_{\text{I}}$ -vel jellemezhető vonalak figyelhetők meg. A szimuláció fokának jellemzésére ugyan csak feltüntettük az átlagos szimulációt jellemző

$$\text{szim} = (G/L)^{1/2} \quad (132)$$

és az átlagos zajt jellemző

$$\text{zaj} = (Z/L)^{1/2} \quad (133)$$

mennyiségeket.

A vonalszélességek ismeretében a

$$\sigma_{M_{\text{I}}} = \alpha + \beta M_{\text{I}} + \gamma M_{\text{I}}^2 + \delta M_{\text{I}}^3 \quad (134)$$

formula alapján, a legkisebb négyzetes eljárás segítségével meghatároztuk az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$  relaxációs paramétereket. A kapott értékeket  $\text{rad s}^{-1}$  egységekben a 9. táblázatban adjuk meg. Ugyancsak megadjuk a legkisebb négyzetes eljárás pontosságát jellemző RMS értéket

$$\text{RMS} = \left[ \sum_{M_I}^N (\sigma_{M_I}^{\text{calc}} - \sigma_{M_I})^2 / N \right]^{1/2} \quad (135)$$

ahol  $N$  az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$  számításához felhasznált vonalak száma. A relaxációs paraméterek meghatározásához általában mind a nyolc vonalat felhasználtuk. Kivételt a  $-20^\circ\text{C}$  alatti hőmérsékleten készült felvételek jelentenek, ahol nyolcadik ill.  $-42^\circ\text{C}$  és  $-50^\circ\text{C}$ -on a hetedik és nyolcadik vonalat figyelmen kívül hagytuk. Az említett vonalak elhagyását indokolja egyrészt, hogy a nagy vonalszélesség miatt:

$$\sigma > 4H_{\text{sep}} \quad (136)$$

a vonalszélesség mérés pontossága leromlik, másrészt, hogy az anizotrópia mozgási kiátlagolása sem kielégítő. Az elhanyagolások indokoltságát mutatja, hogy az említett vonalak elhagyása után RMS értéke egy nagyságrenddel csökken le.

A relaxációs paraméterek közül  $\delta$  a kísérleti hibahatáron belül nullának vehető ezért ennek vizsgálatával nem foglalkozunk. Az  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  paramétereket  $\eta/T$  függvényében ábrázoltuk (16., 17. és 18. ábra). A  $\beta$  és  $\gamma$  paraméterek lineárisan változnak  $\eta/T$  függvényében. A linearitástól való eltérést kis hőmérsékleten a paraméterek korlátozott mérési pontossága okozza. Ha figyelembe vesszük, hogy  $\gamma$  1 Gauss és a vonalszélesség szobahőmérséklet fölött 100 Gauss körül van,

akkor a mérési hibával is magyarázható  $\gamma$ -nak a linearitástól való eltérése a nagy hőmérsékletű tartományban. A 16. ábráról látható, hogy  $\alpha$ -nak minimuma van  $-20^{\circ}\text{C}$  körül, azaz nagy hőmérsékleten más relaxációs mechanizmus dominál, mint kis hőmérsékleteken. Hasonló jelenséget figyelt meg Wilson és Kivelson [63] a vanadil-acetil-acetonát vonalszélességének vizsgálata során. Ezt a jelenséget azzal magyarázták, hogy nagy hőmérsékleten a  $T/\eta$ -val arányos spin-rotációs relaxáció, kis hőmérsékleten az  $\eta/T$ -vel arányos anizotróp relaxáció a domináns. A (80) ill. (92) összefüggések alapján vizsgáljuk meg, hogy a kobaloxim esetén is ezek a mechanizmusok-e a dominánsak.

Az anizotróp relaxációs időt megadó egyenletben az izotróp komponenseken ( $g_{iso}$  és  $A_{iso}$ ) kívül szerepelnek a  $g$  tenzor anizotrópiáját jellemző  $\Delta g$ , a  $hf$  tenzor anizotrópiáját jellemző  $b$  paraméterek. Az izotróp paraméterek hőmérséklet-függése ismert, problémát jelent viszont az anizotróp paraméterek hőmérsékletfüggésének meghatározása.

A  $g$  értékek közül  $g_{\parallel} \approx g_0$ , ezért feltehetően  $g_{\parallel}$  értéke nem függ a hőmérséklettől és így  $\Delta g$  hőmérsékletfüggése  $g_{\perp}$  és így  $g_{iso}$  hőmérsékletfüggése által megadható:

$$\Delta g = (3/2)(g_{iso} - g_0). \quad (137)$$

A  $b$  paraméter hőmérsékletfüggését az (59) összefüggések alapján becsüljük meg:

$$b = \text{PI}(4/7)k^2 - (17/14)(\bar{g}_{\text{iso}} - g_0)I. \quad (138)$$

Várhatólag a hőmérséklet változása nem befolyásolja számottevően a párosítatlan elektron delokalizációját, ezért a lefagyasztott oldat spektrum kiértékeléséből kapott  $k^2$  értékkel számolhatunk és a (138) egyenlet alapján meghatározhatjuk a  $b$  paramétert. Az ily módon meghatározott paraméter értékeket a 10. táblázatban adjuk meg.

A következő lépésben a (80) összefüggések alapján meghatározzuk  $\alpha^*/\tau_R$ ,  $\beta/\tau_R$  és  $\gamma/\tau_R$  értékét, majd megkeressük azt az  $r$  hidrodinamikai sugarat, amelyik által a legjobb egyezést kapjuk a  $\beta$  paraméterekre. A legjobb egyezést akkor kapjuk  $\beta$ -ra és a közbelső hőmérsékleti tartományban  $\gamma$ -ra, ha  $r = 3,6 \text{ \AA}$  hidrodinamikai sugarat veszünk a (81) összefüggésben  $\tau_R$  korrelációs idő meghatározásához. Az  $r = 3,6 \text{ \AA}$  értékhez tartozó  $\tau_R$  korrelációs idők ismeretében meghatározzuk  $\alpha^*$  értéket is, majd kivonva  $\alpha^*$  értékét  $\alpha$ -ból

$$\alpha^{**} = \alpha - \alpha^* \quad (139)$$

kapjuk a maradék vonalszélességet.

A maradék vonalszélességet ábrázoljuk  $T/\eta$  függvényében (19. ábra). Az ábrából látható, hogy a maradék vonalszélesség arányos  $T/\eta$ -val, tehát a maradék vonal-



szélességet valóban a spin-rotációs relaxáció okozza. A spin-rotációs relaxációs időt (jelöljük  $T_{2, sr}$ ) a (92) összefüggés alapján határozhatjuk meg. A spin-rotációs relaxációs idő reciproka és a maradék vonalszélesség akkor egyezik meg a legjobban, ha  $r = 3,5 \text{ \AA}$  hidrodinamikai sugarat veszünk alapul. Az anizotróp és spin-rotációs relaxációs komponenseket, valamint a maradék vonalszélességeket a 11. táblázatban foglaljuk össze.

A kétféle relaxációs mechanizmusból számított hidrodinamikai sugarak egyezése meglepően jó, különösen, ha figyelembe vesszük, hogy az anizotróp relaxációs idő  $r^3$ , míg a spin-rotációs relaxációs idő  $r^{-3}$ -al arányos, azaz a hidrodinamikai sugár nagyságától való függés a két mechanizmusban teljesen más. A hidrodinamikai sugár és a geometriai méretek egyezése is igen jó. A röntgendiffrakciós adatok [104] alapján a központi fém távolsága a legtávolabbi széntől  $4,1 \text{ \AA}$ , ami jó egyezésnek felel meg az általunk kapott effektív molekulásugárral. Wilson és Kivelson [63] szintén kielégítő egyezést kapott a hidrodinamikai sugár és a röntgendiffrakciós adatok alapján becsülhető molekula sugár között a vanadil-acetil-acetonát esetén, bár a hidrodinamikai sugár némileg kisebb volt a vártnál. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  esetén talált jobb egyezés a Debye elmélet feltételeinek jobb teljesülésére mutat. Konkrétan,

a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  esetén a komplex számára a kis-méretű metanolmolekulákból álló mikrokörnyezet jó közelítésben úgy viselkedik, mint egy viszkózus közeg, a vanadil-acetil-acetonát molekulák mérete már inkább összemérhető az oldószer (benzol) molekulákkal és így az oldószernek viszkózus közegként való leírása kevésbé megfelelő [105].

A spin-rotációs relaxáció tárgyalásánál (II.4.3. fejezet) említettük, hogy a (92) formula akkor ad jó közelítést, ha a  $\tau_w$  rotációváltozási korrelációs idő rövid a  $\tau_R$  orientációváltozási korrelációs időhöz képest. Amint a (88) formulából látható, a rotációváltozási korrelációs idő a molekula tehetetlenségi nyomatékával arányos. A  $\text{Ni}(\text{DH})_2$  molekulára vonatkozó röntgendiffrakciós adatok [104] felhasználásával meghatároztuk a molekulának a tetragonális szimmetria tengelyre vonatkozó tehetetlenségi nyomatékát:

$$\theta = 3,5 \cdot 10^{-37} \text{ g cm}^2 . \quad (140)$$

Ez alapján számolva  $\tau_w$  értéke  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  s nagyságrendbe esik, míg  $\tau_R$  értéke  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  s között változik (ll. táblázat), azaz a rotációváltozási korrelációs idő kettő-négy nagyságrenddel rövidebb mint az orientációváltozási korrelációs idő. A (90) egyenlőség teljesülése egyik oka a kétféle relaxációs modell alapján kapott hidrodinamikai sugarak jó egyezésének.

A rotációváltozási és orientációváltozási korrelációs idők eltérő hőmérsékletfüggését jól értelmezhetjük az átlagos rotációs szögsebességgel való összehasonlítás révén. A (85) összefüggés alapján

$$(\langle \omega_r^2 \rangle)^{1/2} = (2kT/\theta)^{1/2}, \quad (141)$$

tehát, ha a molekula szabad rotációt végez, akkor egy radián szögelfordulás átlagos ideje

$$t_r = (\theta/(2kT))^{1/2}. \quad (142)$$

Amint a 20. ábrán látható, ez alatt az idő alatt 20-100-szor változtatja a molekula rotációs állapotát. Minél többször kényszerül a molekula a viszkózus közegben a rotáció megváltoztatására, annál lassabban változik meg a molekula orientációja egy radián értékkel. Ez a kép magyarázza, hogy a viszkozitás növekedésével miért lesz a rotációváltozási korrelációs idő egyre rövidebb, míg az orientációváltozási korrelációs idő egyre hosszabb.

Visszatérve még a  $\delta$  relaxációs paraméter vizsgálatára, a  $\tau_R$  korrelációs idő és a (80) összefüggés felhasználásával ez a paraméter is meghatározható. Azt kaptuk, hogy  $\delta$  értéke kisebb, mint  $10^5$  rad  $s^{-1}$  és így kísérleti meghatározáshoz 0,1 Gaussnál pontosabb vonalszélesség meghatározásra lenne szükség. Mivel ez a pontosság már meghaladja a spektrométer felbontóképességét, így  $\delta$  kísérleti meghatározására nincs lehe-

tőség.

A mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése miatt felmerül a kérdés, hogy a mágneses paraméterek modulációja az axiális ligandumtér változásai miatt milyen nagyságu relaxációt idéz elő. A nagyságrend meghatározásához induljunk ki a (71) relaxációs összefüggésből, ahol a frekvenciaugrás nagyságát  $\Delta\omega_{\text{vib}}$ , azaz az axiálisan koordinált metanolmolekulák vibrációs módusának megváltozása miatt bekövetkező mágneses precesszió változás nagysága adja meg, míg a korrelációs időnek  $\tau_{\text{vib}}$  az egyes vibrációs módusok átlagos élettartama felel meg:

$$T_{2,\text{vib}}^{-1} = \Delta\omega_{\text{vib}}^2 \tau_{\text{vib}} \quad (143)$$

Mivel  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  egyaránt modulálódik a vibrációs módusok megváltozása miatt, így a vibrációs relaxáció az  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  relaxációs paraméterekhez egyaránt ad hozzájárulást. Az anizotróp relaxáció  $\gamma$ -hoz adja a legkisebb hozzájárulást, így a vibrációs relaxáció kimutatása elsősorban  $\gamma$  mérésével lehetséges. Tegyük fel, hogy  $\gamma$ -nak a nagy hőmérsékleten megfigyelt  $\eta/T$ -vel nem arányos értéke a vibrációs relaxáció következménye. A  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  hőmérsékletfüggése alapján  $\Delta\omega_{\text{vib}}$   $10^8$  rad  $s^{-1}$  körül van, a kísérletileg mért  $\gamma$  eltérése a számított  $\gamma$ -tól  $62^\circ\text{C}$ -on  $0,2 \cdot 10^7$  rad  $s^{-1}$ , így  $\tau_{\text{vib}} = 2 \cdot 10^{-10}$  s értéket kapunk a vibrációs korrelációs

időre. A  $\gamma$  paraméter mérési hibája és a mért és számított  $\gamma$  érték eltérése  $62^{\circ}\text{C}$ -on egy nagyságrendbe esik, ezért a  $\tau_{\text{vib}}$  korrelációs időre adott becslés csak egy felső becslésnek fogható fel, ami meghatározza, hogy a vibrációs relaxációs mechanizmus maximálisan mekkora értékkel járulhat hozzá a vonalszélesség kialakításához.

A relaxációs vizsgálatok eredményei alapján tehát megállapíthatjuk, hogy a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  ESR spektrumában a vonalak szélességét nagy hőmérsékleten a spin-rotációs relaxációs idő határozza meg, kis hőmérsékleten azonban az anizotróp relaxáció adja a domináns hozzájárulást. A vibrációs relaxáció csak kis hozzájárulást adhat.

Megjegyezzük még, hogy a relaxációs paraméterek közül  $\beta$  lehetővé teszi az anizotróp  $b$  és az izotróp  $A_{\text{iso}}$  hiperfinom csatolási paraméterek relatív előjelének meghatározását. A kísérletileg meghatározott  $\beta$  előjelét a hiperfinom vonalak sorrendje, azaz  $A_{\text{iso}}$  előjele határozza meg. A  $\beta$  paraméter elméleti kifejezésében a (78) közelítő formulából származó  $\Delta g b$  tag adja az előjelet meghatározó hozzájárulást. A vonalszélesség vizsgálatok alapján azt kaptuk, hogy  $\beta$  negatív, a  $g$  értékek alapján  $\Delta g$  is negatív, következésképpen a  $b$  anizotróp hf csatolási paraméter pozitív, egyezésben az "ésszerű mértékű pálya-redukció" kritérium alap-

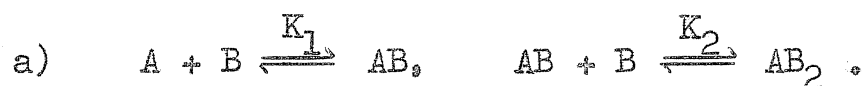
ján következő előjellel.

A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin adduktumok esetén a relaxációs vizsgálatok elvégzésére nem volt lehetőség a hiperfinom vonalak még fokozottabb átlapolása miatt. A hiperfinom szerkezet összeolvadását két tényező okozza. Egyrészt a hiperfinom vonalak szeparációja lecsökken a koordinációs szám növekedésével, másrészt a piridintől származó szuper-hiperfinom felhasadás a folyadékfázisban mint vonalszélesítő mechanizmus jelentkezik. A hatos koordinációban a fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet alapján várható vonalszélesség (32 Gauss) jóval meghaladja a hiperfinom vonalak szeparációját (16 Gauss) ezért csak egyetlen aszimmetrikus szingulett jelenik meg. Megvizsgáltuk, hogy a szingulett alakját milyen függvény írja le. Azt kaptuk, hogy Lorentz görbével szimulálva az illesztés sokkal rosszabb, mint ha a szimulációt Gauss görbével végezzük. Ez a megfigyelés is alátámasztja, hogy a két piridinnel koordinált  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplex ESR jele a fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet megjelenése miatt olvad össze szinguletté.

## V. Összefoglalás

1. Elsőként sikerült egy olyan eljárást kidolgozni, amelyik az ESR spektrumok alapján több specieszt tartalmazó egyensúlyi rendszerek egyensúlyi állandóinak

meghatározására alkalmas. Az eljárás jelenlegi formájában a következő rendszerek tanulmányozását teszi lehetővé:



Az első esetben minimálisan öt, a másodikban hat alkalmasan választott minta spektruma szükséges a számítás elvégzéséhez. A módszer alkalmazhatóságának legfontosabb feltétele, hogy az egyes specieszek egymástól megkülönböztethető spektrumokkal rendelkezzenek. Ez megköveteli többek között, hogy az egyes adduktumok élettartama  $10^{-8}$  s vagy hosszabb legyen.

Az eljárás nemcsak ESR spektrumok vizsgálatára alkalmas. A módszer egyik fontos előnye, hogy a szuperponált spektrumokból meghatározza a szuperpozícióban résztvevő specieszek egyedi spektrumait. A módszer alkalmazhatóságát ESR és optikai abszorpciós spektrumok esetén demonstráltuk.

2. Kimutattuk, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  rendszerben négy adduktum fordul elő:  $\text{Co}(\text{DH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$ ,  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  és  $(\text{Co}(\text{DH})_2\text{py})_2$ . Ezek közül a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$  és a  $(\text{Co}(\text{DH})_2\text{py})_2$  adduktumok létezését - ESR spektro-

szkópia alapján - elsőként mutattuk ki.

Meghatároztuk a  $K_1$ ,  $K_2$  és  $K_{dim}$  egyensúlyi állandókat és azok hőmérsékletfüggését. Az elektronabszorpciós spektrumok alapján is meghatároztuk az egyensúlyi állandókat, amelyek jól egyeztek az ESR spektrumokból kapott értékekkel.

3. Az egyensúlyi állandók meghatározására kidolgozott módszer segítségével előállítottuk a szuperponált spektrumok felbontása révén a  $Co(DH)_2py$  és a  $Co(DH)_2py_2$  specieszek spektrumait folyadékfázisban. A lefagyasztott oldatfázisban készült ESR spektrumokban sikerült elvégezni a párhuzamos orientációju vonalak azonosítását az egyes specieszek számára.

4. Az anizotróp spektrum vizsgálata alapján meghatároztuk a párhuzamos orientációju  $g$  és  $hf$  tenzor főértékeket a  $Co(DH)_2$ ,  $Co(DH)_2py$  és a  $Co(DH)_2py_2$  egyes komplexek számára. Az  $A_{||}$  értékek vizsgálata azt mutatta, hogy a lefagyasztott oldatfázisban két különböző környezetben lévő  $Co(DH)_2$  centrum fordul elő.

A folyadékfázisu felvételek alapján mindhárom paramágneses centrum számára meghatároztuk a  $g_{iso}$  értéket, az  $A_{iso}$  értéket csak a négy és ötös koordinációju komplex számára sikerült meghatározni.

Kimutattuk, hogy a  $Co(DH)_2$ /piridin rendszerben a párosítatlan elektron delokalizációja megnövekszik a koordinációs szám növekedésével.



a) A  $g$  értékek alapján kimutattuk, hogy a  ${}^2E-2A_1$  elektron átmenet a közeli IR tartományba esik. A közeli IR sáv azonosításával kapott gerjesztési energia és a  $g$  értékek alapján meghatároztuk a  $k^2$  pálya-redukciós paraméter változását a koordinációs szám függvényében, ahol  $k^2$  a párosítatlan elektron kobalt  $3d$  pályán lokalizáltságát jellemzi. Azt kaptuk, hogy  $k^2$  értéke csökken az ötös koordináció kialakulásakor, de nem csökken tovább a hatos koordinációban.

b) A hiperfinom csatolási állandók elméleti értelmezése megköveteli az előjelek ismeretét. Ezért az előjelek rögzítésére bevezettük az "ésszerű mértékű pálya-redukció" kritériumát. Ennek értelmében azt az előjel kombinációt fogadjuk el helyesnek, amelyik 0,5 és 1,0 közé eső  $k^2$  pálya-redukciós faktorra vezet. Ezt az elvet alkalmazva azt kaptuk, hogy a párosítatlan elektron delokalizációja az ötös koordináció kialakulásakor megnövekszik.

c) Az axiálisan koordináló piridinek nitrogénjétől származó szuper-hiperfinom felhasadás alapján azt kaptuk, hogy a piridinekre jutó összes párosítatlan elektronsűrűség arányos a piridinek számával. A  $k^2$  változása alapján megfigyelt delokalizáció változással összehasonlítva ez úgy értelmezhető, hogy a második piridin koordinálásakor úgy növekszik meg a piridinekre jutó össz-elektronsűrűség, hogy közben a ko-

balton az elektronsűrűség nem változik. Ez egyrészt töltés kompenzációval, másrészt az ötös koordinációban a piridinnel szemköztes metanolmolekulán megjelenő elektronsűrűség fellépésével magyarázható.

Töltés kompenzáció fellépésére a hatos koordinációju komplex lefagyaszott oldatában az ESR jel szélesség változásából következtetünk: az axiális irányu delokalizáció növekedést az ekvatoriális delokalizáció csökkenése kíséri.

6. Amikor a  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplex egy piridin molekulával koordinálódik megnövekszik a hidrogénfelvételi sebesség. Ez a jelenség a párosítatlan elektronsűrűség axiális irányu megnövekedésével hozható összefüggésbe.

7. Meghatároztuk a Fermi konstans értékét a különböző  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  adduktumok számára. Azt kaptuk, hogy a Fermi konstans értéke növekszik a koordinációs szám növekedésével. A Fermi konstans növekedését a  $3d-4s$  keveredés mértékének csökkenésével magyaráztuk. A  $3d-4s$  keveredés mértékét pedig az oktaéderes ligandumtér tetragonális torzulásának nagyságával hoztuk összefüggésbe,

A  $g_{\text{iso}}$  érték csökkenése a koordinációs szám növekedésekor ugyancsak az oktaéderes szimmetria torzulásának mérséklődésével hozható összefüggésbe. Az ötös koordinációban azért nem csökken  $g_{\text{iso}}$  értéke a négyes

koordinációhoz képest, mert az ötös koordináció kialakulása együttjár a kobaltnak a dimetil-glioxim síkból való kilépésével.

Az axiális ligandumtér erőssége és a mágneses paraméterek közötti összefüggés tanulmányozása érdekében megvizsgáltuk a kobalt(II) izonitrilek, ftalocianinok, cianidok és porfirinek mágneses paramétereit. Az "ésszerű mértékű pálya-redukció" kritériumot használtuk a hf csatolási tenzor főértékek előjelének meghatározásához. Jó közelítésben reciprok összefüggést kaptunk  $g_{iso}-g_0$  és a 3d-4s keveredés mértéke között. A  $g_{iso}-g_0$  és a 3d-4s keveredés mértéke alapján jellemeztük az egyes komplexekben az axiális ligandumtér erősségét. Azt kaptuk, hogy a koordinációs szám növekedése az axiális ligandumtér erősségének növekedésével jár együtt, és hogy a ligandumtér erősségi sorrendje a CN > piridin > metanol sorrendben változik, egyezésben a Fajans-Tsuchida spektrokémiai sorral. Négyes koordinációban az axiális ligandumtér igen érzékenyen függ a molekulák kölcsönös helyzetétől. Ez magyarázza ftalocianinok és porfirinek esetén a mágneses paraméterek jelentős eltérését a különböző kristályos módosulatokban.

Az axiális ligandumtér erőssége alapján új azonosítást adtunk az elektron besugárással keltett centrumokra a  $K_3Co(CN)_6$  kristályban.

8. Automatikus szimulációs eljárást dolgoztunk ki erősen átfedő, változó szélességű vonalokból álló spektrumok kiértékelésére. Az eljárás meghatározza az egyes vonalak szélességét, a spektrum középpontját és a vonalak szeparációját. A vonal alakja lehet szimmetrikus és aszimmetrikus Gauss ill. Lorentz görbe.

9. Meghatároztuk a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  ESR spektrumában a kobalt multiplett vonalak szélességének változását a hőmérséklet függvényében, valamint a  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értékek hőmérsékletfüggését. Azt kaptuk, hogy  $g_{\text{iso}}$  és  $A_{\text{iso}}$  értéke jelentősen csökken a hőmérséklet csökkenésével. A megfigyelt tendenciát az axiális ligandumtér erősségének növekedésével magyaráztuk a hőmérséklet csökkenésekor. A  $\text{Co}(\text{DH})_2/\text{piridin}$  adduktumok esetén a mágneses paraméterek nem függenek a hőmérséklettől, amit az erősebb piridin koordinációval magyaráztunk.

10. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  metanolos oldatában a kobalt multiplett vonalainak szélességváltozását vizsgáltuk a

$$\sigma_M = \alpha + \beta M + \gamma M^2 + \delta M^3$$

formula alapján  $62^\circ\text{C}$  és  $-50^\circ\text{C}$  között. Az  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$  paraméterek értékét a legkisebb négyzetek módszerével határoztuk meg. A relaxációs paraméterek közül  $\alpha$  minimummal rendelkezik  $\eta/T$  függvényében,  $\beta$  és  $\gamma$  arányos  $\eta/T$ -vel,  $\delta$  értéke pedig elhanyagolható.

Az anizotróp mágneses paraméterek segítségével analizáltuk a relaxációs paraméterek  $\eta/T$  függését. Azt találtuk, hogy nagy hőmérsékleten a spin-rotációs relaxáció, kis hőmérsékleten az anizotróp relaxáció adja a domináns hozzájárulást a vonalak szélességéhez. A vibrációs relaxáció hatása csak kismértékben jelentkezik.

Az egyes vonalak alakja jó közelítésben Lorentz görbével írható le, ami arra mutat, hogy fel nem oldott szuper-hiperfinom felhasadás csak kismértékben járul hozzá a vonalak kiszélesítéséhez.

Meghatároztuk az orientáció-változási és rotáció-változási korrelációs időket, valamint a molekula hidrodinamikai sugarát. A kétféle relaxációs mechanizmus alapján nyert hidrodinamikai sugarak, valamint a molekula geometriai sugarának jó egyezése arra mutat, hogy a Debye elmélet feltételei jól teljesülnek a vizsgált rendszerben.

A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin adduktumok hiperfinom vonalai erősen átfednek, ezért a vonalszélesség hőmérsékletfüggését nem sikerült vizsgálni. A vonalalak vizsgálat szerint azt kaptuk, hogy a  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$  ESR spektrumának szingulett jele Gauss görbével szimulálható, ami a fel nem oldott szuper-hiperfinom szerkezet megjelenésével magyarázható.

A disszertáció tárgyát képező vizsgálatokat az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében végeztem el. Köszönetemet fejezem ki az Intézet igazgatóságának és kollektívájának, hogy támogatásukkal és segítségükkel lehetővé vált számomra a munka elvégzése. Külön köszönetet mondok Dr.Schay Géza akadémikusnak a disszertáció gondos áttanulmányozásáért és értékes megjegyzéseierért, Dr.Tüdős Ferencnek, az MTA levelező tagjának, akinek irányításával fejeztem be a disszertációval kapcsolatos kutatásokat és akinek értékes megjegyzései segítettek a disszertáció megírásában és a tézisek összeállításában, valamint dr.Radics Lajosnak és Neszmélyi Andrásnak, akiknek vezetése alatt kezdtem hozzá a disszertációs vizsgálatokhoz.

Köszönetet mondok továbbá dr.Simándi Lászlónak és Záhonyiné,Budó Évának, akikkel tudományos együttműködés keretében foglalkoztam a  $\text{Co}(\text{DH})_2$ /piridin rendszer vizsgálatával. A szükséges minták elkészítésével és a problémák megvitatásával komoly segítséget nyújtottak. Köszönetet mondok Galambos Györgynek, aki rendelkezésre bocsátotta az anizotróp ESR spektrumok szimulálására írt programját és Keresztury Gábornak, aki segítséget nyújtott az automatikus szimulációs program megírásában. Köszönetet mondok dr.Ruff Ferencnek a közeli IR felvételek elkészítéséért és Tibay Tamásnak az ESR felvételek során nyújtott sokoldalú segítségéért.

Irodalom

1. E.Zavoisky: J.Phys.USSR 9, 211, 245 (1945).
2. E.Zavoisky: J.Phys.USSR 10, 197 (1946).
3. D.J.E.Ingram: Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butterworths, London, 1955.
4. D.J.E.Ingram: Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworths, London, 1958.
5. G.Pake: Paramagnetic Resonance, Benjamin, N.Y., 1962.
6. S.A.Al'tshuler and B.M.Kozyrev: Electron Paramagnetic Resonance, Academic, N.Y., 1964.
7. T.L.Squires: An Introduction to Electron Spin Resonance, N.Y., 1964.
8. J.S.Griffith: Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press, London and N.Y., 1961.
9. C.P.Poole, Jr.: Electron Spin Resonance, Interscience Publisher, 1967.
10. A.Abragam and B.Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford Univ.Press, 1969.
11. W.Low: Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Phys. Suppl. 2, (1962).
12. P.Hedvig and G.Zentai: Microwave Study of Chemical Structures and Reactions, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969.
13. Burger, K.: Modern Koordinációs Kémiai Vizsgáló Módszerek, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
14. C.J.Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory, McGraw Hill Book Co. Inc., 1962.
15. B.A.Goodman and J.B.Raynor: Adv.Inorg.Chem. and Radiochem., 13, 135 (1970).
16. M.Gerloch and J.R.Miller: Progr.Inorg.Chem. 10, 1 (1968).

17. J.S.Griffith: Disc.Faraday Soc. 26, 81 (1959).
18. G.N.Schrauzer: Accounts Chem.Res. 1, 97 (1968).
19. G.Costa: Pure Appl.Chem. 30, 335 (1972).
20. A.Bigotto, G.Costa, G.Mestroni, G.Pellizer, A. Puxeddu, E.Reisenhofer, L.Stefani and G.Tauzher: Inorg.Chim.Acta Rev. 4, 41 (1970).
21. G.N.Schrauzer and Lian-Pin Lee: J.Amer.Chem.Soc. 90, 6541 (1968).
22. Simándi L., Záhonyiné-Budó É.: Közlés alatt.
23. M.Born and R.Oppenheimer: Ann.Physik. 84, 457 (1927).
24. E.Wigner: Gruppentheorie, Vieweg-Verlag, Brunswick, 1931.
25. H.M..L.Pryce: Proc.Phys.Soc., A63, 25 (1950).
26. A.Abragam and H.M.L.Pryce: Proc.Roy.Soc. A205, 135 (1951).
27. B.Bleaney: Phil.Mag. 42, 441 (1951).
28. A.Rockenbauer and P.Simon: J.Magnetic Res. Közlés alatt.
29. J.A.Weil and J.H.Anderson: J.Chem.Phys. 28, 864 (1958).
30. J.E.Geusic and L.C.Brown: Phys.Rev. 112, 64 (1958).
31. D.S.Schonland: Proc.Phys.Soc. (London), 73, 788 (1959).
32. A.Lund and T.Vänngård: J.Chem.Phys. 42, 2979 (1965).
33. D.E.Billig and B.J.Hathaway: J.Chem.Phys. 50, 2258 (1969).
34. W.G.Waller and M.T.Rogers: J.Magn.Res. 9, 92 (1973).
35. R.H.Sands: Phys.Rev. 99, 1222 (1955).
36. F.K.Kneubühl: J.Chem.Phys. 33, 1074 (1960).
37. J.W.Searl, R.C.Smith and S.J.Wyard: Proc.Phys.Soc. 74, 491 (1959); 78, 1174 (1961).
38. R.Lefebvre: J.Chem.Phys. 33, 1826 (1960); 34, 2035 (1961); 35, 762 (1961).



39. T. Vänngård, R. Aasa: Paramagnetic Resonance, 2, 509 (1963).
40. T.S. Johnston and H.G. Hecht: J. Mol. Spectry. 17, 98 (1965).
41. Galambos György: Műszaki doktori disszertáció, 1972.
42. E.U. Condon and G.H. Shortley: The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, London and N.Y., 1953.
43. G. Racah: Phys. Rev. 62, 438 (1942).
44. G. Racah: Phys. Rev. 63, 367 (1943).
45. C.E. Moore: Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Standards Circ. Vol. 1. 1949, Vol. 2. 1952, Vol. 3. 1958.
46. L.M. Engelhardt and M. Green: J. Chem. Soc. Dalton tr. 1972, 724.
47. C. Busetto, F. Cariati, A. Fusi, M. Gulotti, F. Morazzoni, A. Pasini, R. Ugo and V. Valenti. Közlés alatt.
48. H.A. Kramers: Proc. Amsterdam Acad. Sci. 33, 959 (1930).
49. K.W.H. Stevens: Proc. Phys. Soc. (London), A65, 209 (1952).
50. T.M. Dunn: Trans. Faraday Soc. 57, 1441 (1961).
51. A. Abragam and M.H.L. Pryce: Proc. Roy. Soc. (London), A206, 173 (1951).
52. A.J. Freeman and R.E. Watson: Phys. Rev. 123, 2027 (1961).
53. B.R. McGarvey: J. Phys. Chem. 71, 51 (1967).
54. E. Clementi: J. Chem. Phys. 41, 295 (1964).
55. A.J. Freeman and R.E. Watson: Magnetism, Academic Press, N.Y. 1965.
56. E. Clementi: J. Chem. Phys. 41, (Part 2. Suppl.) 1964.
57. J.H. Van Vleck: Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, N.Y., 1932.
58. A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon, Oxford, 1961.

59. S.Chandrasekhar: Rev.Mod.Phys. 15, 1 (1943).
60. M.C.Wang and G.E.Uhlenbeck: Rev.Mod.Phys. 17, 323 (1945).
61. R.Wilson and D.Kivelson: J.Chem.Phys. 44, 154 (1966).
62. N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound: Phys. Rev. 73, 679 (1948).
63. R.Wilson and D.Kivelson: J.Chem.Phys. 44, 4440 (1966); 44, 4445 (1966).
64. P.Atkins and D.Kivelson: J.Chem.Phys. 44, 169 (1966).
65. P.S.Hubbard: Phys.Rev. 131, 1155 (1963).
66. R.F.Curl: J.Chem.Phys. 37, 779 (1962).
67. R.F.Curl, J.L.Kinsey, J.G.Baker, J.L.Bird, G.R.Bird, R.F.Heidelberg, T.M.Sugden, D.R.Jenkins and C.N. Kenney: Phys.Rev. 121, 1119 (1961).
68. B.N.Figgis and R.S.Nyholm: J.Chem.Soc. 1954, 12.
69. J.E.Bennett and D.J.E.Ingram: Nature 175, 130 (1955).
70. D.J.E.Ingram and J.E.Bennett: Discuss.Faraday Soc. 19, 140 (1955).
71. J.F.Gibson, D.J.E.Ingram and D.Schonland: Discuss Faraday Soc. 26, 72 (1959).
72. J.M.Assour: J.Amer.Chem.Soc. 87, 4701 (1965).
73. J.M.Assour and W.K.Kahn: J.Amer.Chem.Soc. 87, 207 (1965).
74. J.M.Assour: J.Chem.Phys. 43, 2477 (1965).
75. J.J.Alexander and H.B.Gray: J.Amer.Chem.Soc. 89, 3356 (1967).
76. J.Danon, R.P.A.Muniz, A.O.Caride and I.J.Wolfson: J.Mol.Struct. 1, 127 (1967).
77. J.P.Maher: Chem.Comm. 1967, 632.
78. J.P.Maher: J.Chem.Soc.A. 1968, 2918.
79. M.E.Kimball, D.W.Pratt and W.C.Kaska: Inorg.Chem. 7, 2006 (1968).

80. N.Kataoka and H.Kon: J.Amer.Chem.Soc. 90, 2978 (1968).
81. C.J.Hipp and W.A.Baker, Jr.: J.Amer.Chem.Soc. 92, 792 (1970).
82. B.M.Hoffman, D.L.Diemente and F.Basolo: J.Amer.Chem.Soc. 92, 61 (1970).
83. R.B.Bentley, F.E.Mabbs, W.R.Smail, M.Gerloch and J.Lewis, J.Chem.Soc.A. 1970, 3003.
84. H.B.Gray, R.Williams, I.Bernal and E.Billig: J.Amer.Chem.Soc. 84, 3596 (1962).
85. A.Davison, N.Edelstein, R.H.Holm and A.H.Maki: J.Amer.Chem.Soc. 85, 2029, 3049 (1963).
86. A.H.Maki, N.Edelstein, A.Davison and R.H.Holm: J.Amer.Chem.Soc. 86, 4580 (1964).
87. J.A.McCleverty, N.M.Atherton, J.Locke, E.J.Wharton and C.J.Winscom: J.Amer.Chem.Soc. 89, 6082 (1967).
88. W.D.Horrocks, G.R.Van Hecke and D.D.Hall: Inorg.Chem. 6, 694 (1967).
89. R.E.Dessy, F.E.Stary, R.B.King and M.Waldrop: J.Amer.Chem.Soc. 88, 471 (1966).
90. R.E.Dessy, R.Kormann, C.Smith and R.Haytor: J.Amer.Chem.Soc. 90, 2001 (1968).
91. A.L.Crumbliss, F.Basolo: J.Amer.Chem.Soc. 92, 55 (1970).
92. F.J.C.Rossotti and H.Rossotti: The Determination of Stability Constants, McGraw-Hill, 1961.
93. Beck M.: Komplex egyensulyok kémiája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965.
94. C.R.Rao: Advanced Statistical Methods in Biometric Research, John Wiley, N.Y. 1952.
95. H.Stone: J.Opt.Soc.Amer. 52, 998 (1962).
96. J.Pitha and R.N.Jones: Can.J.Chem. 44, 3031 (1966).

97. J.Meiron: J.Opt.Soc.Amer. 55, 1105 (1965).
98. Z.Luz and S.Meiboom: J.Chem.Phys. 40, 1058, 1066 (1964).
99. F.A.Walker, R.L.Carlin and P.H.Rieger: J.Chem. Phys. 45, 4181 (1966).
100. K.E.Falk, E.Ivanova, B.Roos and T.Vänngård: Inorg. Chem. 9, 556 (1970).
101. K.Fajans: Naturwissenschaften, 11, 165 (1923).
102. R.Tsuchida: Bull.Chem.Soc. Japan, 13, 388, 436 (1938).
103. A.Bigotto, G.Costa, V.Galasso and G.Alti: Spectrochim. Acta. 26A, 1939 (1970).
104. K.Nakamoto and P.J.McCarthy: Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, John Wiley and Sons, Inc., 1968.
105. A.Spernol and K.Wirtz: Z.Naturforsch. 8A, 522 (1953).

1. táblázat.

Egyensúlyi állandók és termodinamikai konstansok a  
Co(DH)<sub>2</sub>-piridin rendszerben.

t °C	K <sub>1</sub> dm <sup>3</sup> mól <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> dm <sup>3</sup> mól <sup>-1</sup>	K <sub>dim</sub> dm <sup>3</sup> mól <sup>-1</sup>
41	131 ± 20	0,58 ± 0,08	
24	175 ± 15	0,83 ± 0,08	
0	300 ± 30	1,52 ± 0,15	
-30	853 ± 100	3,00 ± 0,3	23,3 ± 4
-50	1610 ± 200	7,34 ± 0,8	77,0 ± 10
ΔH° kcal mól <sup>-1</sup>	-3,9 ± 0,2	-3,9 ± 0,2	-6,4 ± 1,0
ΔS° cal mól <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-2,8 ± 0,6	-13,5 ± 0,8	-20,2 ± 2,0

2. táblázat.

Kísérletileg mért mágneses paraméterek a  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -piridin rendszerben. Az izotróp paraméterek  $-50^\circ\text{C}$ , az anizotróp paraméterek  $-196^\circ\text{C}$  hőmérsékleten meghatározott adatok.

Komplex	$g_{\text{H}}$	$g_{\text{iso}}$	$^{59}\text{Co}$	$^{59}\text{Co}$	$^{14}\text{N}$
			$A_{\text{H}}$	$A_{\text{iso}}$	$A_{\text{H}}$
			$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ egységekben		
$\text{Co}(\text{DH})_2$ I	2,0106	2,182	102,0	50,1	
$\text{Co}(\text{DH})_2$ II			108,8		
$\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$	2,0137	2,194	86,5	38,9	15,5
$\text{Co}(\text{DH}_2)_2\text{py}_2$	2,0161	2,142	78,0		15,8
mérési hiba	0,0005	0,005	0,5	1,5	0,5

3. táblázat.

A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -piridin rendszerben megfigyelt elektron abszorpciós sávok. Valamennyi adat szobahőmérsékletre vonatkozik.

Komplex	közeli IR	látható	egység
$\text{Co}(\text{DH})_2$	10 800	21 200	$\text{cm}^{-1}$
$\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$	8 600 11 200	22 200	$\text{cm}^{-1}$
$\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$	13 500	21 100	$\text{cm}^{-1}$

4. táblázat.

Molekulapálya paraméterek a  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -piridin rendszerben. A kiértékelés során használt paraméterek:  $\lambda = -515 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P = 0,022 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{4s} = -0,122 \text{ cm}^{-1}$ ,  $K_{\text{free ion}} = 0,0085 \text{ cm}^{-1}$ .

Komplex	$k^2$	$k'^2$	$\alpha''^2$	$\alpha'^2$	$\eta^2$
$\text{Co}(\text{DH})_2$ I	0,978	0,856		0,072	0,0638
$\text{Co}(\text{DH})_2$ II		0,802			0,0676
$\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}$	0,876	0,786	0,1		0,0520
$\text{Co}(\text{DH})_2\text{py}_2$	0,874	(0,786)	0,2	0,047	0,0431



## 5. táblázat.

Nitrogénnel koordinált kis spinszámú kobalt(II) komplexek mágneses paramétereit

Komplex	Oldó- szer	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{iso}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{iso}$	K	$k^2$	$\eta$	
					$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$						
A	Co(DH) <sub>2</sub> py <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	2,205	2,0161	2,142	78,0	-14,1	16,6	14,3	0,786	0,208
B	Co(DH) <sub>2</sub> py	CH <sub>3</sub> OH	2,284	2,0137	2,194	86,5	15,1	38,9	3,3	0,786	0,228
C	Co(DH) <sub>2</sub> I	CH <sub>3</sub> OH	2,270	2,0106	2,180	102,0	22,2	48,8	-9,6	0,802	0,252
D	Co(DH) <sub>2</sub> II	CH <sub>3</sub> OH				108,8	18,8			0,856	0,260
E	CoPc	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,546	2,029	2,374	85,0	96,0	92,3	-12,5	0,712	0,245
F	CoPc	$\alpha$ -ZnPc	2,422	2,007	2,284	116,0	66,0	82,7	-21,2	0,860	0,278
G	CoPc	$\beta$ -ZnPc	2,900	1,910	2,572	160,0	265,0	230,0	-98,0	0,712	0,362
H	CoTPP I	H <sub>2</sub> TPP	2,505	2,034	2,348	115,0	92,0	99,7	-26,0	0,834	0,282
I	CoTPP II	H <sub>2</sub> TPP	3,322	1,798	2,814	197,0	395,0	329,0	-135,0	0,820	0,410

Rövidítések: Pc: ftalocianin, TPP: tetrafenil-porfirin

## 6. táblázat.

CN-csoportokkal koordinált kis spinszámú kobalt(II) komplexek mágneses paraméterei

Komplex	Oldószer	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$g_{iso}$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_{iso}$	K	$k^2$	$\eta$
					$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$					
1 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	2,095	2,006	2,065	50,6	-68,4	-28,7	42,3	0,763	0,136
2 $\text{Co}(\text{CNCH}_3)_4\text{Cl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,090	2,005	2,062	61,4	-73,0	-28,2	41,1	0,837	0,157
3 $\text{Co}(\text{CNCH}_3)_6^{2+}$	$\text{CNCH}_3$	2,092	2,025	2,066	61,4	-73,2	-28,3	42,4	0,838	0,157
4 $\text{Co}(\text{CNC}_2\text{H}_5)_6^{2+}$	$\text{CNC}_2\text{H}_5$	2,089	-	2,067	-	-70,2	-23,1	37,4	0,849	0,169
5 $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_6^{2+}$	$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$	2,0946	-	2,063	58,4	-65,8	-24,4	37,8	0,791	0,158
6 $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6^{2+}$	$\text{CNC}_6\text{H}_5$	2,083	-	2,059	-	-72,0	-26,9	39,4	0,802	0,154
7 $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_5^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	2,0865	2,000	2,0796	68,1	-68,2	-22,8	35,2	0,841	0,172
8 $\text{Co}(\text{CNCH}_3)_5^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,1227	2,000	2,0981	72,0	-58,5	-15,0	32,7	0,862	0,182
9 $\text{Co}(\text{CNC}_2\text{H}_5)_5^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,1275	2,0064	2,093	75,0	-49,9	-8,3	26,8	0,840	0,191
10 $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_5^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,116	2,0061	2,090	73,0	-53,3	-11,2	27,9	0,831	0,187
11 $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_5^{2+}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2,118	2,004	2,081	80,5	-49,4	-6,1	23,1	0,852	0,202
12 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	2,156	2,006	2,115	81,8	-28,8	8,1	14,5	0,804	0,220
13 $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	2,174	2,004	2,117	83,3	-25,4	10,8	14,4	0,820	0,213

7. táblázat.

A mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexekben.

t (°C)	$\epsilon_{\text{iso}} - \epsilon_0$	$A_{\text{iso}}$	K
		$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	
62	0,2066	65,4	-20,0
45	0,2042	61,3	-16,4
37	0,1997	59,7	-15,8
18	0,1913	58,3	-16,1
2	0,1887	54,4	-12,9
-20	0,1877	51,3	-10,0
-42	0,1824	50,6	-10,5
-50	0,1800	50,1	-9,6
mérési hiba	0,0025	1,0	1,5

## 8. táblázat.

Co(DH)<sub>2</sub> hiperfinom szerkezetének vonalszélessége metanolos oldatban.

hf vonalak szélessége (Gauss)	h ő m é r s é k l e t (°C)							
	62	45	37	18	2	-20	-42	-50
$\sigma_{7/2}$	76,4	60,5	50,2	42,3	33,3	26,1	29,7	32,4
$\sigma_{5/2}$	79,4	61,4	51,5	44,3	35,6	29,9	34,8	40,0
$\sigma_{3/2}$	79,9	62,5	53,6	47,1	39,3	35,5	41,5	46,8
$\sigma_{1/2}$	81,5	65,0	55,1	50,9	43,6	42,1	48,2	53,4
$\sigma_{-1/2}$	82,6	67,5	57,9	54,4	48,9	48,9	56,5	62,0
$\sigma_{-3/2}$	86,1	71,6	60,1	60,0	54,6	57,5	66,6	76,9
$\sigma_{-5/2}$	90,5	76,5	64,0	64,1	60,5	67,8	97,2	150,3
$\sigma_{-7/2}$	96,7	77,9	68,5	68,9	66,5	85,6	134,0	275,5
szim	1,31	1,49	4,36	3,16	2,14	3,1	3,53	2,60
zaj	1,35	1,39	4,10	3,55	1,38	2,85	3,76	2,10

9. táblázat.

Kísérletileg meghatározott relaxációs paraméterek  
metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  számára.

t (°C)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	RMS
	$10^7 \text{ rad s}^{-1}$				
62	159,2	-3,06	0,745	-0,211	0,537
45	129,1	-6,41	0,472	0,124	1,095
37	109,3	-4,37	0,462	-0,059	0,376
18	101,8	-8,08	0,455	0,060	0,499
2	89,2	-9,98	0,555	0,060	0,125
-20	87,1	-14,22	1,160	-	0,435
-42	100,5	-15,72	1,470	-	0,155
-50	110,1	-17,70	3,70	-	0,486

10. táblázat.

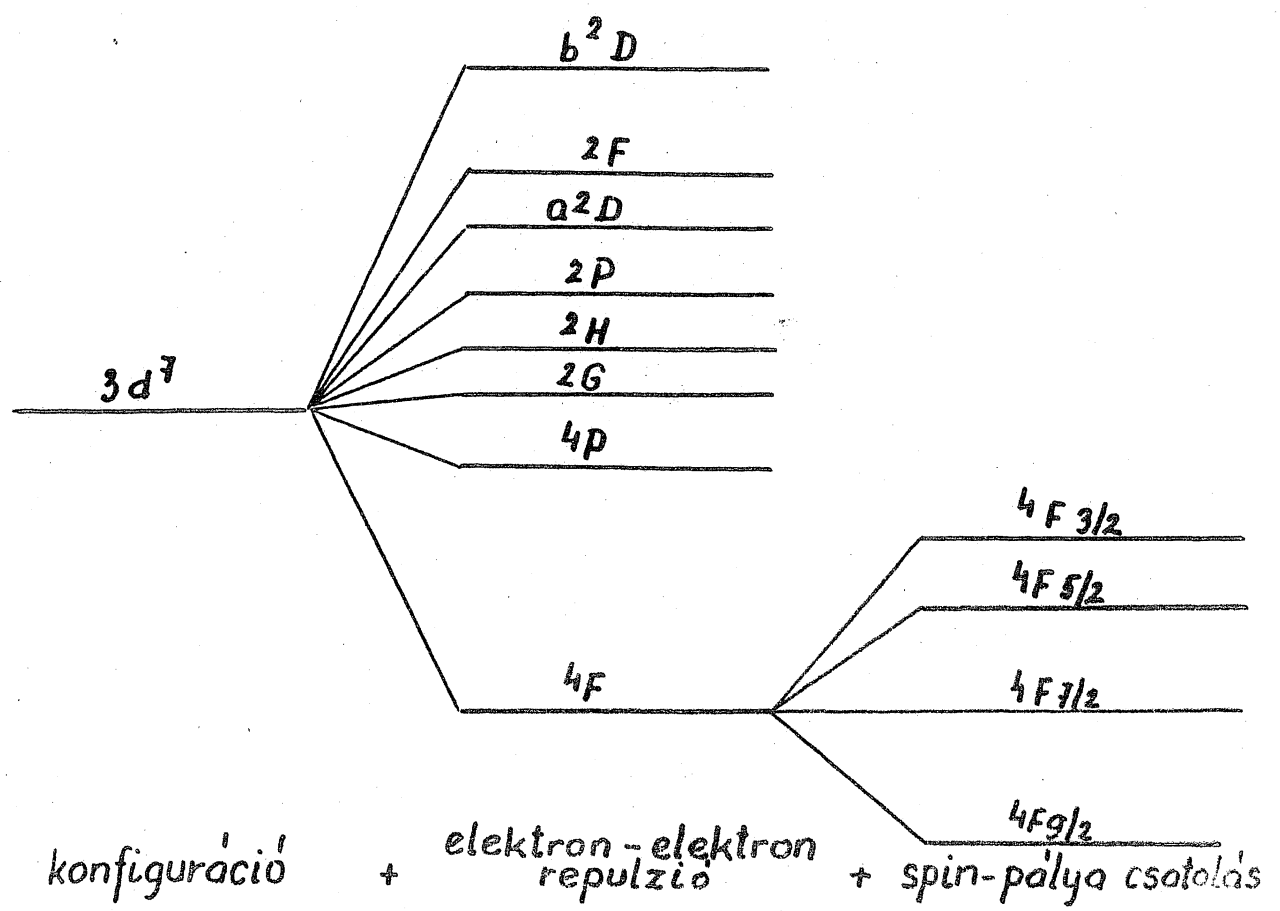
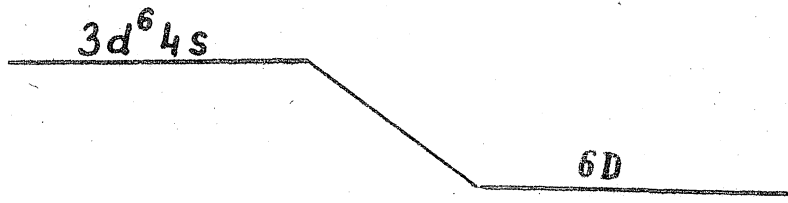
A relaxációs formulákban szereplő mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése  $\text{Co}(\text{DH})_2$  metanolos oldatában.

$t(^{\circ}\text{C})$	p	b	g
	$10^7 \text{ rad s}^{-1}$		
62	-775,0	85,8	0,0208
45	-765,0	87,0	0,0195
37	-748,0	89,5	0,0190
18	-720,0	93,6	0,0186
2	-711,0	95,0	0,0164
-20	-708,0	95,4	0,0164
-42	-686,0	97,8	0,0163
-50	-676,0	99,0	0,0161

11. táblázat.

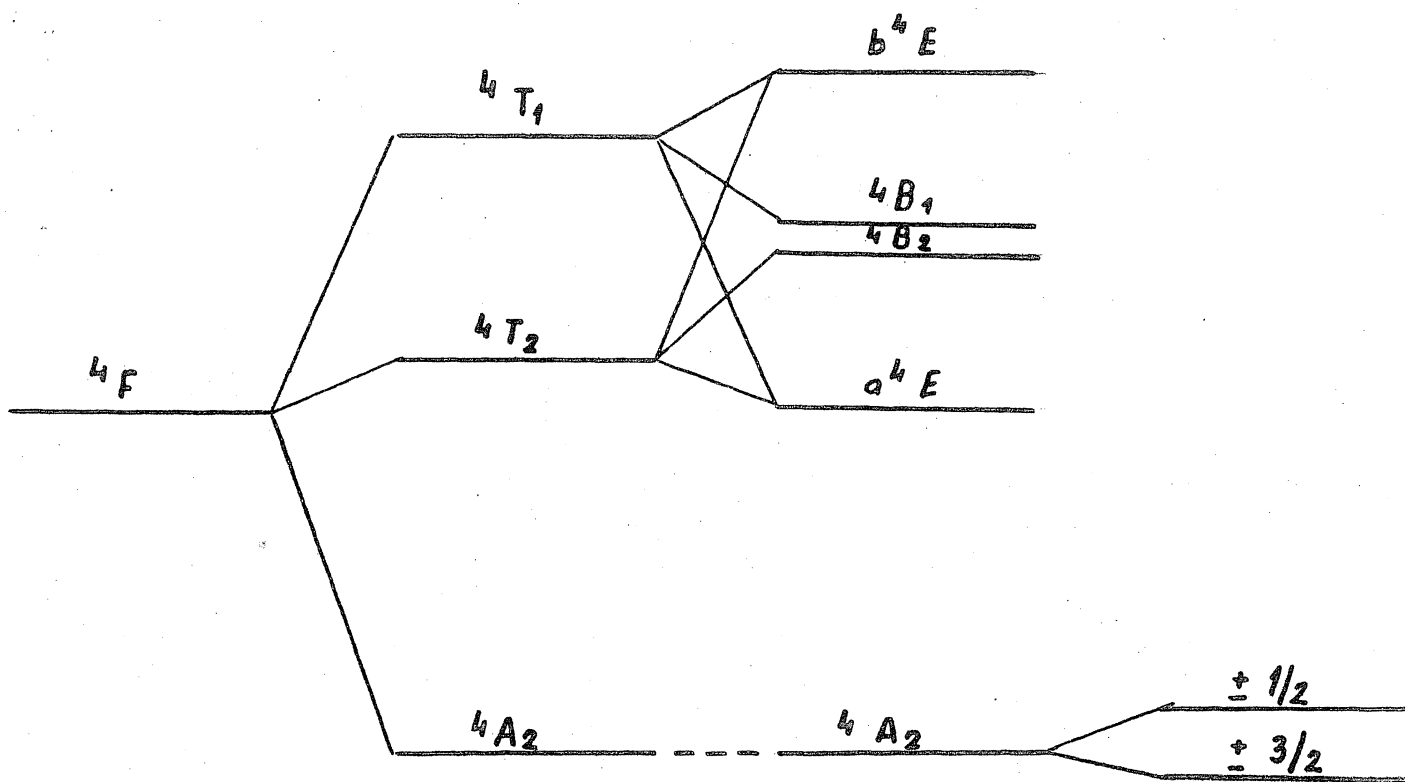
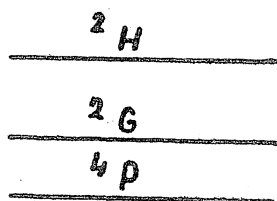
Relaxációs paraméterek és korrelációs idők metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  számára. Az anizotróp relaxációs paramétereket  $3,6 \text{ \AA}$ , a spin-rács relaxációs időt  $3,5 \text{ \AA}$  hidrodinamikai sugár mellett számítottuk.

t (°C)	$\alpha'$	$\alpha''$	$T_{2, \text{sr}}^{-1}$ $10^7 \text{ rad s}^{-1}$	$\beta$	$\gamma$	$\eta/T$ ( $\text{P K}^{-1}$ )	$\tau_R$ ( $10^{-10} \text{ s}$ )	$\tau_w$ ( $10^{-14} \text{ s}$ )
62	14,5	144,7	153,0	-4,46	0,235	1,04	0,1476	9,75
45	17,1	112,0	116,0	-5,30	0,288	1,35	0,1917	7,90
37	18,3	91,0	98,4	-5,85	0,332	1,52	0,2213	7,22
18	21,4	80,4	65,5	-7,11	0,449	2,08	0,2955	5,60
2	26,6	62,6	46,0	-9,09	0,601	2,88	0,409	4,28
-20	39,0	48,1	28,2	-13,5	0,930	4,67	0,654	2,88
-42	64,2	36,3	15,1	-23,0	1,703	8,23	1,17	1,79
-50	83,1	27,0	11,0	-30,4	2,31	11,0	1,56	1,39



1. ábra. A szabad  $Co^{2+}$  ion energiaszintjei





centrális tér

+

$O_h$

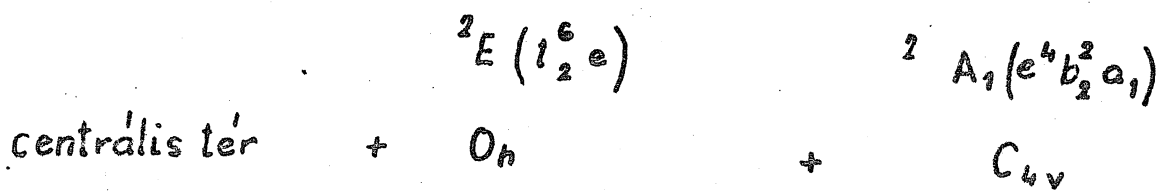
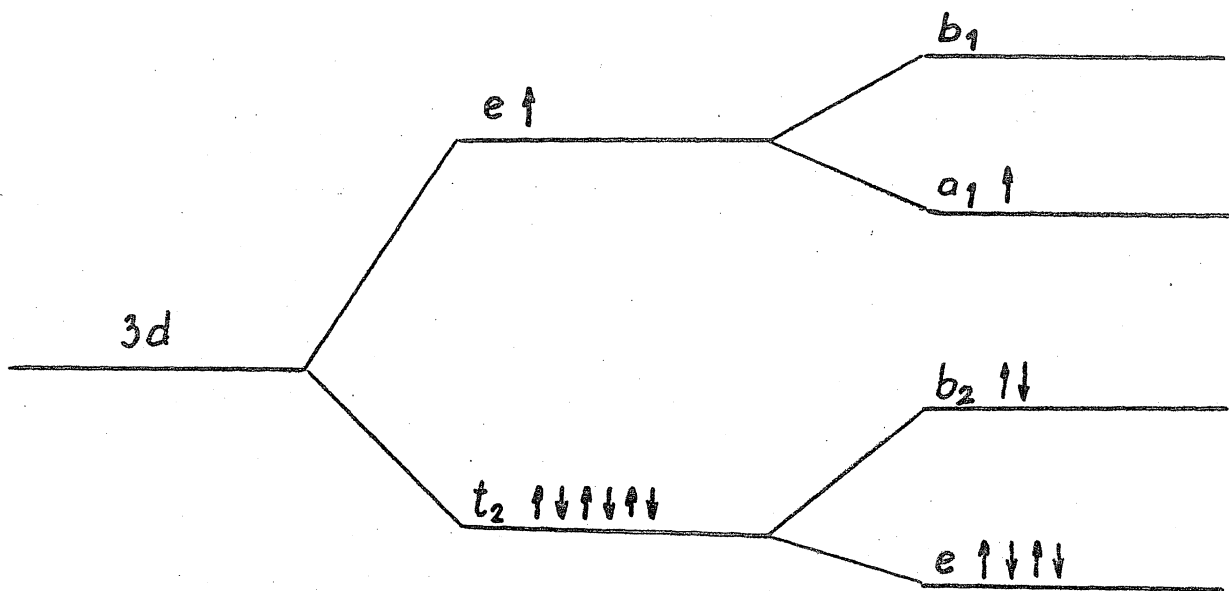
+

$C_{4v}$

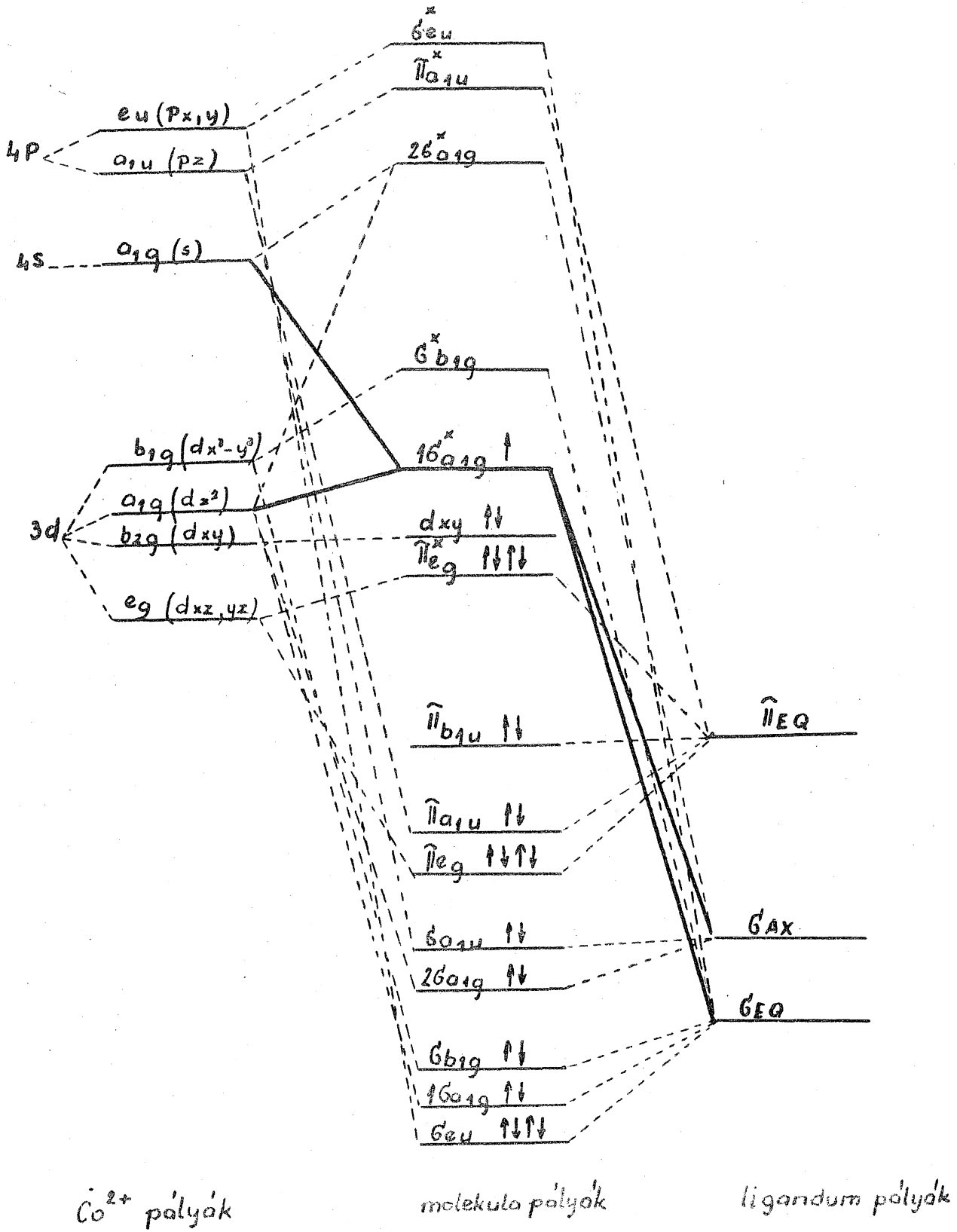
+

spin-pálya  
csatolás

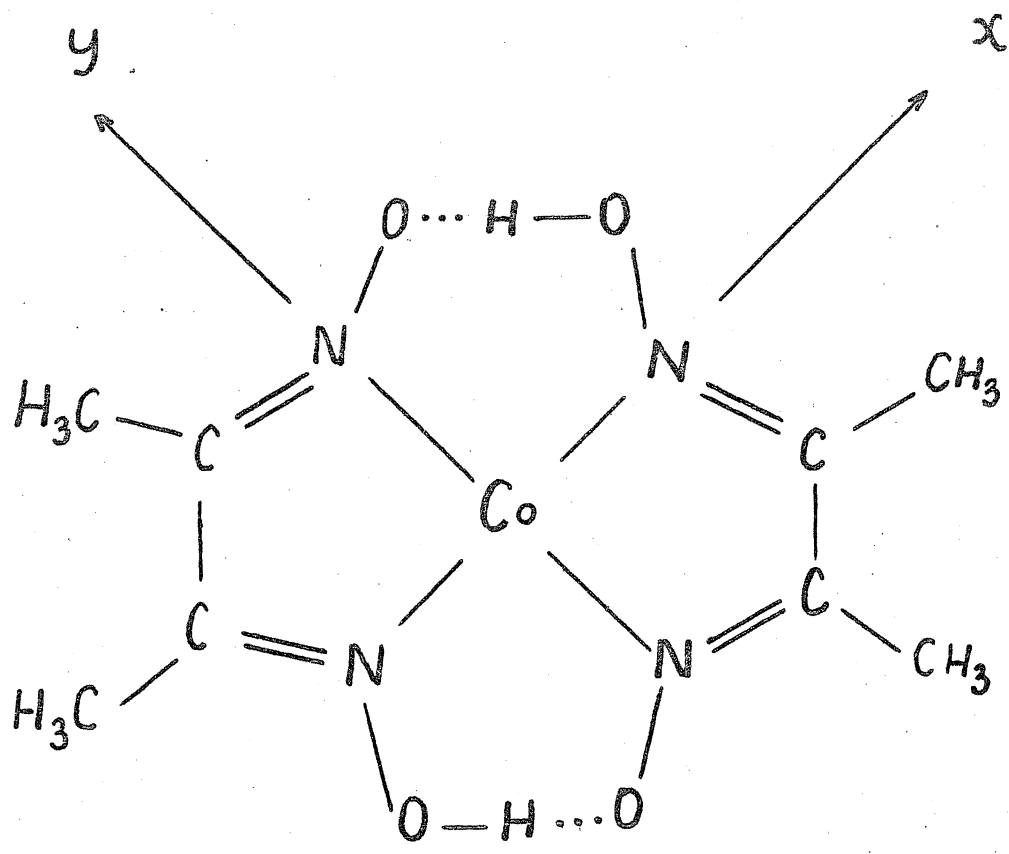
2. ábra. A  $Co^{2+}$  ion energiaszintjei közepes erősségű kristálytérben.



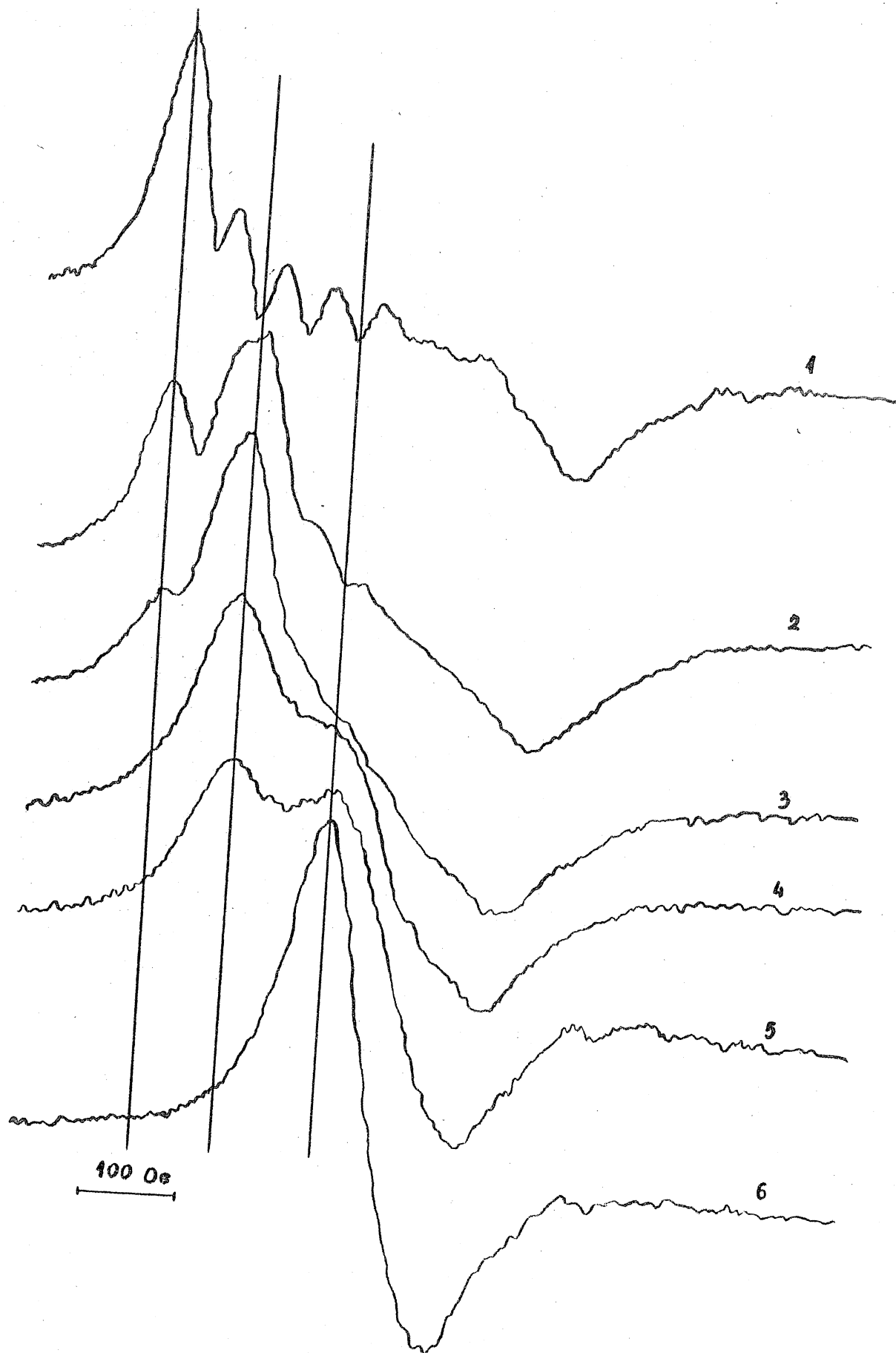
3.ábra. A Co<sup>2+</sup> elektronkonfigurációja erős kristálytérben.



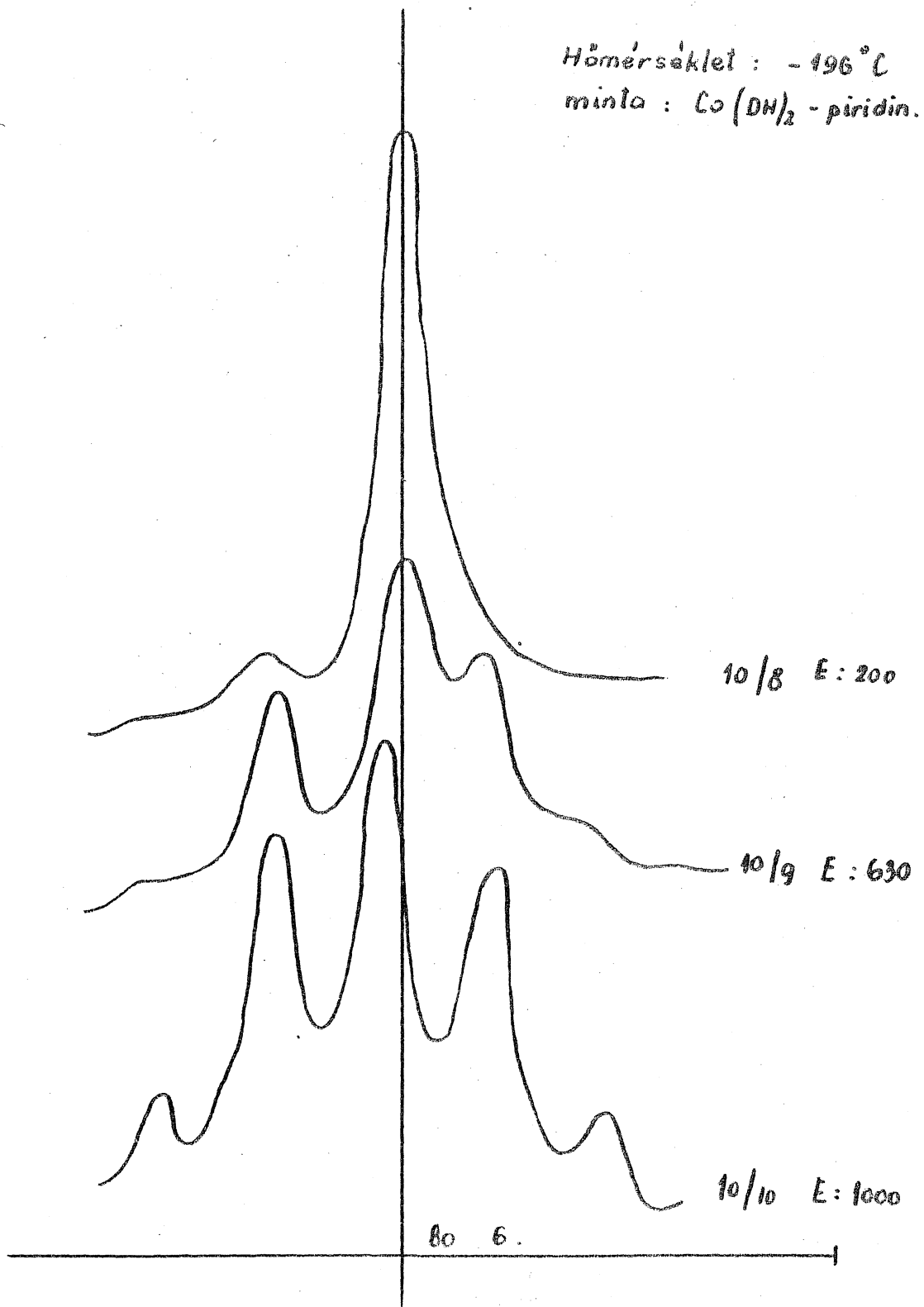
3a.ábra. A kobalt (II) komplex molekulapályái tetragonális szimmetriájú ligandum térben.



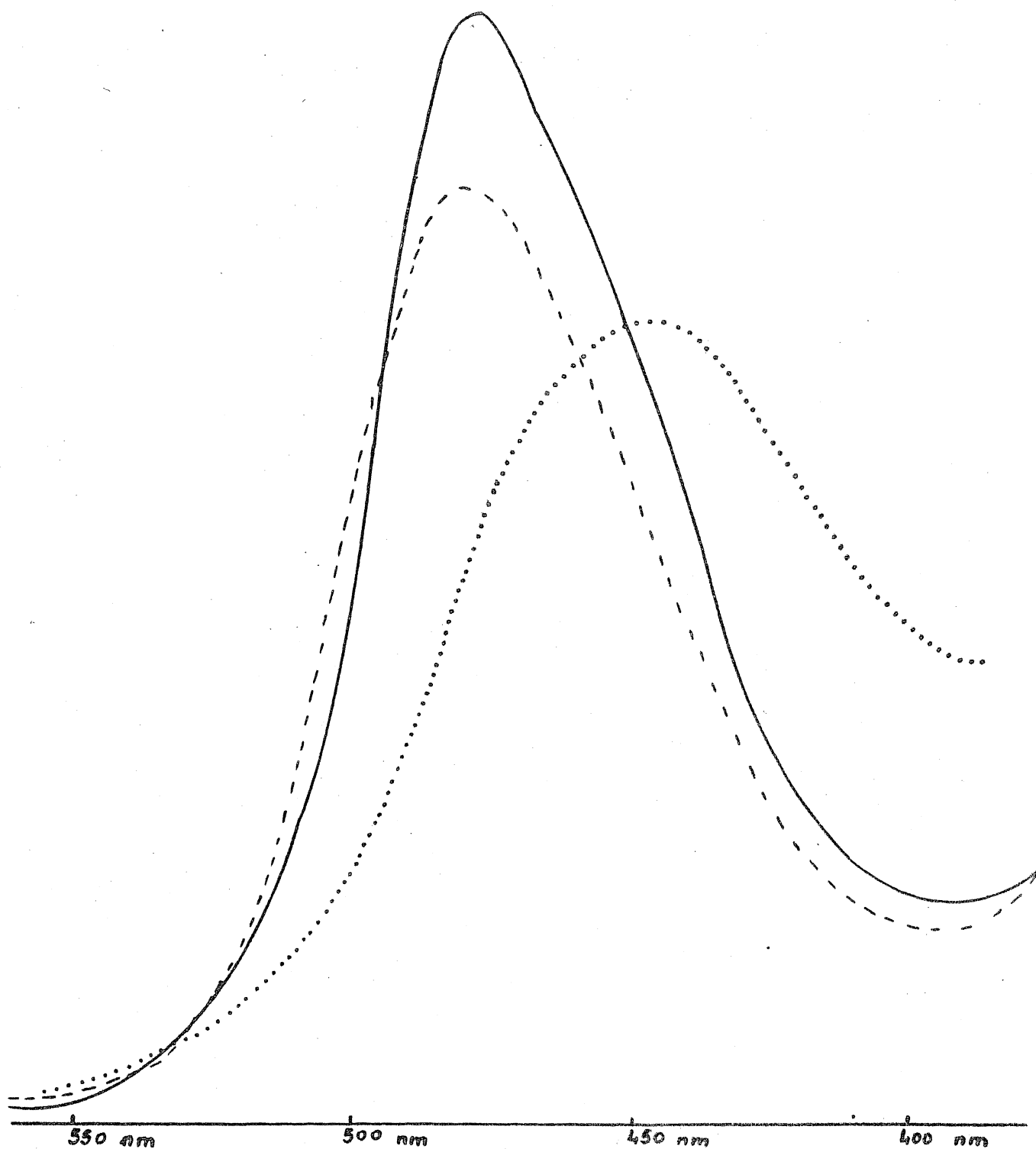
4. ábra. Bis(dimetil-glioximáto)-kobalt(II)



5. ábra.  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -piridin rendszer ESR-spektruma szobahőmérsékleten a piridin koncentráció függvényében.  
 $[\text{Co}]/[\text{T}] = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , összes piridin koncentráció: 1= nulla,  
 2= $1,4 \cdot 10^{-2}$ , 3= $4 \cdot 10^{-2}$ , 4=0,2, 5=0,29, 6= $2,32 \text{ mol dm}^{-3}$



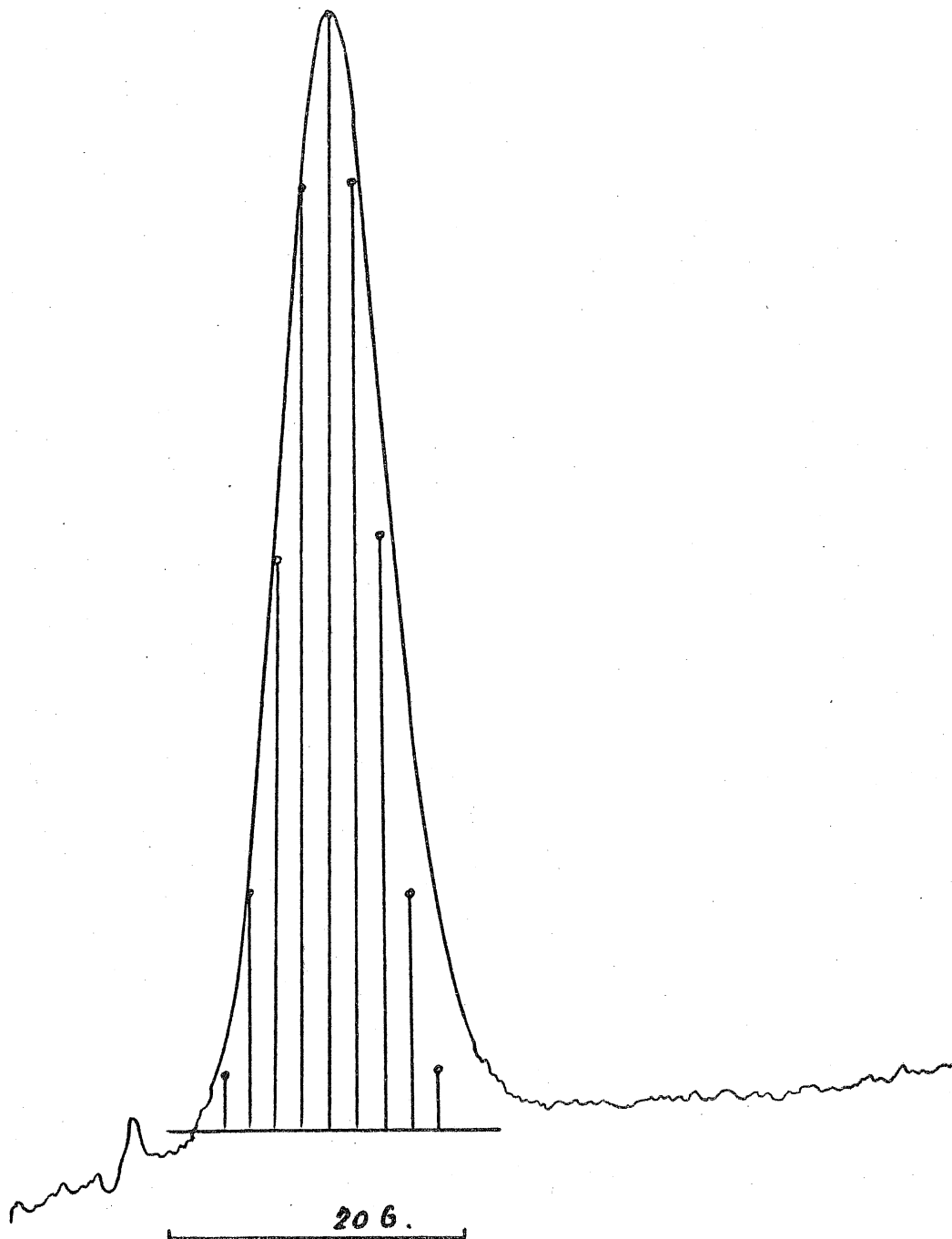
6. ábra. A negyedik parallel hiperfinom szerkezeti vonal változása a piridin koncentráció függvényében. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$  koncentráció rendre  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ , a piridin koncentráció felülről lefelé haladva 8, 9 és  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Az E érték az elektronokus erősítés nagyságát mutatja.



7. ábra. A  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -piridán rendszer elektron abszorpciós spektrumából számított alapspektrumok (látható tartomány).

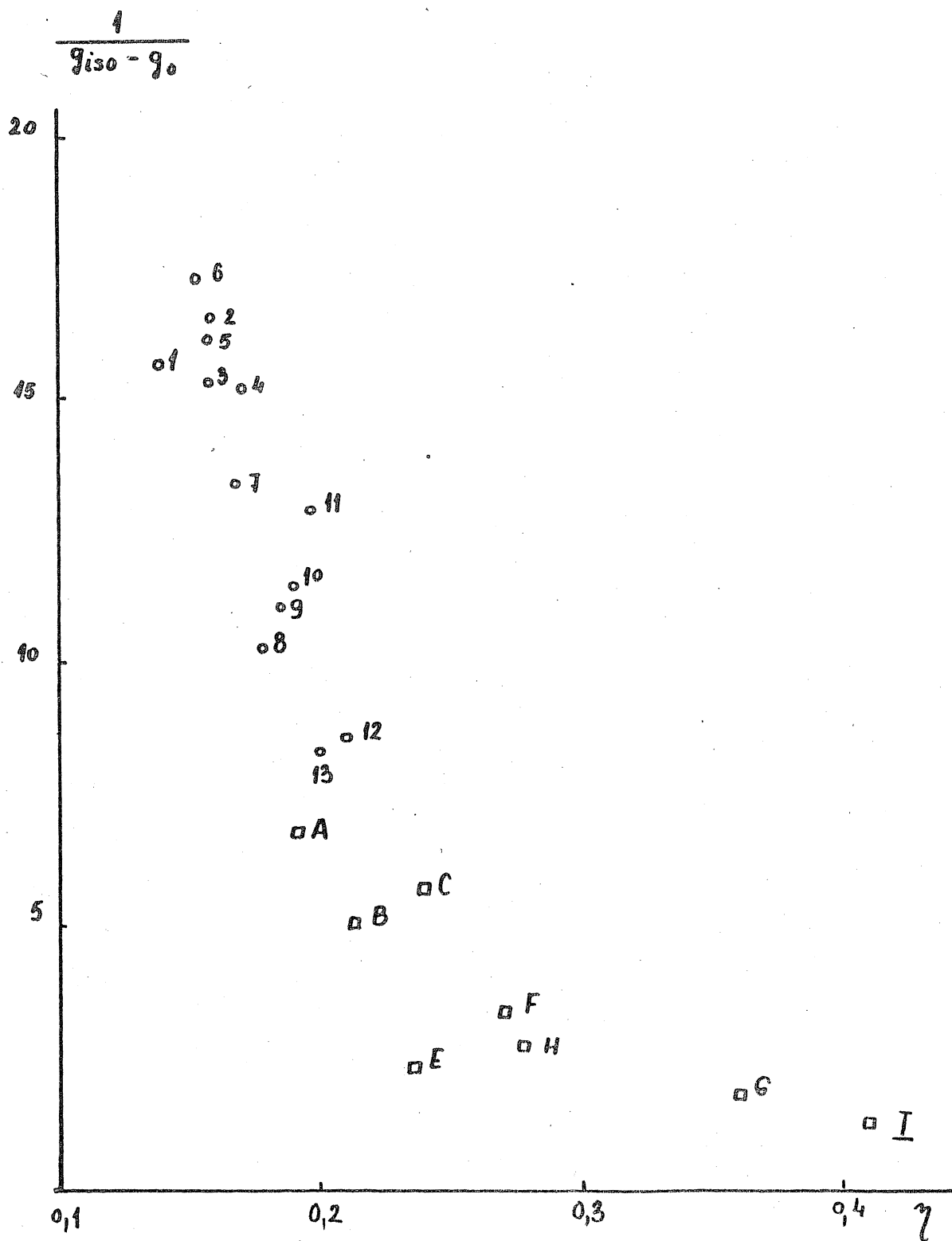
—  $\text{Co}(\text{DH})_2$ ; .....  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{PY}$ ; - - -  $\text{Co}(\text{DH})_2\text{PY}_2$ .

hőmérséklet:  $-196^{\circ}\text{C}$   
minta:  $\text{Co}(\text{DH})_2 - \text{CH}_3\text{OH}$

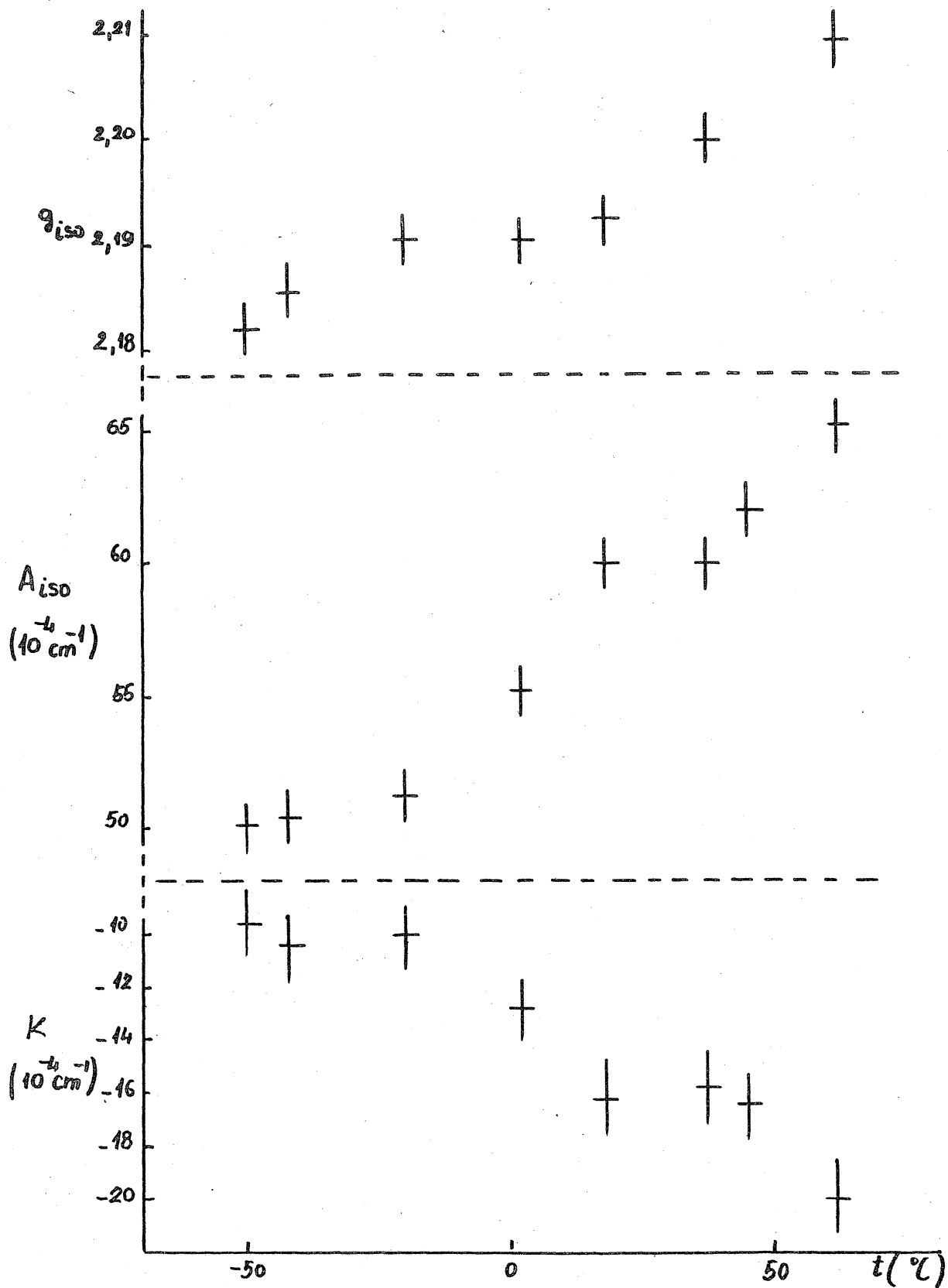


8.ábra. A negyedik parallel hiperfinom szerkezeti vonal fel nem oldott szuper hf. felhasadása.

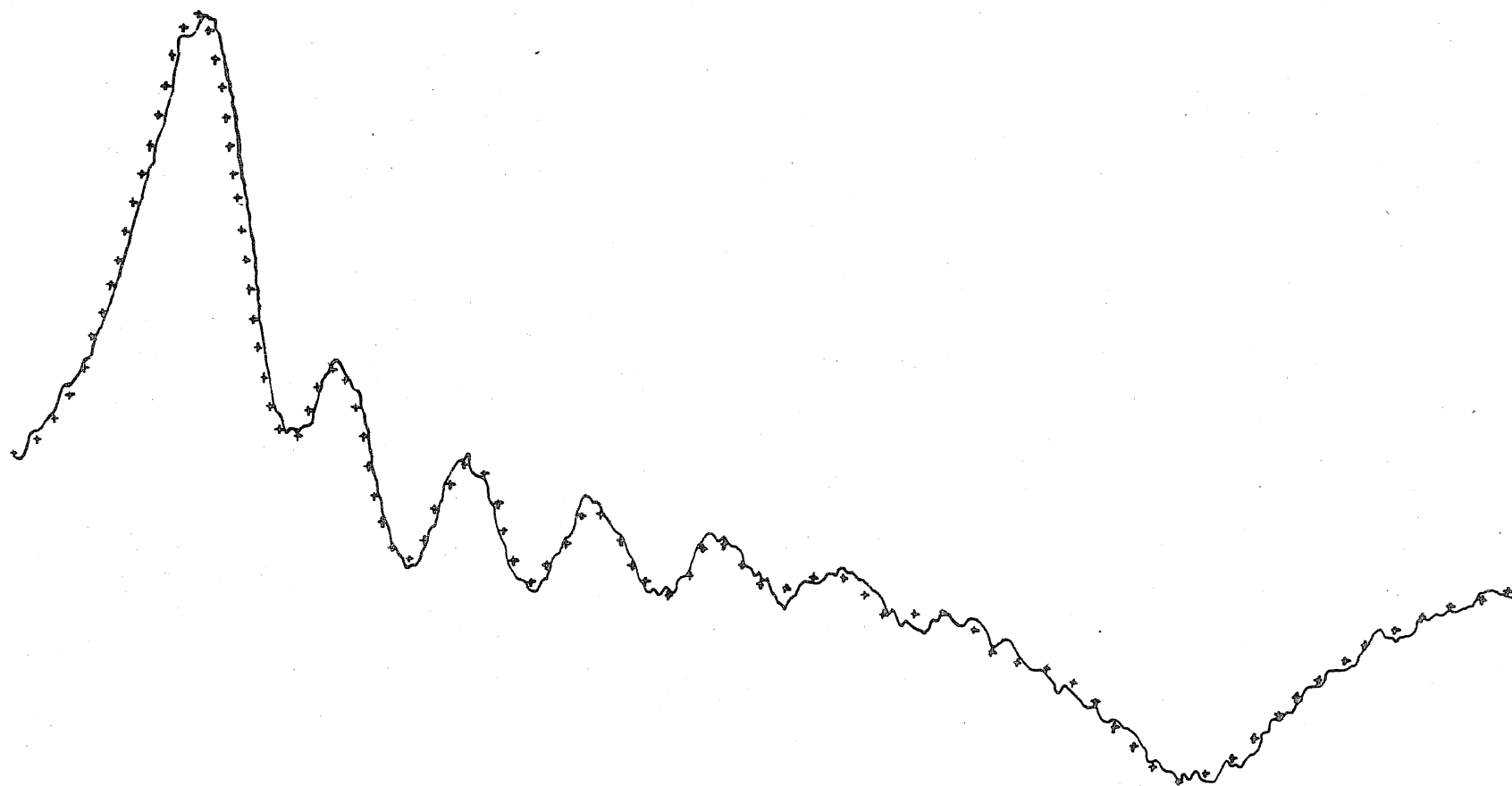




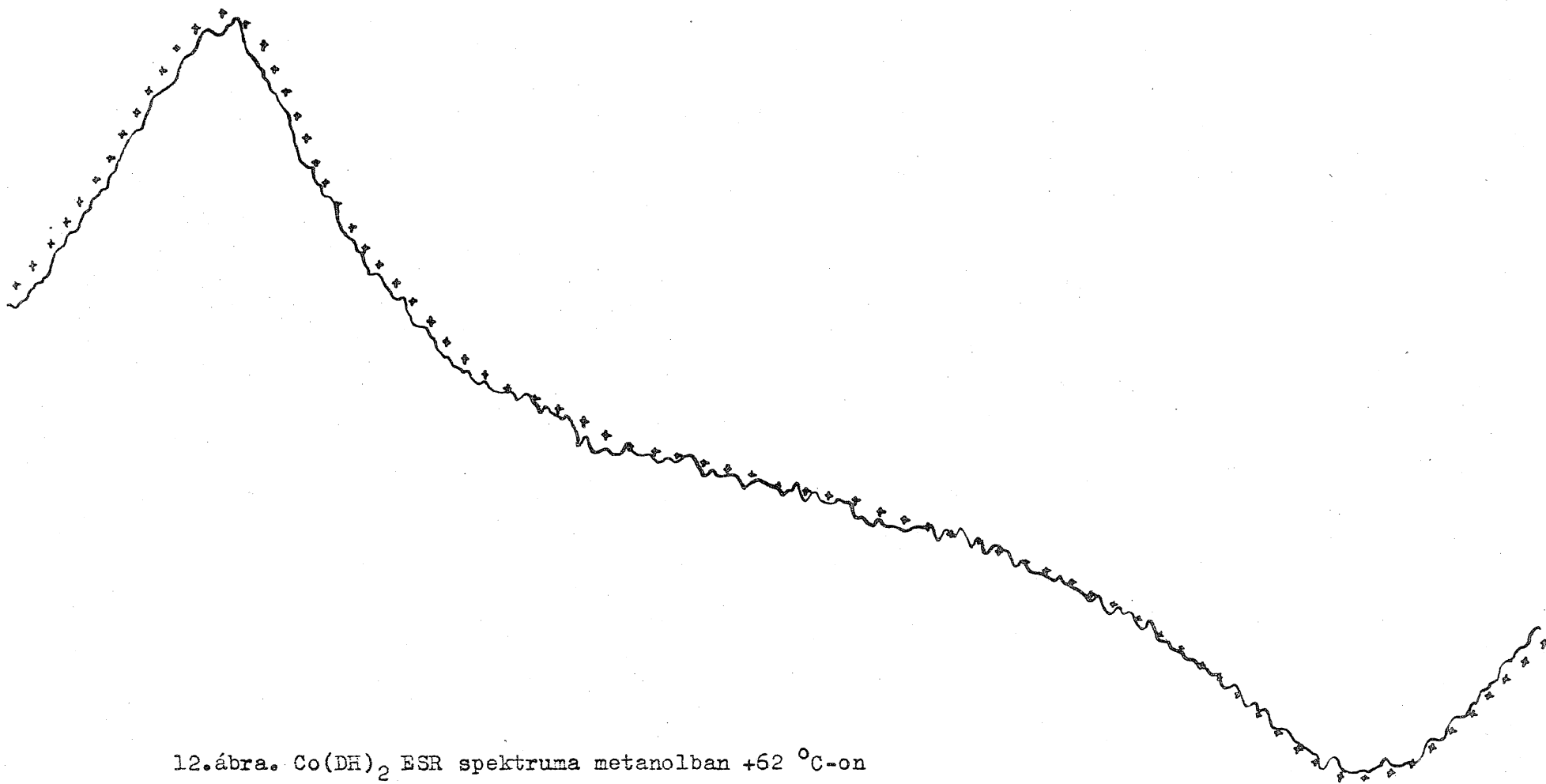
9.ábra. A  $g_{iso}$  és a  $3d-4s$  keveredés mértéke tetragonális szimmetriájú kis spinszámú kobalt (II) komplexekben. A komplexek jelölése az 5. és 6. táblázatban látható.



10. ábra. Izotrop mágneses paraméterek hőmérsékletfüggése metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexben.



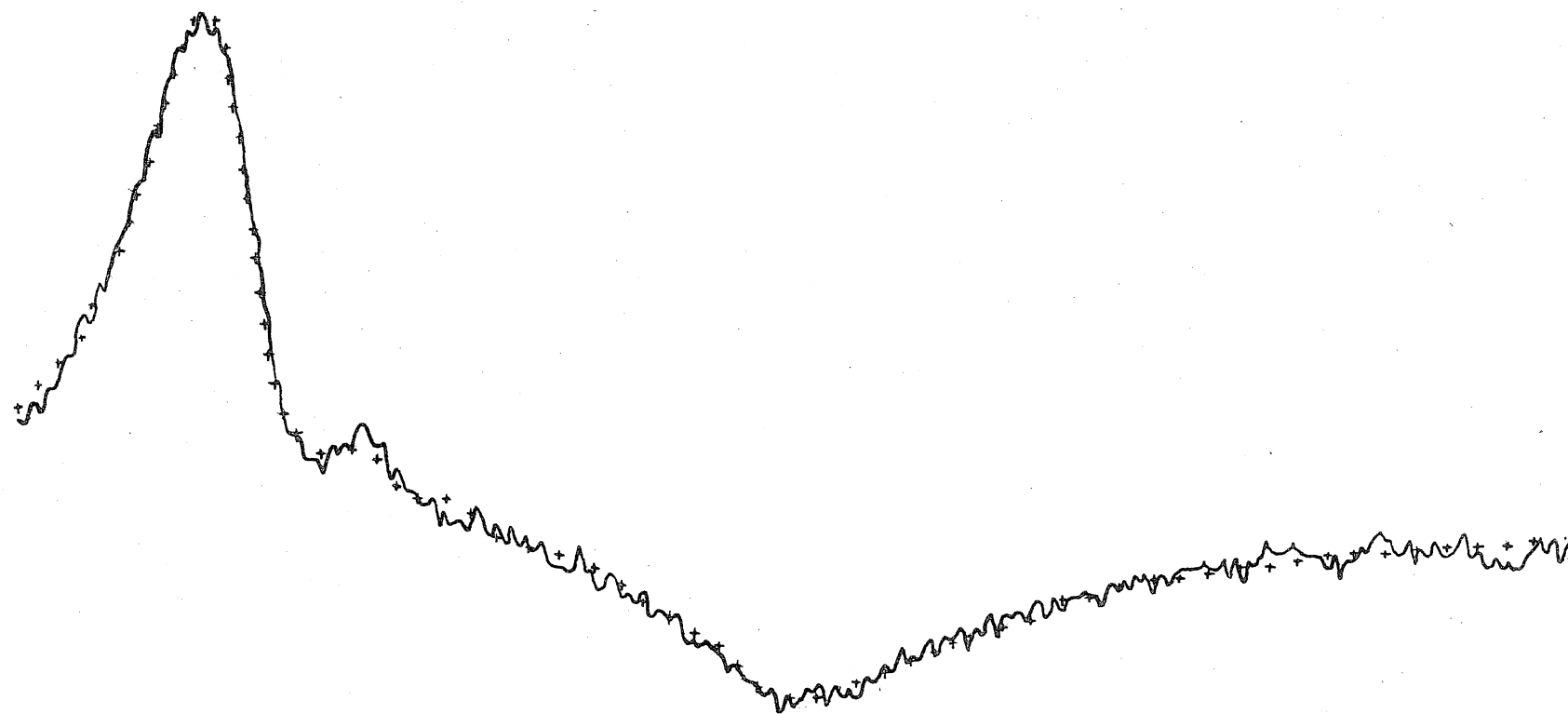
11. ábra.  $\text{Co}(\text{DH})_2$  ESR spektruma metanolban szobahőmérsékleten  
— kísérleti spektrum  
+ + + szimulált spektrum (aszimmetrikus Lorentz)



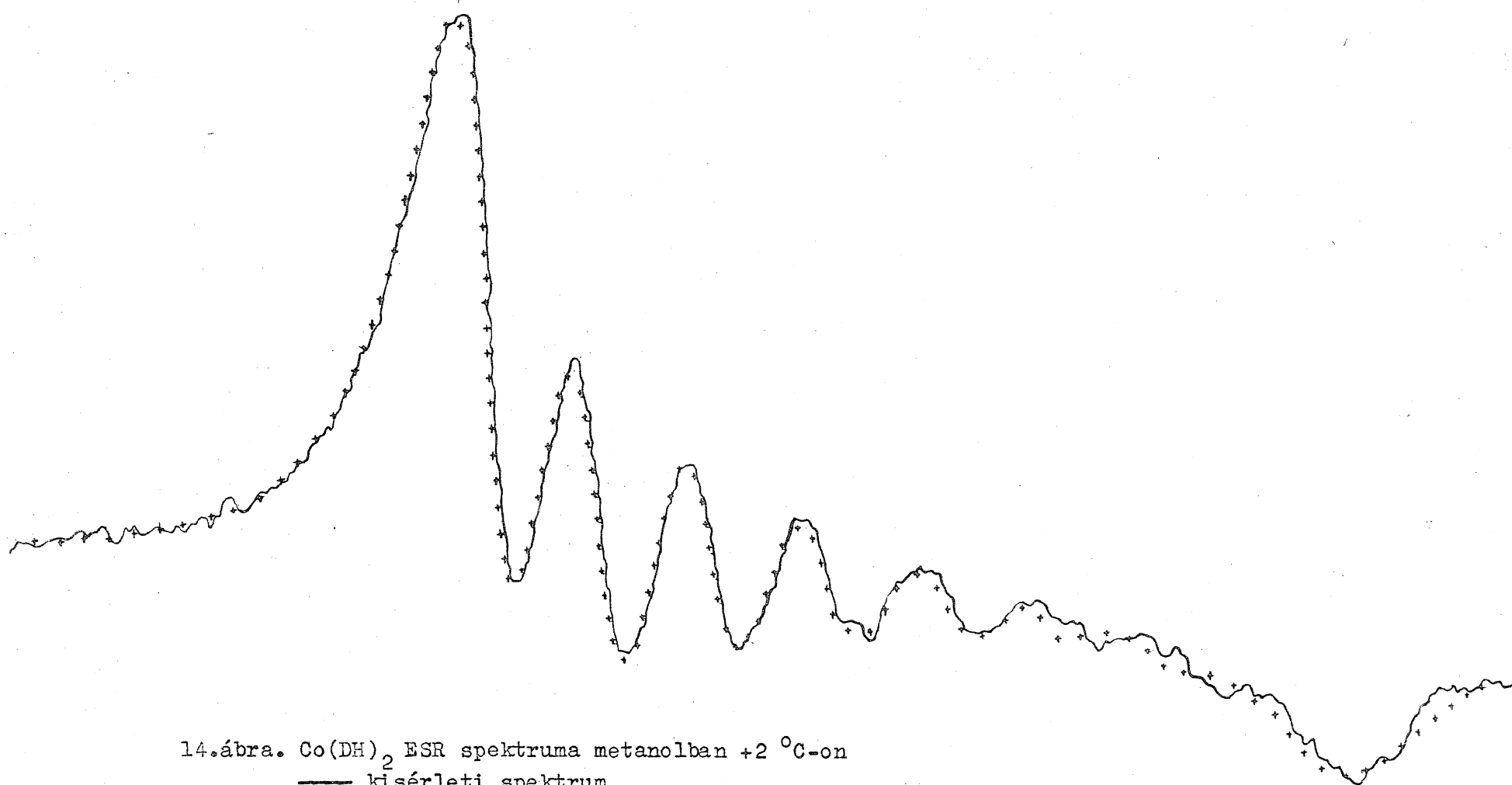
12.ábra.  $\text{Co(DH)}_2$  ESR spektruma metanolban  $+62^\circ\text{C}$ -on

— kísérleti spektrum

+ + + szimulált spektrum (aszimmetrikus Lorentz).



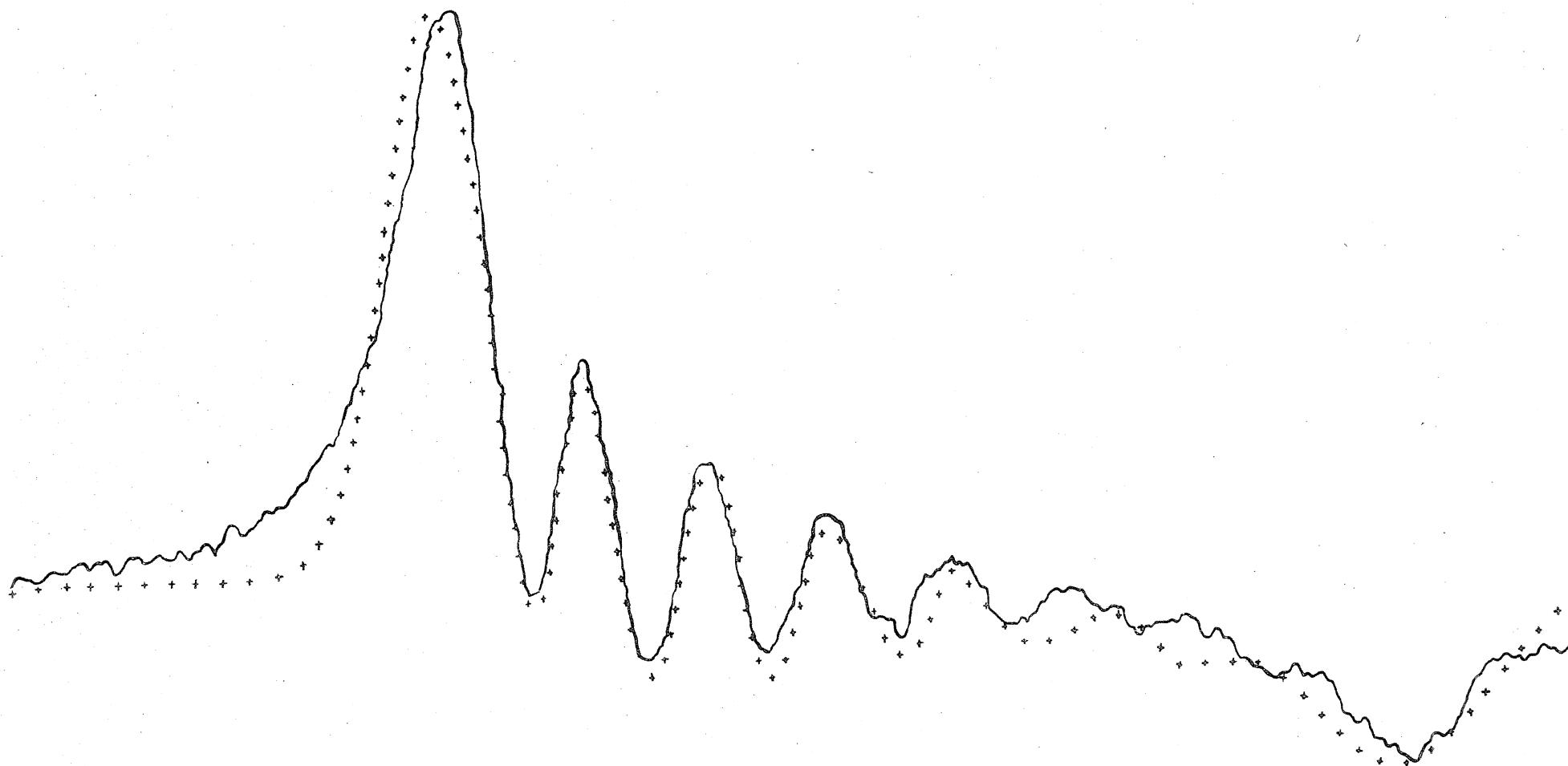
13.ábra.  $\text{Co}(\text{DH})_2$  ESR spektruma  $-60^\circ\text{C}$ -on metanolban.  
— kísérleti görbe  
+ + + szimulált görbe (aszimmetrikus Lorentz)



14.ábra.  $\text{Co}(\text{DH})_2$  ESR spektruma metanolban  $+2\text{ }^\circ\text{C}$ -on

— kísérleti spektrum

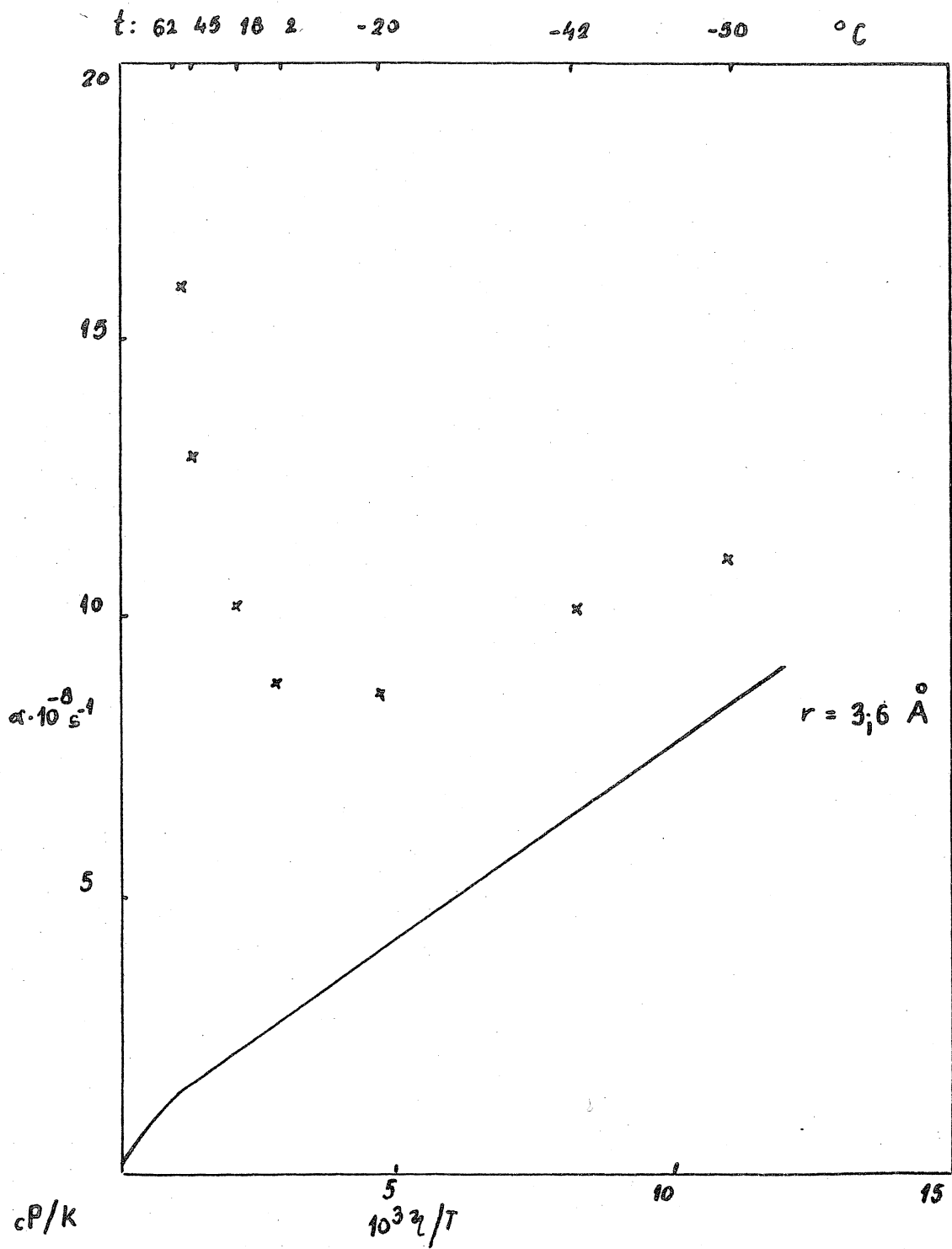
+ + + szimulált spektrum (aszimmetrikus Lorentz görbe)



15.ábra.  $\text{Co(DH)}_2$  ESR spektruma metanolban  $+2^\circ\text{C}$ -on

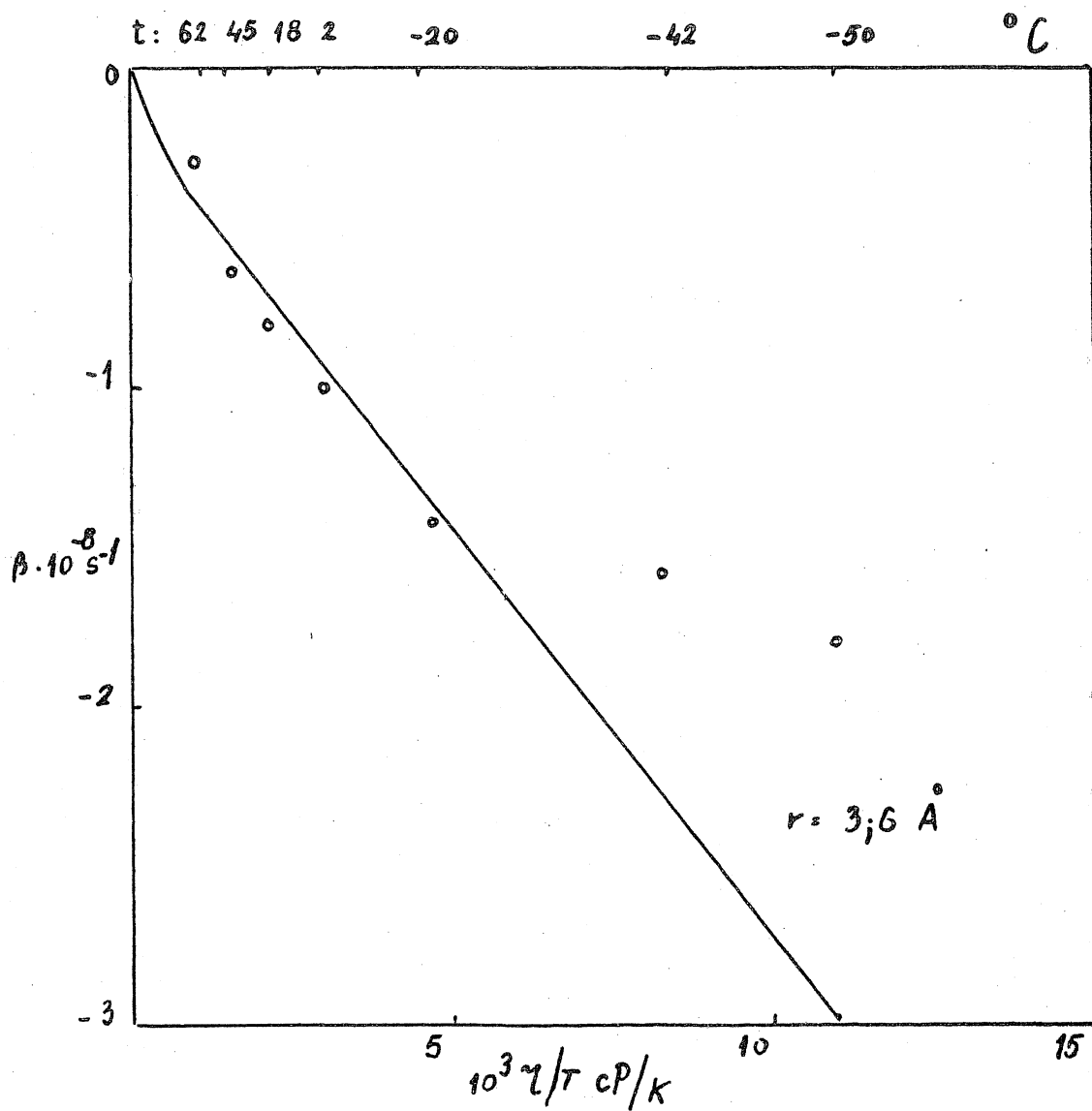
— kísérleti spektrum

+ + + szimulált spektrum (aszimmetrikus Gauss görbe)

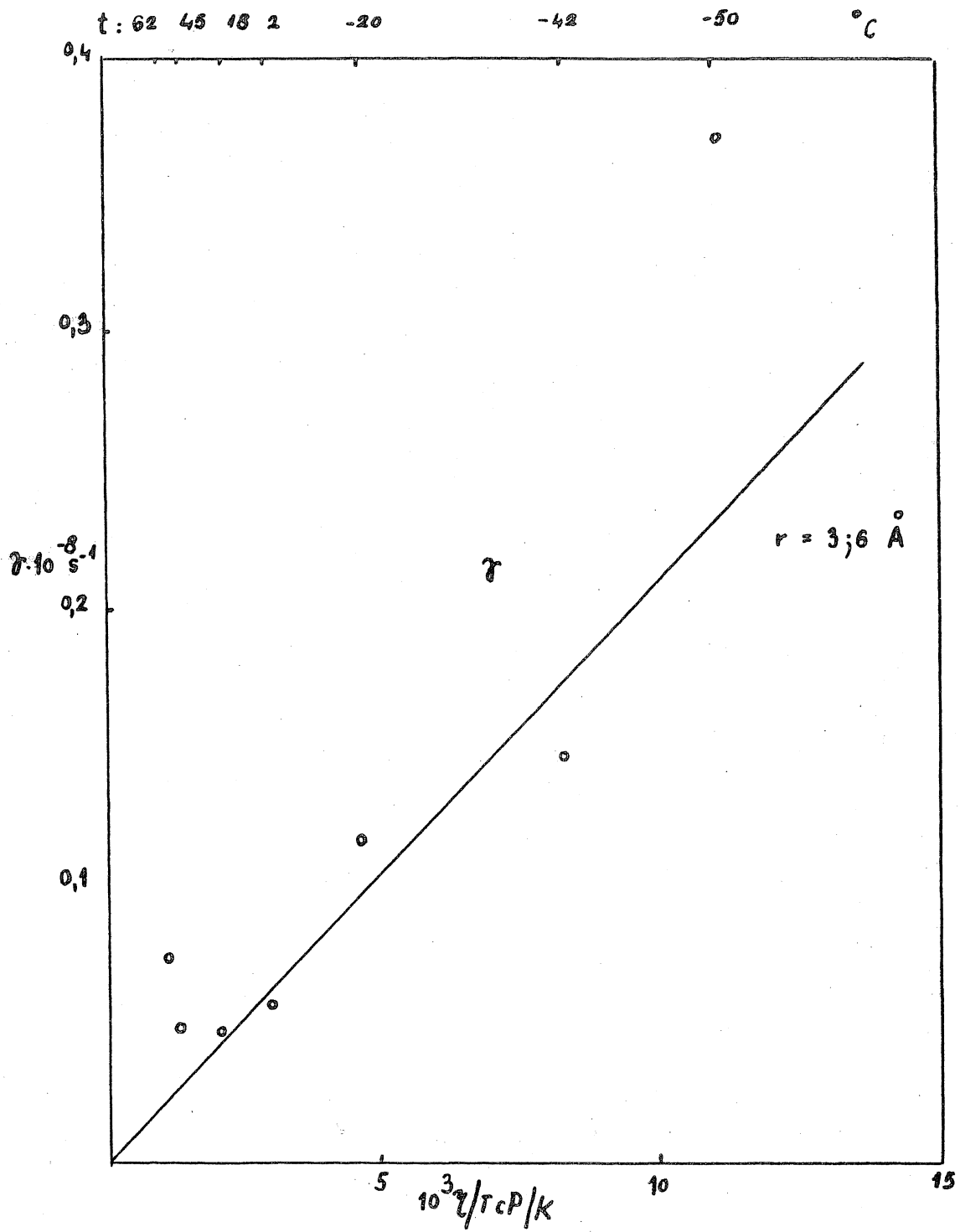


16. ábra. A mért (x x x) és a számított (—)  $\alpha$  anizotrop relaxációs paraméter függése  $\eta/T$ -től metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -ben

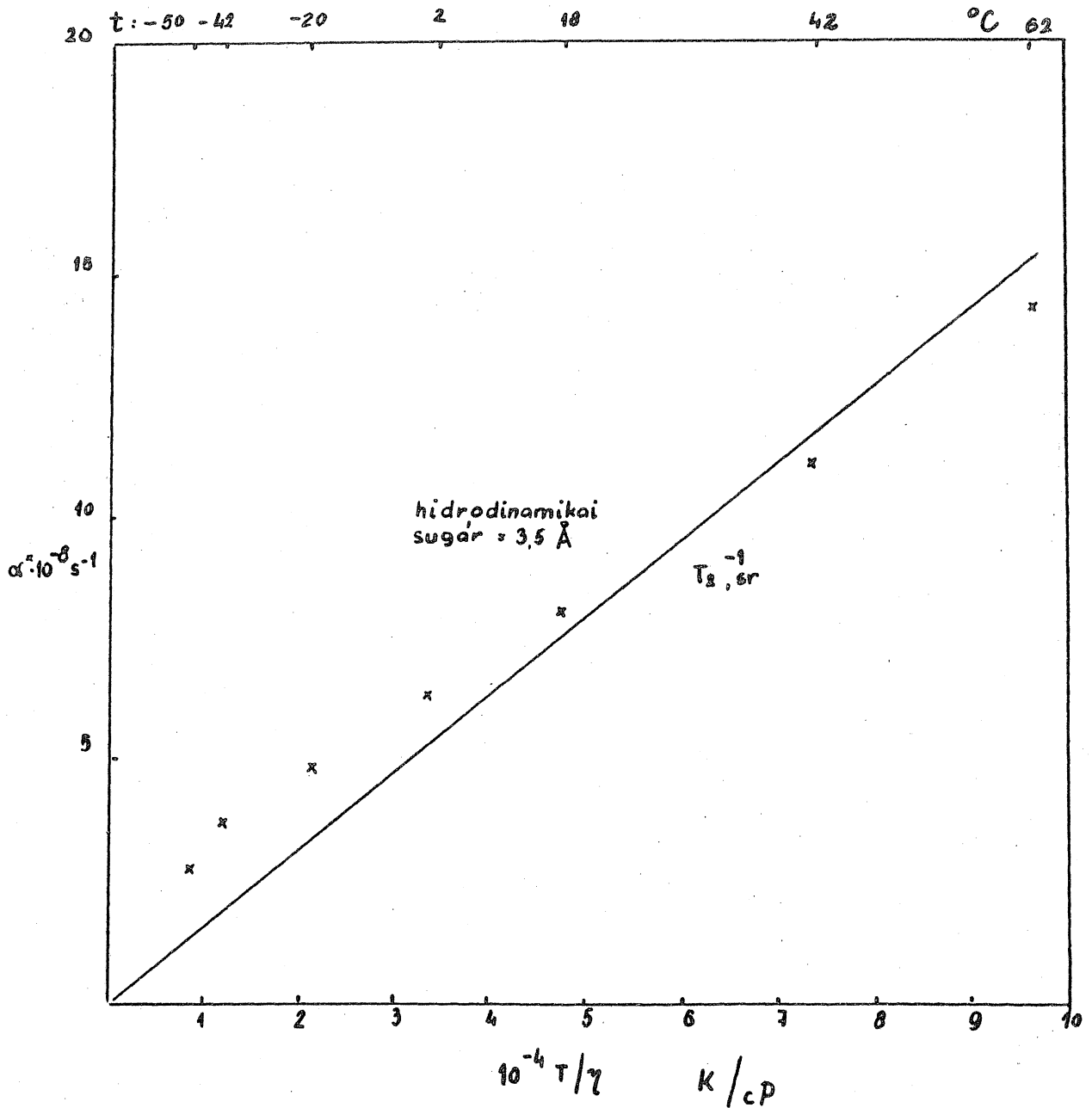




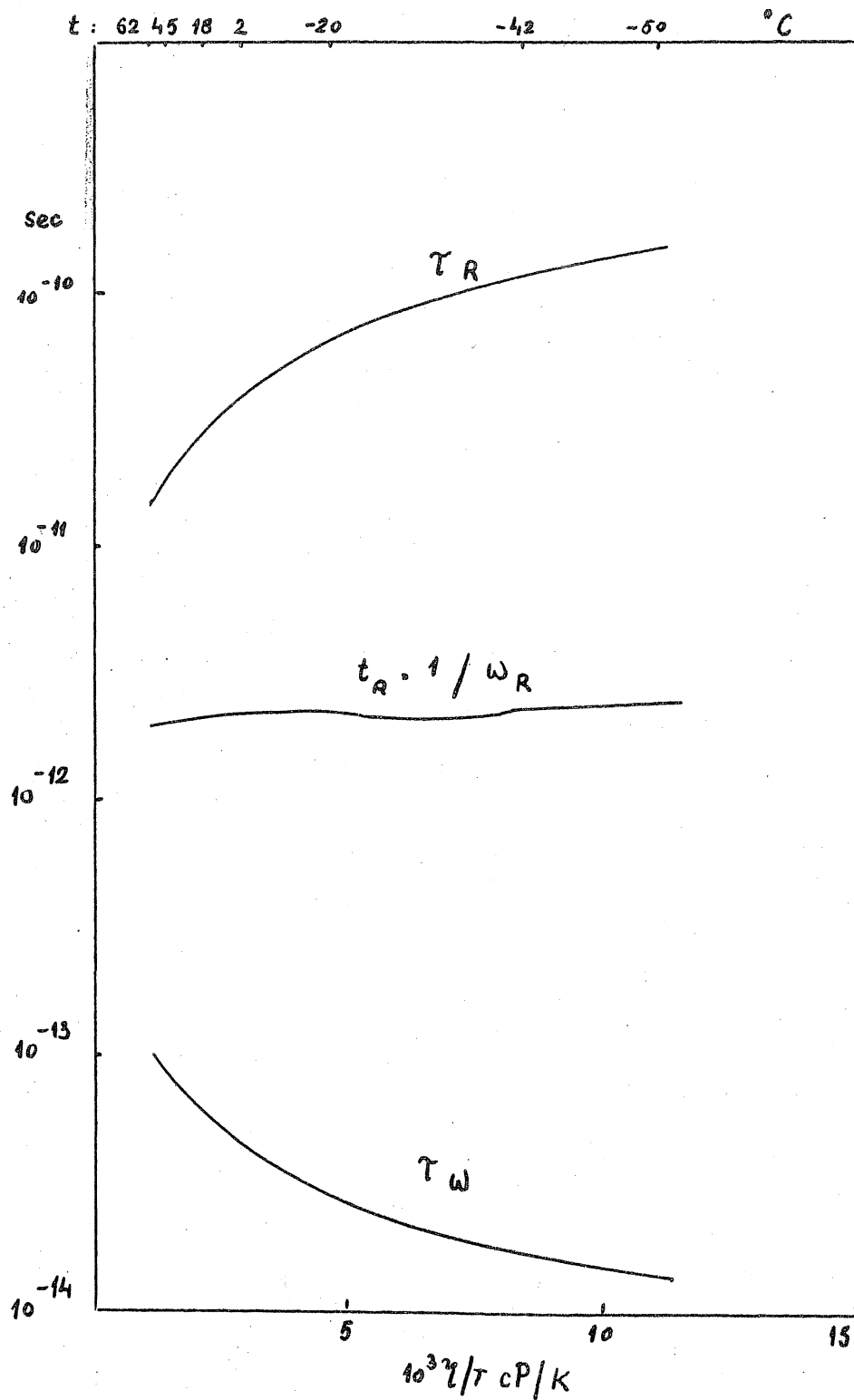
17. ábra. Mért (o o o) és a számított ( — )  $\beta$  relaxációs paraméter változása  $\eta/T$  függvényében a  $\text{Co}(\text{DH})_2$ -metanol rendszerben.



18. ábra. A mért (o o o) és a számított (—)  $\gamma$  relaxációs paraméter  $\eta/T$  függése a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexben.



19. ábra. A maradék vonalszélesség (x x x) és a spin-rotációs paraméter (—)  $T/\eta$  függvényében a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexben.



20. ábra. A korrelációs idők és az átlagos rotációs szögsebesség függése  $\eta/T$ -től a metanolban oldott  $\text{Co}(\text{DH})_2$  komplexben.