

Vértes Attila
az MTA rendes tagja

Fullerénvegyületek Mössbauer-spektroszkópiája

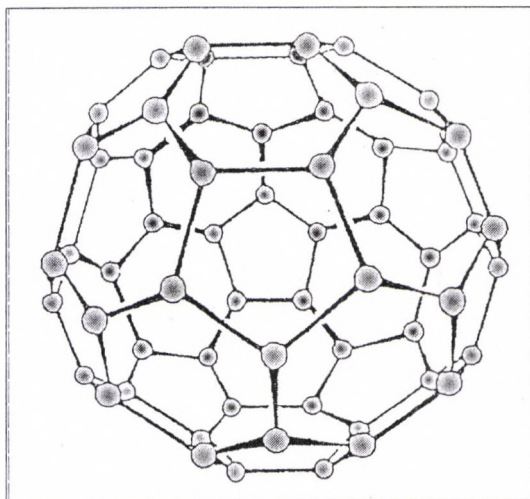
Elhangzott 1998. december 15-én

Apám emlékének és
Édesanyámnak ajánlom e dolgozatot.

A fullerén szerkezetének létezését 1970-ben jósolta meg Osawa [1]. A C_{60} felfedezését Smalley, Kroto, Curl, Heath és O'Brien dolgozata jelentette be 1985-ben [2], és makroszkopikus mennyiségben Huffman és Krätschmer izolált először fullerént 1990-ben [3]. A fullerének számos új kutatási irányt indítottak el a kémia területén. A különböző módon előállított koromban (például ívfényben, héliumatmoszférában elpárologtatott grafitban) C_{60} is képződik, illetve igen kis mennyiségben C_{70} és C_{84} is. Speciális körülmények között előállíthatók nanocsövek és nonokapszulák is.

A C_{60} az ikozaéderből csonkítással leszarmaztatható félig szabályos test, amelynek hatvan csúcspontján helyezkednek el a szénatomok, kilencven él köti össze ezeket a pontokat, és a testeket húsz darab szabályos hatszög és tizenkét darab szabályos ötszög határolja, a szabályos sokszögek oldalai azonos hosszúságúak. A csúcspontokban rendre egy ötszöglap és két hatszög találkozik, így a test rövid jelölése ikoza [5, 6, 6]. A C_{60} modelljét az 1. ábra szemlélteti.

A C_{60} -molekula átmérője 710 pm, az egymással kapcsolódó hatszög-hatszöglapok C–C kötéshossza 140 pm, míg az illeszkedő ötszög-hatszöglapok C–C távolsága 145 pm (110 K hőmérsékleten mérve).



1. ábra. A buckminsterfullerén szerkezete

A fullerénmolekulák megjelenése kihívást jelentett a preparatív vegyészek számára, ugyanis nyilvánvaló, hogy ezek lehetőséget nyújtanak új típusú, ismeretlen tulajdonságokkal rendelkező vegyületek szintetizálására.

A molekulaszervezet-vizsgálattal foglalkozó kutatókat viszont az lelkesíti, hogy az új, fullerént tartalmazó anyagok szerkezetét, kémiai és fizikai tulajdonságait felderítsék.

Évente mintegy másfél ezer fullerénnel foglalkozó

dolgozat jelenik meg, és ez a szám is jelzi, hogy méltán kapták meg az 1996-os kémiai Nobel-díjat a fullerén felfedezői közül hárman: Curl, Kroto és Smalley.

A mi kutatócsoportunk számára is nagy örömet jelent minden olyan fullerénvegyület megjelenése az irodalomban és a valóságban, amelyik Mössbauer-aktív elemet is tartalmaz (általában központi fématomként), mert ez lehetőséget nyújt ahhoz, hogy a Mössbauer-spektroszkópia módszerével is hozzájáruljunk ezen új anyagok szerkezetének minél részletesebb felderítéséhez.

A Mössbauer-spektroszkópia a gamma-fotonok visszalökődés-mentes magrezonancia-abszorpcióján alapul. Ezzel a módszerrel az atommag energianívóját igen nagy pontossággal ($\sim 10^{-13}$ eV) lehet mérni. Ez az érzékenység lehetővé teszi, hogy az atommag és az elektronok közötti kölcsönhatás révén az elektronszerkezetben létrejövő változásokat érzékeljük és meghatározzuk.

A Mössbauer-spektroszkópia elméleti háttérének tárgyalására szűk keret egy székfoglaló. Ilyen információk találhatóak magyar [4, 5] és angol nyelvű [6–8] monográfiákban is.

Jelen munkában két Mössbauer-paramétert az izomereltolódást és a kvadrupólus-felhasadást használom, ezért ezúttal csak ezek meghatározására szorítkozom.

Az izomereltolódás (δ) a magenergiában bekövetkező olyan változás, amely az atommag és az őt körülvevő elektronfelhő elektrosztatikus kölcsönhatásának a következménye:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_g^2 - R_a^2) (|\psi_s(O)|^2 - |\psi_A(O)|^2), \quad (1)$$

ahol Z a rendszám, R_g és R_a a mag sugara gerjesztett, illetve alapállapotban, $|\psi_s(O)|^2$ az elektronok sűrűsége az atommag helyén a sugárforrásban, és $|\psi_A(O)|^2$ az elektronsűrűség a mag helyén az abszorbensben.

A legnagyobb hatása az s elektronoknak van a δ -értékre, ugyanis ezeknek nem nulla a sűrűségük az atommag helyén. Az s elektronok populációját az oxidációs állapot határozza meg, de a nagyobb ($l > 0$) mellékkvantumszámú pályákon lévő elektronok betöltöttsége is, az árnyékoló hatásuk révén, befolyásolja az s elektronok sűrűségét az atommag helyén. Tehát δ értékét a Mössbauer-aktív atom adott elektronszerkezete határozza meg.

A mért izomereltolódás az elektronszerkezettől függő tagot és az úgynevezett másodrendű Doppler-eltolódást is (δ_D) tartalmazza:

$$\delta_{\text{mért}} = \delta + \delta_D. \quad (2)$$

Az utóbbi a Mössbauer-nuklid rácsrezgésének átlagos sebességnégyzetétől ($\langle v^2 \rangle$) függ:

$$\delta_D = \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} E_\gamma, \quad (3)$$

ahol E_γ a Mössbauer-effektust szolgáló gamma-fotonok energiája.

A kvadrupólus-felhasadás a Mössbauer-aktív nuklidot körülvevő ligandumok és a kötő elektronok által létrehozott inhomogén elektromos tér következménye. Ez a kölcsönhatás az atommag kvadrupólus-momentuma (Q) és az atommag helyén lévő elektromostér-gradiens között jön létre, és a Hamilton-operátor technikával lehet leírni:

$$H = \frac{e^2 \cdot q \cdot Q}{4I \cdot (2I - 1)} \left[3I_z^2 - I(I + 1) + \frac{\eta}{2} (I_x^2 + I_y^2) \right], \quad (4)$$

ahol $e \cdot q$ a z irányú elektromos térgradiens (V_{zz}) abszolút értéke az atommag helyén. Q az atommag kvadrupólusmomentuma, I az atommag spinje.

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}},$$

ahol az indexek úgy vannak megválasztva, hogy

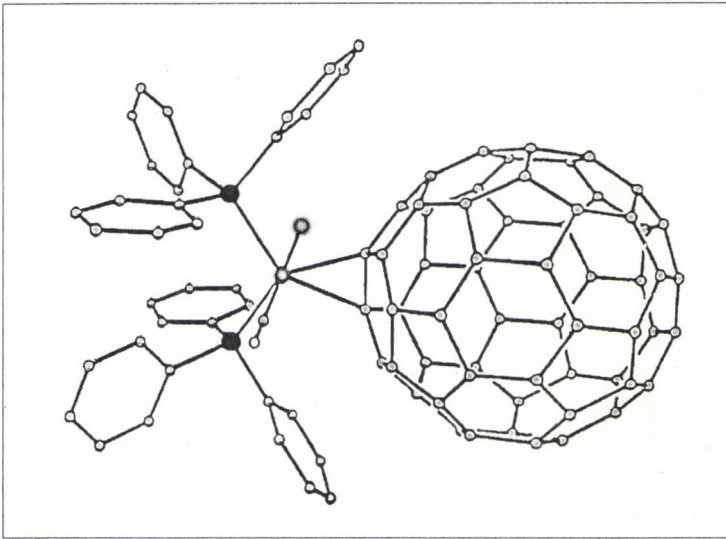
$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|.$$

A Mőssbauer-spektrumban mért, kvadrupólus-felhasadásból származó vonalak a Hamilton-operátor saját értékeit reprezentálják.

Székfoglalómban olyan, fullerént is tartalmazó anyagok Mőssbauer-spektroszkópiái vizsgálatáról számolok be, amelyekben a Mőssbauer-aktív atomok ^{193}Ir , ^{57}Fe és ^{151}Eu voltak.

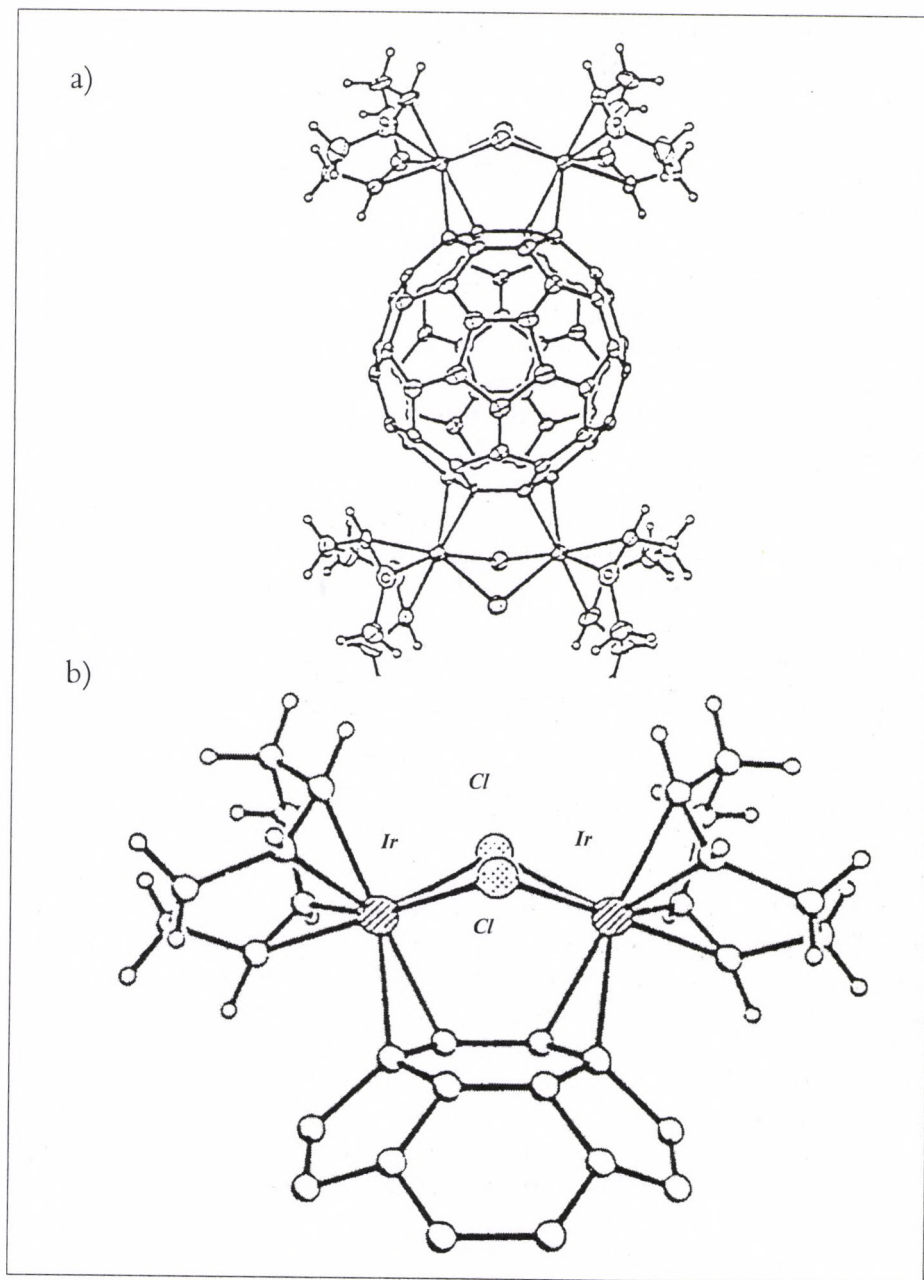
1. ^{193}Ir Mőssbauer-spektroszkópiái vizsgálatok

Balch és munkatársai 1991-ben számoltak be arról, hogy előállították a Vaska-féle komplex és a buckminsterfullerén adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfin)-buckminsterfullerén-irídiumot:



2. ábra. A $(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ perspektívus képe

$(\eta^2\text{-C}_{60})\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [9]. A vegyület szerkezetét a 2. ábra szemlélteti. Az általuk elvégzett szerkezetvizsgálat eredménye azt mutatta, hogy a fullerén két hatos gyűrűjének közös C-C atompárja koordinálódik a Vaska-féle komplex [10] központi irídiumatomjához. A η^2 kötésben az Ir-C távolság 219 pm, míg a C-C távolság 153 pm, és a C-Ir-C kötésszög 41° nagyságú. A komplex további kötéstávolságai: Ir-P 238 pm, Ir-Cl 240 pm értékek, míg a P-Ir-P $113,3^\circ$, Cl-Ir-C(CO) $179,6^\circ$ szöget zárnak be. A sík-



3. ábra. A $C_{60}\{Ir_2Cl_2(1,5-COD)_2\}_2$ perspektivikus képe (a).
Egy kinagyított rész (b) külön látható

négyzetes geometriájú Vaska-féle komplexben a két trifenil-foszfin transz-helyzetű, azonban a buckminsterfullerénnel képezett vegyületben sztérikus okok miatt közel cisz helyzetűvé deformálódnak. Így az ekvatoriális síkban helyezkedik el a két trifenil-foszfin P-atomja és a buckminsterfullerén két kötésbeli C-atomja, a karbonilcsoport és a klóratom pedig axiális helyzetű ligandummá válik.

Mivel a P-Ir-P kötésszög közel háromszorosa a C-Ir-C szögértékének, így a buckminsterfullerén adduktum erősen torzult oktaéderes geometriájú, szinte trigonális bipiramissá torzul.

Hogy a Mössbauer-spektrumok alapján jobban megértsük a (η^2 -C₆₀) hatását az irídium elektronszerkezetére, ezért, összehasonlításként a Vaska-komplex és tetraciano-etilén adduktumját is elkészítettük, és felvettük Mössbauer-spektrumát.

Rasinkangas és munkatársai 1993-ban számoltak be egy újabb, általuk előállított irídiumfullerén vegyületről, a di- μ -kloro-bisz(1,5-cikloooktadién)-diirídiumnak a buckminsterfullerénnel képzett adduktumáról: C₆₀[Ir₂Cl₂(1,5-COD)₂]₂ [11]. A vegyület perspektivikus képét a 3. ábra mutatja be.

Az általuk elvégzett egykristály röntgensugár-diffrakciós mérések azt mutatták, hogy az irídium és a C₆₀ szénatomjai közötti távolságok a 220–223 pm intervallumba esnek, és a két irídiumatom közötti távolság 346,5 pm.

1.1. A felhasznált anyagok készítése

A Vaska-féle komplexet standard irodalmi eljárás alapján készítettük el, irídium(III)-triklorid-trihidrátból, átkristályosított trifenil-foszfinból és frissen desztillált dimetil-formamidból [12]. A buckminsterfullerén adduktum szintézisére a Balch és munkatársai [9] által közölt eljárást használtuk fel. Eszerint nitrogén-atmoszférában a C₆₀ bíborszínű, ekvimolekuláris benzos oldatát adtuk a Vaska-komplex sárga színű benzos oldatához. A keletkezett mélybarna oldatból barnásfekete kristályok formájában jött létre az öt benzomolekulát is tartalmazó (η^2 -C₆₀)Ir(CO)Cl(PPh₃)₂·5C₆H₆.

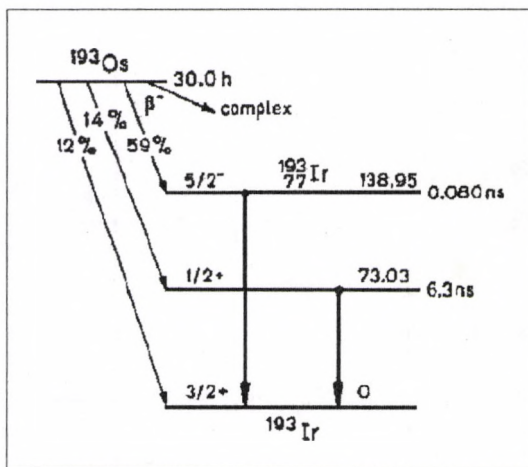
A tetraciano-etilén komplexeiket szintén ekvimolekuláris mennyiségű kiindulási anyagok benzos oldataiból választottuk le nitrogén-atmoszférában [13].

Az Ir₂Cl₂(COD)₂ prekursor előállításához az irodalomban található rutinmódszert használtuk [14]. Ebből 272 mg-ot adtunk nitrogén-atmoszférában, egy 148 mg C₆₀-at tartalmazó 100 cm³-es benzos oldathoz. A homogén oldatból, 50 °C-on, nitrogénárammal párologtattuk el a ben-

zolt. A maradék 15 cm³-es oldatból 407 mg C₆₀[Ir₂Cl₂(COD)₂]₂·2X₆H₆ terméket lehetett leszűrni.

1.2. A ¹⁹³Ir Mössbauer-spektroszkópiája

A ¹⁹³Ir a ¹⁹³Os leányeleme, és a bomlási sémát a 4. ábra szemlélteti. Ebből látható, hogy a ¹⁹³Os közepes élettartama 30 óra, és ez azt jelenti, hogy a sugárforrást minden mérés után, nagy fluxusú reaktorban (>10¹⁴ neutron s⁻¹cm⁻²) fel kell aktiválni. A mi esetünkben ez a Garchingban (Németországban) működő kutatóreaktorban történt.



4. ábra. A ¹⁹³Ir-mag bomlási sémája

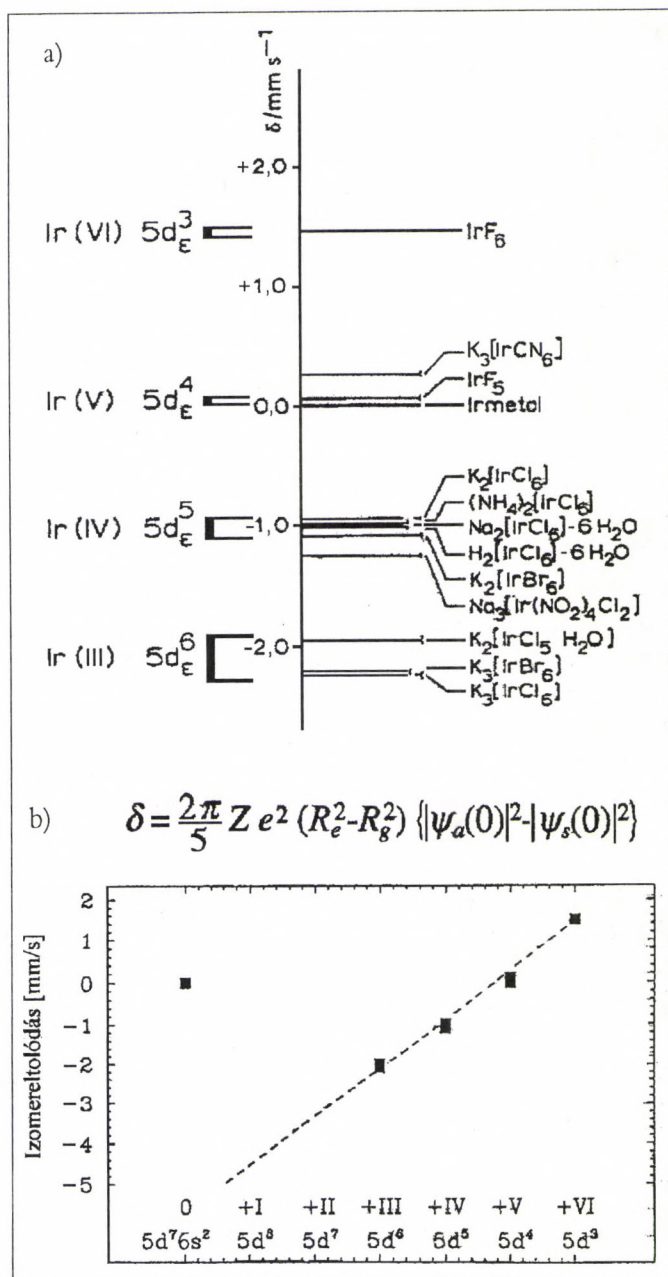
Az ¹⁹³Ir-mag 73 keV-es gamma-sugárzásával 4,2 K hőmérsékleten történtek a mérések. A Mössbauer-forrás hexagonális szerkezetű ¹⁹³Os-fém volt, amelynek a kvadrupólus-felhasadása 0,48 mm/s. Ezért a tanulmányozott minták kvadrupólus-dublettjeinek egyedi sávjai nem írhatók le egyszerű Lorentz-függvénnyel, és ezt a tényt figyelembe vettük az illesztési eljárások során.

Az 5/a és 5/b ábra bemutatja a Mössbauer-spektrumok izomereltolódása és az irídium oxidációs állapota közötti kapcsolatot [15].

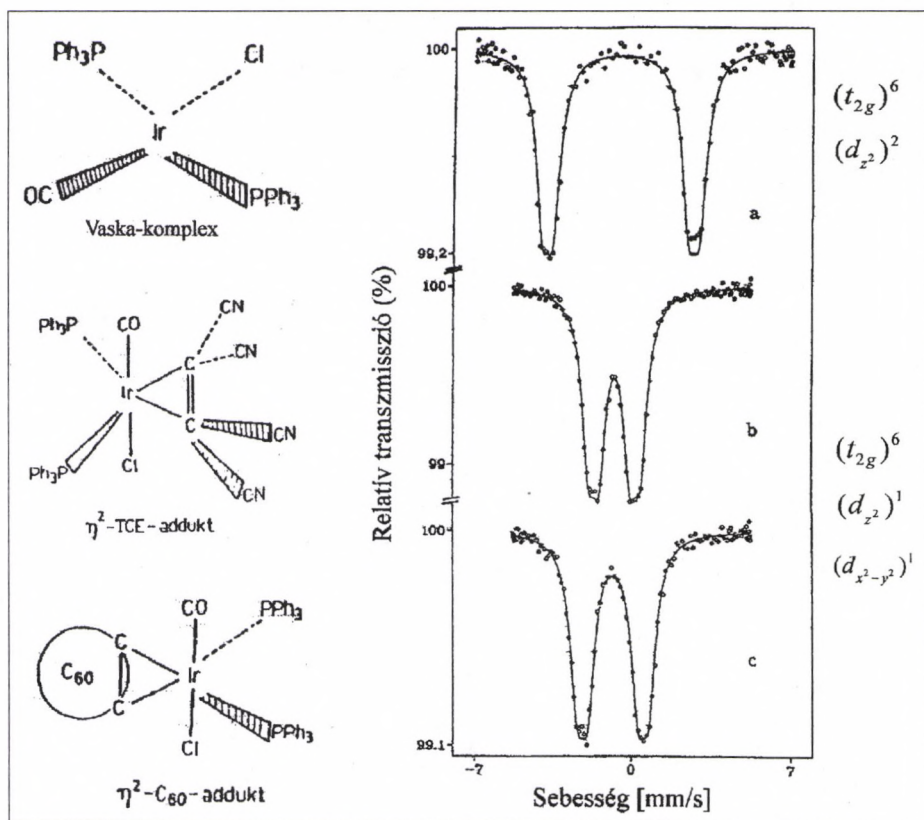
Az ábra alapján látható, hogy az izomereltolódás értéke nő (pozitív irányban), ha a d-elektronok száma csökken. Ez az eredmény azt is jelzi, hogy a $\Delta R/R$ arány (a Mössbauer-aktív atommag sugarának relatív változása a gerjesztés hatására) a ¹⁹³Ir-magban pozitív.

1.3. A mérési eredmények és azok értékelése

Megmértük a kloro-karbonil-bisz(trifenil-foszfín)-buckminsterfullerén-irídium (KKTFBI) Mössbauer-színképét, és újramértük a Vaska-féle komplexet és annak a tetraciano-etilén (TCE) adduktumját, a kloro-(karbonil)-bisz(trifenil-foszfín)-(tetraciano-etilén)-irídium Mössbauer-színképét is, hogy ezen mérések révén gondosabb összehasonlítást és értékelést adhassunk.



5. ábra. A ¹⁹³Ir (73 keV) izomereltolódása az oxidációs állapot (a) és az elektronszerkezet (b) függvényében (δ -izomereltolódás)

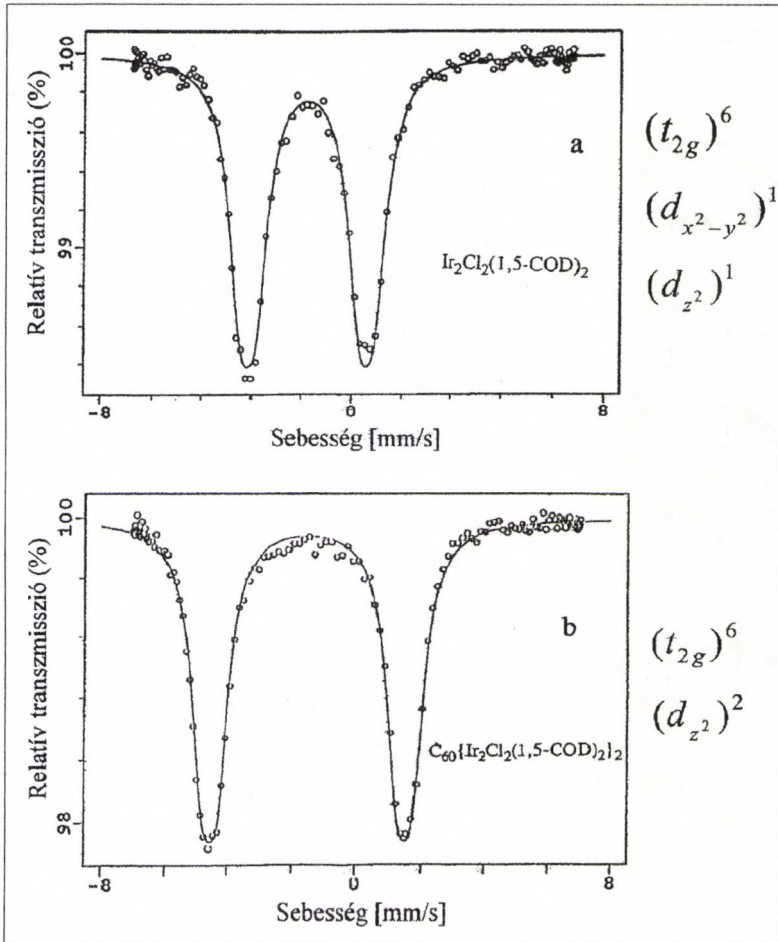


6. ábra. A Vaska-komplex és adduktumjainak ^{193}Ir Mössbauer-spektrumai
 a) $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; b) $\text{IrCl}(\eta^2\text{-TCE})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; c) $\text{IrCl}(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6$

Felvettük a di- μ -kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)-diirídium (KCOI) Mössbauer-spektrumát, és ennek a buckminsterfullerénnel képzett adduktumáról (KCOIB) is készült Mössbauer-felvétel.

A spektrumokat a 6. ábra [16] és a 7. ábra [17] mutatja be. A Mössbauer-paramétereket az 1. táblázat foglalja össze. A KKTFI-t több szerző is megmérte előttünk [18–20], a KKTFI-TCE-re vonatkozóan pedig egy korábbi eredményt találtunk [21]. Ezek a mérések a hibahatáron belül megegyeztek az 1. táblázatban közölt eredményeinkkel.

A KKTFI-nek elektronszívó olefinekkel képzett adduktumaiban az infravörös spektroszkópia segítségével mérhető CO-nyújtási frekvenciát, $\nu(\text{CO})$, szokták használni annak jelzésére, hogy milyen mértékű a fém \rightarrow olefin irányú elektronelszívás [9, 10]. A KKTFI -ben ez az érték $\nu(\text{CO}) = 1953 \text{ cm}^{-1}$, és ez



7. ábra. A di- μ -kloro-bisz(1,5-ciklooktadién)-diirídium és fullerénnel képzett adduktumjának ^{193}Ir Mössbauer-spektruma
 a) $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$; b) $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2 \cdot (\mu\text{-C}_{60}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$

nő egy elektronszívó ligandum hatására, jelezve, hogy a központi fématom elektrondonáló képessége csökken a CO nemkötő π -pályájának irányában.

A KKTFI-TCE és a KKTFI- C_{60} adduktumokban a mért $\nu(\text{CO})$ értékek rendre 2057 cm^{-1} és 2014 cm^{-1} értéknek adódtak [9], és ezekből az értékekből arra lehetett következtetni, hogy a C_{60} valamivel gyengébb elektronakceptor, mint a TCE. Ezek az adatok fontos támpontot adnak a mért Mössbauer-spektroszkópiai adatok értelmezéséhez.

A mért ^{193}Ir Mössbauer-spektrumok paraméterei

A tanulmányozott mintafelhasadás	Izomereltolódás* mm/s	Kvadrólus-felhasadás mm/s
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (KKTFI)	$+ 0,2 \pm 0,01$	$6,52 \pm 0,03$
$\text{IrCl}(\eta^2\text{-TCE})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (KKTFI-TCE)	$- 0,19 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,02$
$\text{IrCl}(\eta^2\text{-C}_{60})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6$ (KKTFIB)	$- 0,26 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,02$
$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2\}_2$ (KCOI)	$- 0,88 \pm 0,01$	$3,81 \pm 0,015$
$\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})_2\}_2 \cdot (\mu\text{-C}_{60}) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (KCOIB)	$- 0,98 \pm 0,01$	$6,18 \pm 0,01$

* A fém Ir-ra vonatkoztatva

A tiszta KKTFI komplex Mössbauer-spektruma a 6/a ábrán látható. A mért izomereltolódás szokatlanul alacsony, közel van a nullához, tehát a fémirídiumra vonatkozó értékhez. Az ionos, oktaédes irídiumvegyületekre vonatkozó izomereltolódás-értékek, az oxidációs állapot függvényében, az 5. ábrán vannak bemutatva [15]. Ha ezeket az értékeket a d^{8s^0} konfigurációra extrapolálnánk, akkor egy -4 mm s^{-1} körüli izomereltolódás-értéket kellene kapnunk. Az ehhez az extrapolált értékhez képest jelentősen pozitívabb mért érték ($\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$) azt jelzi, hogy a 6s pályán jelentős a populáció. Ez a mérési eredmény az 5d és a 6s pályák hibridizációjával értelmezhető, ugyanis mindkét pálya az irreducibilis négyzetesség (D_{4h}) szimmetriához tartozik.

A fentebb említett vibrációs adatok azt jelzik, hogy a CO nyújtási frekvenciájával detektálható d-elektronsűrűség az anya-komplexhez (Vaska) képest csökken a KKTFI adduktumokban. Ily módon azt lehetne várni, hogy az izomereltolódás értéke megnő az adduktumokban a KKTFI-hez képest. Ezzel szemben a mérések azt mutatták, hogy az izomereltolódás-értékek negatív irányban változtak ($-0,26 \text{ mm s}^{-1}$ a KKTFI- C_{60} -ban és $0,20 \text{ mm s}^{-1}$ a KKTFI-TCE esetén). Ez az eredmény úgy magyarázható, hogy a 6s pályán az elektronsűrűség csökken az adduktumokban, és ez túlkompenzálja a π -viszontkoordináció hatását, amely csökkenti a d-elektronok sűrűségét, illetve a d-elektron árnyékoló hatását. A 6s elektronok sűrűségének csökkentése érthető, ha figyelembe vesszük, hogy az adduktumokban lévő torzult oktaéder szimmetriája csökkenti az 5d-6s hibridizációt, a KKTFI-ben lévő négyzetesség szerkezetéhez képest. Mindazonáltal a 6s pálya betöltöttsége még jelentős a KKTFI-TCE adduktumban. (Az 5. ábra

alapján látható, hogy az üres 6s pályának sokkal negatívabb izomereltolódás-értéket kellene eredményeznie.) Egy ideális oktaéderes szimmetria nem engedne meg s-d hibridizációt, így fel kell tételezni, hogy a viszonylag nagy s-elektronsűrűség oka az, hogy az adduktumokban az 0_h szimmetria erősen torzult. Továbbá még figyelembe kell venni azt is, hogy a két elektrongazdag foszfincsoport is növeli a 6s pálya elektronsűrűségét a KKTFI-ben és az adduktumokban egyaránt.

Az irídiumion körüli koordinációs geometria nagyon hasonló a TCE és C_{60} adduktumokban. Mindkét molekula kétfogú ligandumként (η^2) kapcsolódik a központi irídiumhoz [9, 22]. Ugyancsak hasonlóan nagy az elektronaffinitása a TCE-ben lévő két központi szénatomnak (a négy cianocsoport hatására) és a C_{60} szénatomjainak egyaránt [23]. Mivel a C_{60} és a TCE egyaránt lényegesen gyengébb σ -donor, mint a két foszfinligandum, feltehető, hogy az irídiumban az „s” elektronsűrűség összemérhető a kétféle adduktumban, és az izomereltolódásban mért kis különbség a „d” pályák betöltöttségében fellépő különbségekre vezethető vissza. Ugyanis a KKTFI-TCE izomereltolódása egy kissé kevésbé negatív ($-0,20 \text{ mm s}^{-1}$), mint a KKTFI- C_{60} -ban mérhető ilyen érték ($-0,26 \text{ mm s}^{-1}$), és a TCE erősebb d-elektron akceptor, mint a C_{60} . [Ez a sorrend összhangban van a korábban említett $\nu(\text{CO})$ adatokkal.]

Végül tekintsük át a kvadrupólusfelhasadás-értékeket. Formálisan a központi Ir-atom oxidációs állapot +1 (kötőpályáinak szerkezete $5d^8 6s^0$). Az 1. táblázatban feltüntetett nagy kvadrupólus-felhasadás ($6,5 \text{ mm s}^{-1}$) az alacsony spinállapotú d^8 konfigurációval, illetve az üres ($d_{x^2-y^2}$) pályával magyarázható, ugyanis ez az elektronszerkezet jellemző a VIII-as csoport fémionjainak négyzetes-planáris koordinációs vegyületeire. A két adduktumban mért érték (KKTFI-TCE: $1,8 \text{ mm s}^{-1}$ és KKTFI- C_{60} : $2,7 \text{ mm s}^{-1}$) lényegesen kisebb, mint az alapvegyületben talált érték. Ez a nagy különbség azzal magyarázható, hogy az e_g pályák nagyjából egyformán vannak betöltve az adduktumokban: $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^1$, míg a Vaska-komplex elektronszerkezetére a $(t_{2g})^6(d_{z^2})^2$ formalizmust használhatjuk.

Mérési eredmények azt mutatták, hogy a KKTFI adduktumokban nőtt a kvadrupólus-felhasadás, ha csökkent a η^2 szubsztituens π -akceptor-képessége [16], tehát minél kisebb a η^2 ligandum π -akceptor-intenzitása, annál inkább nő a töltéssűrűség az ekvatoriális síkban. A KKTFI- C_{60} -ra vonatkozó nagyobb kvadrupólus-felhasadás (a KKTFI-TCE-hez képest) a C_{60} gyengébb π -akceptor-képességére utal (a TCE-hez képest). Ez a modell összhangban van a Mössbauer-izomereltolódás értékének és a CO-nyújtási frekvenciák fentebb tárgyalt kapcsolatával.

A ciklooktadiénes mintákra vonatkozó mérési eredményeket értékelve, a következőket kell végiggondolnunk. A KCOI prekurzorban az irídium körüli szimmetria közelítőleg sík-négyzetes [24], tehát hasonló a Vaska-komplex szimmetriájához. Mégis a kvadrupólus-felhasadás értéke lényegesen kisebb a KCOI-ben ($3,81 \text{ mm s}^{-1}$) [25], mint a KKTFI-ben ($6,18 \text{ mm s}^{-1}$). Ennek az adja magyarázatát, hogy az előbbiben sokkal gyengébb a szigma-lazító kölcsönhatás a ciklooktadién és a két klorid között, mint az utóbbiban a foszfinligandumok és a karbonilklorid között. Így a KCOI-ben könnyebben kialakul a $(d_{x^2-y^2})^l(d_{z^2})^l$ szimmetrikusabb töltéeloszlás, mint a KKTFI-ben.

A ciklooktadién gyengébb szigmadonációja a 6s pályára abban is megnyilvánul, hogy az izomereltolódás értéke jóval kisebb ($-0,88 \text{ mm s}^{-1}$), mint a foszfinligandumok esetén ($+0,2 \text{ mm s}^{-1}$).

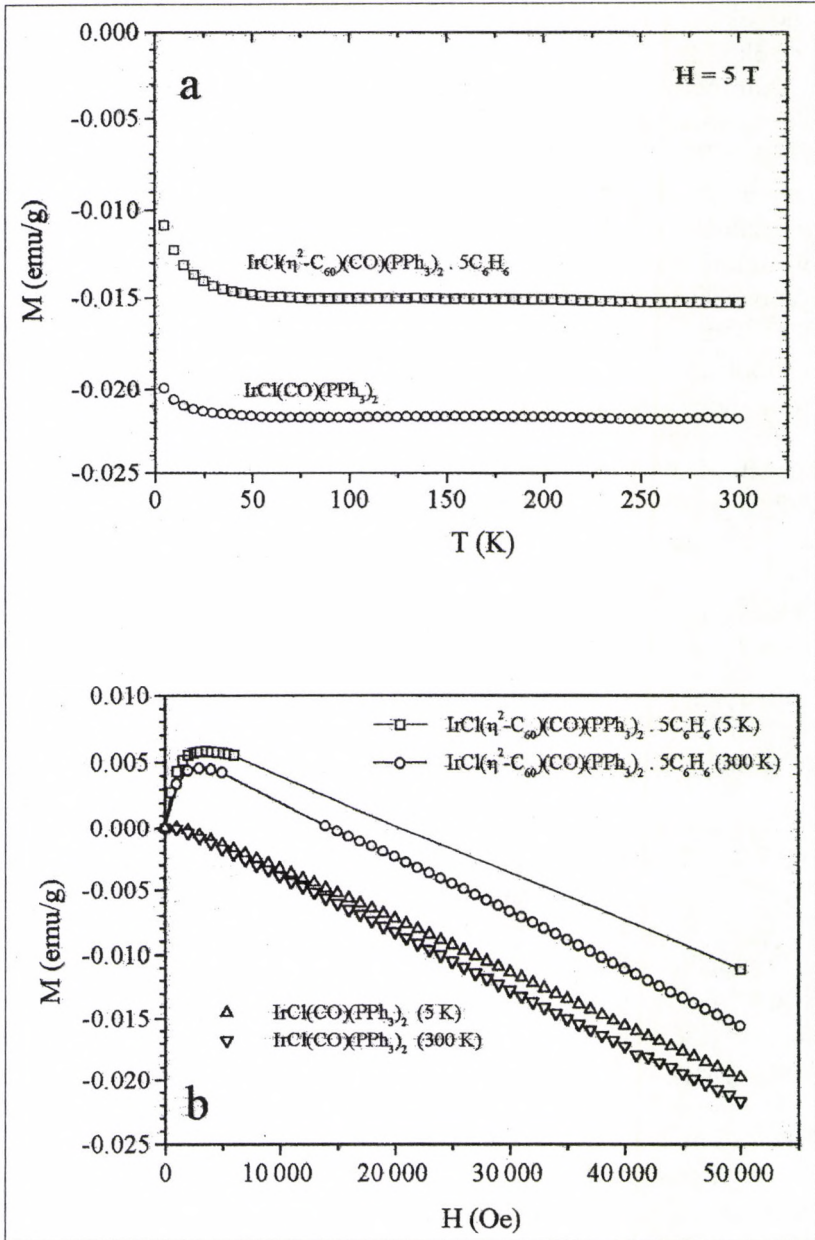
Ha aztán a KCOI-ből adduktumot képezünk: KCOIB, akkor a $(d_{x^2-y^2})^l$ pálya töltése erősen delokalizálódik a π -akceptor fullerén irányába, ami csökkenti a töltéeloszlás szimmetriáját, tehát megnő a kvadrupólus-felhasadás.

Az elektronkonfigurációra vonatkozó feltevésünket mágneses méréssel is igyekeztünk igazolni [26].

1.4. A Vaska-komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágneses viselkedésének vizsgálata

Az előző fejezetben feltételeztük, hogy a Vaska-komplexben mért nagy kvadrupólus-felhasadás ($\sim 6,5 \text{ mm s}^{-1}$) a szingulett elektronszerkezetet $[(t_{2g})^6(d_z^2)^2]$ jelzi, míg az adduktumokban erősen lecsökkent ΔE_Q értékek (lásd 1. táblázat) pedig inkább a triplett $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^l(d_{z^2})^l$ elektronszerkezethez rendelhetők. Ennek a munkahipotézisnek az igazolására mágneses méréseket végeztünk. SQID (Superconducting Quantum Interference Device) készülékkel megmértük a Vaska-komplex és a Vaska-fullerén adduktum mágnesezettségének hőmérsékletfüggését 5T állandó mágneses térben (8/a ábra) és a mágneses tértől való függését 5 K és 300 K hőmérsékleteken (8/b ábra).

Mindkét mérés jelzi, hogy a mindkét anyagban lévő nagy hőmérséklet-független diamágneses járulékkal mellett az adduktumban lényegesen nagyobb az alacsony hőmérsékleten megjelenő paramágneses járulékkal. A Curie-Weiss-törvény illesztésével számolható Bohr-magneton értékek $\mu_{\text{eff}} = 0,047$ és $\mu_{\text{eff}} = 0,127$ a Vaska-komplexre, illetve a Vaska-fullerén adduktumra vonatkozóan. Ha figyelembe vesszük, hogy a tiszta triplett állapothoz



8. ábra. Az $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ és az $\text{IrCl}(\eta^2\text{-C}_{60})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6$ mágnesezettségének függése a hőmérséklettől (5T állandó mágneses térben) (a) és a mágneses tértől (állandó 5 K és 300 K hőmérsékleten) (b) [26]

$\mu_{\text{eff}} = 2$ Bohr-magneton érték tartozna, azt kell feltételeznünk, hogy a ΔE_Q értékek változása nem tiszta szingulett-triplett állapotátbillenést jelez, hanem csak elektronszerkezet-változási tendenciákat.

Meg kell jegyezni, hogy a 8/a és 8/b ábrákon bemutatott eredmények értékeléséből gyenge ferromágneses járulék és antiferromágneses kölcsönhatás is látszott. Ezek is hatással lehetnek a meghatározott Bohr-magneton-értékekre. A tisztább kép eléréséhez további mérésekre és a kristályszerkezet és a mágneses tulajdonságok összehasonlítására lesz szükség.

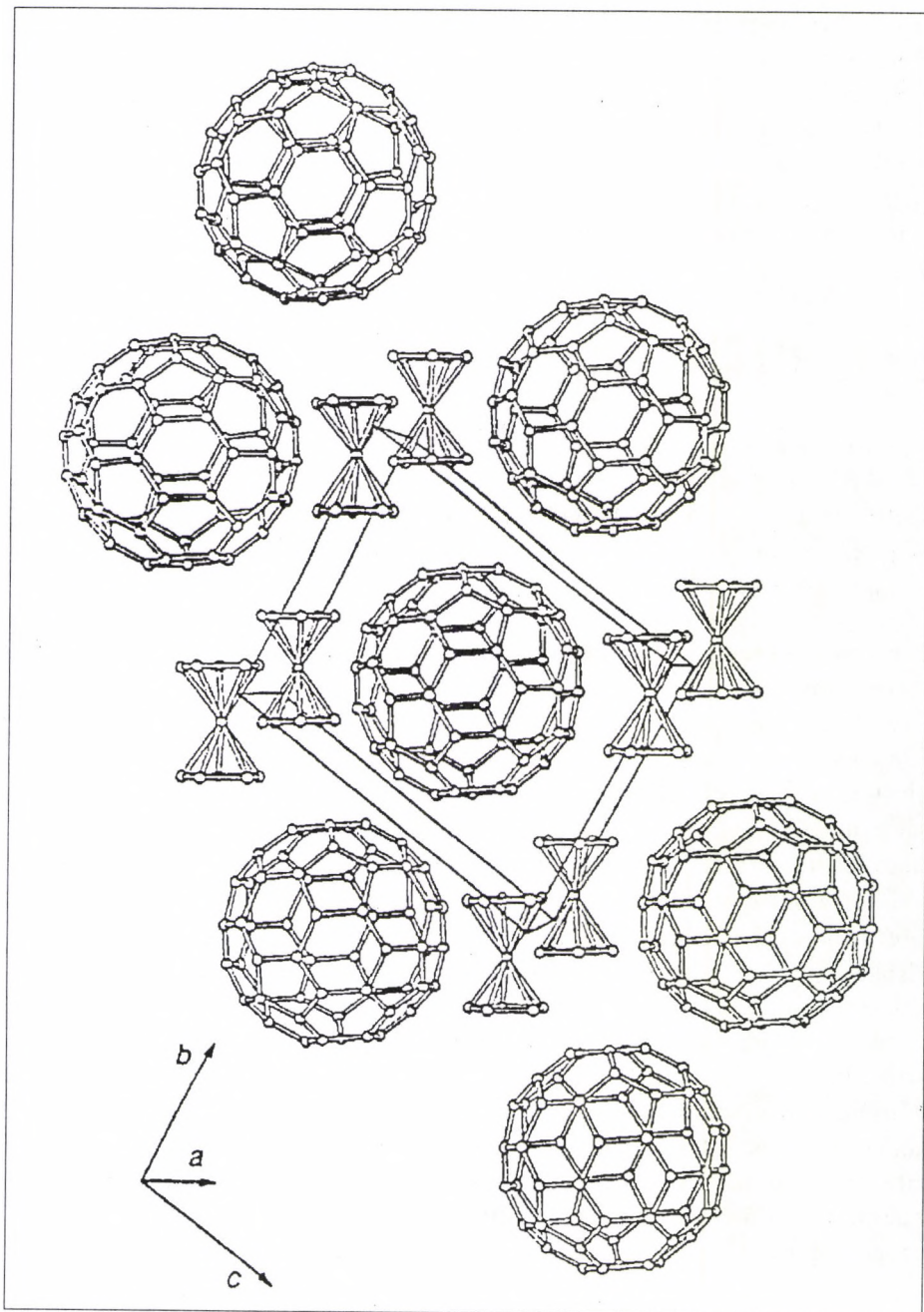
2. ^{57}Fe Mössbauer-mérések

Az első megbízható eredményekről ebben a témakörben Misof és szerzőtársai számoltak be [27]. Nagy energiájú vasionokat implantáltak C_{60} és C_{70} fullerénekbe, és az úgynevezett „in-beam” Mössbauer-spektroszkópia segítségével tanulmányozták a vasbeépülés helyzetét. A Mössbauer-paraméterek alapján arra következtettek, hogy az intersticiálisan beépülő vasatomok jelentős része két ötös gyűrű között helyezkedik el, és a vasatomoknak hasonló szerkezete alakul ki, mint a két ciklopentadién között lévő vasnak a ferrocénben.

A $\text{C}_{60}\text{Fe}(\text{CO})_4$ előállítását Douthwaite és szerzőtársai írták le először [28], és a Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokat két laboratóriumban is elvégezték [29, 30]. A Mössbauer-paraméterek igen közel estek a maleinsav-anhidrid- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -ben mért értékekhez, és így a szerzők feltételezik, hogy a fullerén két, kettős kötéssel összekapcsolódó szénatomja koordinálódik a vashoz.

A fullerén(ferrocén) $_2$ molekulakristályt Crane és munkatársai preparálták elsőként [31], és mi ennek a komplexnek a Mössbauer-vizsgálatát végeztük el.

Ebben a munkában az ^{57}Fe Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálata útján arra a kérdésre kerestük a választ, hogy miként befolyásolja a C_{60} (ferrocén) $_2$ komplexben a fullerén az ^{57}Fe -magok kémiai környezetét. Hogy teljesebb képet kapjunk a ferrocénhez csatlakozó ligandumoknak az ^{57}Fe -magra kifejtett hatásáról, méréseket végeztünk a dekametil-ferrocén vegyületen is, valamint eredményeinket összevetjük a ferrocénvegyületen végzett Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel.



9. ábra. A C_{60} (ferrocén)₂ szerkezeti elrendeződése a bc síkban

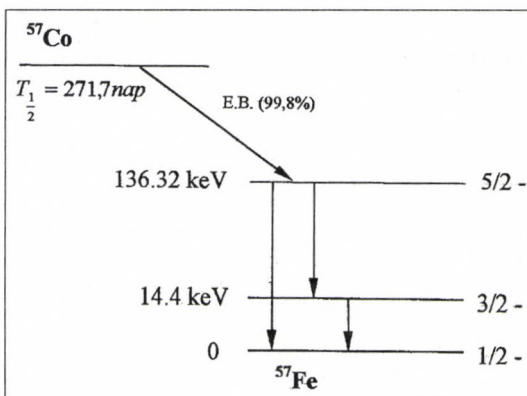
2.1. A vizsgált minták készítése

A $C_{60}(C_5H_5)_2Fe_2$ komplexet J. D. Crane és munkatársai által leírt módon [31] állítottuk elő. Az előállítás a C_{60} és ferrocén 2:1 térfogatarányú telített benzolos oldatának 2-3 napig történő kikristályosítása útján történt. Az így nyert kristályok szerkezetének azonosítása egykristályröntgendiffraktometriai vizsgálat útján történt [31], és az eredményt a 9. ábra szemlélteti.

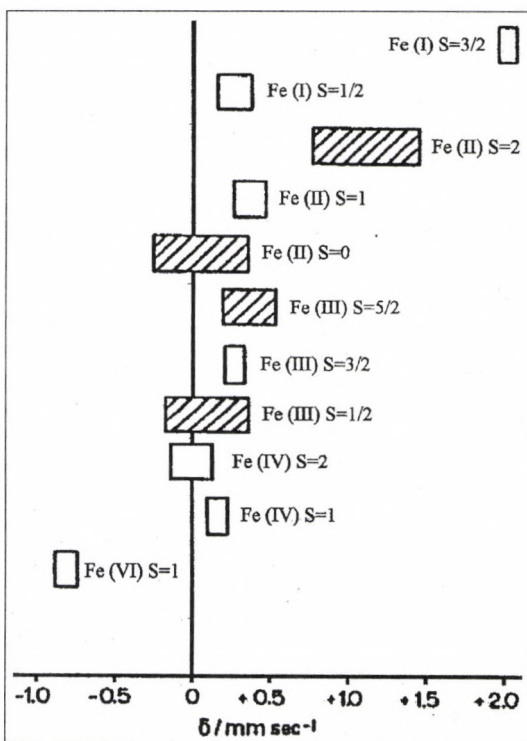
A dekametil-ferrocén előállítása a King és Bisnett [32] által leírt módon történt. Az így kapott vegyület további tisztításra került dietil-éterben való feloldás és újrakristályosítás útján. Röntgen- [33, 34] és elektrondiffrakciós [35] vizsgálatok szerint az Fe-C és C(Cp)-C(Cp) kötéstávolságok azonosak a dekametil-ferrocén és ferrocén vegyületekben.

2.2 ^{57}Fe Mössbauer-mérések

A gerjesztett állapotú vas-57 a kobalt-57 nukliból keletkezik elektronbefogással a 10. ábrán bemutatott bomlási séma szerint.



10. ábra. Az $^{57}Co \xrightarrow{E.B.} ^{57m}Fe \rightarrow ^{57}Fe$ bomlás sémája



11. ábra. Az ^{57}Fe izomereltolódása a vas oxidációs állapotának és spinállapotának függvényében

A minták ^{57}Fe M6ssbauer-spektroszk6piai vizsgálata transzmisszi6s geometriában, 10^9 Bq aktivitású $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -forrás segítségével történt. A megadott izomereltolódás értékek az α -vas szobah6m6rsékleten mért izomereltolódásához viszonyítva értend6k.

A M6ssbauer-spektrumok h6m6rsékletf6ggésének mérésére egy Leybold típusú kriosztát szolgált. A M6ssbauer-spektrumok kiértékelése Lorentz-vonalak illesztése útján a Moss Winn-program [36] alkalmazásával történt.

Vas esetén az izomereltolódás f6ggését az oxidációs állapottól és a spinállapottól a 11. ábra mutatja be. Ennek alapján megállapítható, hogy a vas-atommag sugara gerjesztett állapotban kisebb, mint alapállapotban: $\Delta R < 0$, tehát az atommag helyén lév6 elektrons6rűség fordítva arányos az izomereltolódással [6].

2.3. Eredmények és értékelésük

A dekametil-ferrocén- és fullerén(ferrocén)₂-minták M6ssbauer-spektroszk6piai vizsgálatát több h6m6rsékleten is elvégeztük. A kapott M6ssbauer-spektrumok valamennyi esetben dekomponálhatóak voltak egyetlen kvadrupólus-felhasadást tükröz6 dublett feltételezésével. Az egyes h6m6rsékleteken megfigyelt M6ssbauer-paraméterek [^{57}Fe izomereltolódás (IS) és kvadrupólus-felhasadás (ΔE_Q)] láthatók a 2. és 3. táblázatban, rendre a fullerén(ferrocén)₂- és dekametil-ferrocén-minták esetére.

A ferrocén esetében csak szobah6m6rsékleti mérést végeztünk, ugyanis a ferrocén M6ssbauer-paraméterei az irodalomból már ismertek [30,37,38]. A ferrocén esetére általunk kapott szobah6m6rsékleti M6ssbauer-paraméterek (IS = 0,451 mm/s, $\Delta E_Q = 2,378$ mm/s) jó egyezésben vannak az irodalmi adatokkal. A ferrocén és származékainak szobah6m6rsékleti M6ssbauer-spektruma az 12. ábrán látható.

A ferrocén és C₆₀(ferrocén)₂ szobah6m6rsékleti M6ssbauer-paraméterei nem különböznek jelent6sen. Ez arra utal, hogy a ferrocén két π -ciklopentadién (cp) gyűrűje oly mértékben stabilizálja az ^{57}Fe elektronszerkezetét, hogy azt a fullerén már nem képes lényegesen befolyásolni a C₆₀(ferrocén)₂ komplexben.

A dekametil-ferrocén esetében tapasztalt alacsonyabb ^{57}Fe izomereltolódás (3. táblázat) az elektrondonor metilcsoportoknak tulajdonítható. A metilcsoportok hatásaként a cp gyűrűkön, majd azokon belül az ^{57}Fe -mag 4s elektronpályáján megjelen6 többlet-elektrontöltés ugyanis az ^{57}Fe -mag helyén az elektrons6rűség megn6vekedését eredményezi, ami az ^{57}Fe izomereltolódás csökkenésében nyilvánul meg.

2. táblázat

A fullerén(ferrocén)₂ ⁵⁷Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése

T[K]	Izomereltolódás mm s ⁻¹	Kvadrupólus-felhasadás mm s ⁻¹
79,4	0,527	2,375
90,0	0,525	2,371
100,0	0,521	2,367
120,0	0,516	2,366
140,0	0,509	2,362
160,0	0,500	2,361
179,3	0,490	2,362
199,2	0,485	2,367
221,3	0,478	2,376
246,8	0,470	2,391
270,0	0,454	2,393
288,6	0,450	2,391

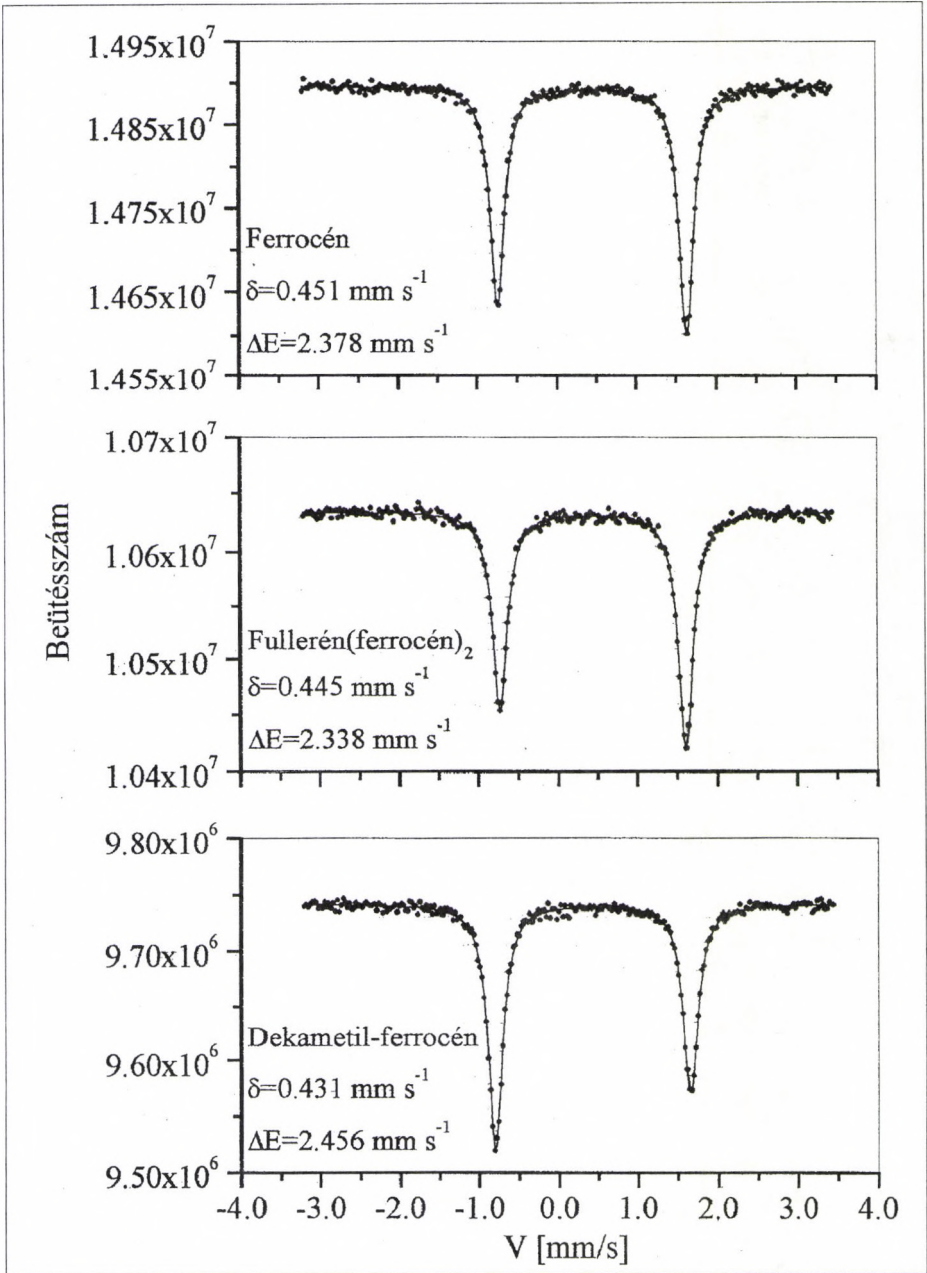
Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0,001 mm/s és 0,003 mm/s

3. táblázat

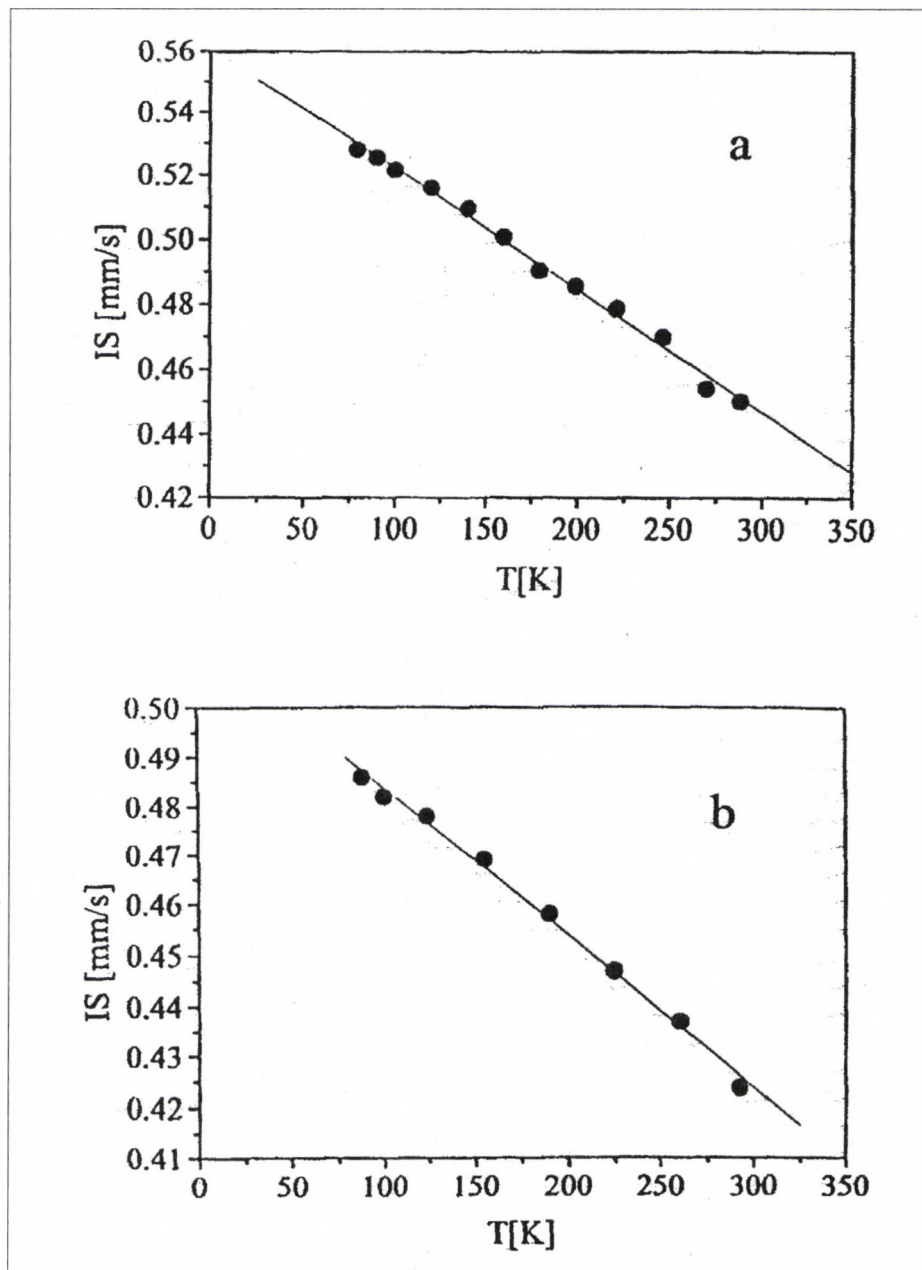
A dekametil-ferrocén ⁵⁷Fe Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése

T[K]	Izomereltolódás mm s ⁻¹	Kvadrupólus-felhasadás mm s ⁻¹
88,3	0,486	2,478
100,0	0,482	2,471
124,0	0,478	2,477
155,0	0,469	2,478
190,0	0,458	2,491
224,5	0,447	2,529
260,4	0,437	2,605
292,5	0,424	2,565

Az izomereltolódás- és kvadrupólusfelhasadás-értékek bizonytalansága rendre 0,001 mm/s és 0,003 mm/s



12. ábra. A ferrocén, fullerén(ferrocén)₂ és dekametil-ferrocén szobahőmérsékleten felvett ⁵⁷Fe Mössbauer-spektruma



13. ábra. A fullerén(ferrocén)₂ (a), és dekametil-ferrocén (b) ^{57}Fe izomereltolódása a hőmérséklet függvényében

Ugyancsak a metilcsoportok hatásának tulajdonítható a dekametil-ferrocén esetében tapasztalt magasabb ^{57}Fe -kvadrupólus-felhasadás is (3. táblázat). A megnövekedett ^{57}Fe -kvadrupólus-felhasadás az elektromos térgadiens megnövekedésére utal az ^{57}Fe -mag helyén.

A 13. ábra mutatja a fullerén(ferrocén)₂ és dekametil-ferrocén ^{57}Fe -izomereltolódásának hőmérsékletfüggését. Ennek a függvénykapcsolatnak az ismeretében lehetőség nyílik az ^{57}Fe -magok *effektív rezgő tömegének* megbecslésére az egyes vegyületekben. Az *effektív rezgő tömeg* szemléletesen azon atomok összes tömegét jelenti, melyek az ^{57}Fe -maggal együtt rezegnek a szilárdtestben [39].

Az ^{57}Fe effektív rezgő tömegének kiszámításához a másodrendű Doppler-eltolódást, tehát az izomereltolódás hőmérsékletfüggését használjuk fel [39]. Abban a hőmérsékleti tartományban, amiben méréseink készültek, a másodrendű Doppler-eltolódás meredekségére a következő közelítés adható meg:

$$\frac{dIS}{dT} = \frac{-3 \cdot k_B}{M_{\text{vibr}} \cdot c} \quad (5)$$

A fenti kifejezésben k_B a Boltzmann-állandót, c pedig a fénysebességet jelöli vákuumban. (5) alapján megkaphatjuk az M_{vibr} effektív rezgő tömeg kifejezését mint az ^{57}Fe izomereltolódás hőmérsékletfüggésének függvényét:

$$M_{\text{vibr}} = \frac{-3k_B}{c \cdot \frac{dIS}{dT}} \quad (6)$$

A fullerén(ferrocén)₂-, dekametil-ferrocén- és ferrocénvegyületek esetében (6) alapján számított M_{vibr} tömegértékeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggése alapján megállapított mennyiségek

Vegyület	IS (0 K) [mm/s]	-dIS/dT [10 ⁻⁴ mm/s/K]	-dlnA/dT [10 ⁻³ K ⁻¹]	M _{vibr} [g/mól]	Θ _D [K]	Móltömeg [g/mól]
Fullerén (ferrocén) ₂	0,560(2)	3,77(10)	5,26(2)	110 ± 2,8	115,7 ± 2,5	806,4
Dekametil-ferrocén	0,514(2)	2,98(8)	9,9(8)	140 ± 4	75 ± 3,2	326,4
Ferrocén*	–	3,9	9,49	107	88	186,4

* A ferrocénre vonatkozó adatok a [30] referenciából valók

Mint az a 4. táblázatban látható, a ferrocén- és C_{60} (ferrocén)₂-mintákban gyakorlatilag azonos az ^{57}Fe -maghoz tartozó effektív rezgő tömeg (M_{vibr}) értéke. Ez azt mutatja, hogy az ^{57}Fe -atom rezgési állapotára nincs hatással a fullerén jelenléte a C_{60} (ferrocén)₂ komplexben. Ez arra utal, hogy a fullerén és ferrocén között nem lép fel erős kémiai kölcsönhatás a C_{60} (ferrocén)₂ vegyületben.

A dekametil-ferrocén móltömege kevesebb mint fele a C_{60} (ferrocén)₂ komplexének, mégis az ^{57}Fe effektív rezgő tömege a dekametil-ferrocénben $\cong 30\%$ -kal meghaladja a C_{60} (ferrocén)₂ komplexben mért M_{vibr} effektív rezgő tömeg értékét (4. táblázat). Ez azt mutatja, hogy a fullerénnel ellentétben a metilcsoportok erős kémiai kötással kapcsolódnak a Cp-gyűrűkhöz.

A Mössbauer-effektus lejátszódásának a valószínűsége a szilárdtestben arányos az ún. Mössbauer–Lamb faktorról (f). A Debye-modell alapján a Mössbauer–Lamb faktor hőmérséklettől való függésére (6) figyelembevételével a következő kifejezést kapjuk [39]:

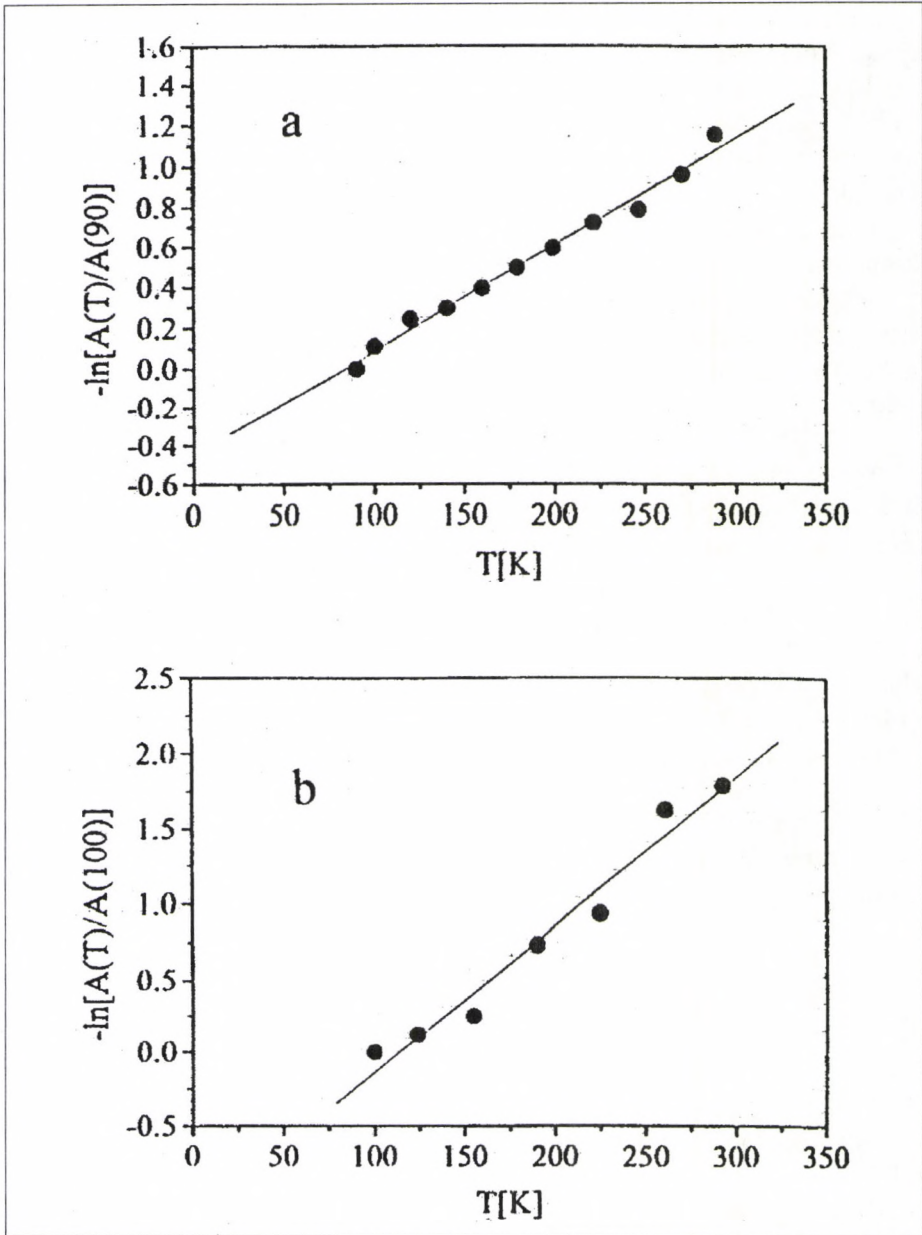
$$\frac{d(\ln f)}{dT} = \frac{-3E_{\gamma}^2}{M_{\text{vibr}} \cdot c^2 \cdot k_B \cdot \Theta_D^2}, \quad (7)$$

ahol Θ_D a Debye-hőmérsékletet, E_{γ} pedig a Mössbauer-átmenet energiáját (14,4 keV) jelenti. Tekintettel arra, hogy a Mössbauer-spektrum alatti terület arányos a Mössbauer–Lamb faktorról, a $\frac{d(\ln f)}{dT}$ meredekség közelíthető a méréseink alapján (14. ábra) megállapítható $\frac{d(\ln \frac{A(T)}{A(T_0)})}{dT}$ meredekséggel. A fentiek szerint a (7) kifejezés alapján a Debye-hőmérséklet értékére a következő adódik:

$$\Theta_D = \sqrt{\frac{E_{\gamma}^2 \cdot \frac{dIS}{dT}}{k_B \cdot c \cdot \frac{d(\ln A)}{dT}}}. \quad (8)$$

A Debye-hőmérsékletre (8) alapján kapott értékek a 4. táblázatban láthatók.

Mind a dekametil-ferrocén, mind pedig a C_{60} (ferrocén)₂ ^{57}Fe Mössbauer-spektruma *aszimmetrikus* kvadrupólus dublettet tartalmaz. Ennek az aszimmetriának legvalószínűbb okai a mért pormintában esetleges textúra jelenléte vagy a Goldanskii–Karyagin effektus lehetnek [6]. Utóbbi az ^{57}Fe -mag rezgési amplitúdójának térbeli anizotrópiája miatt léphet fel.

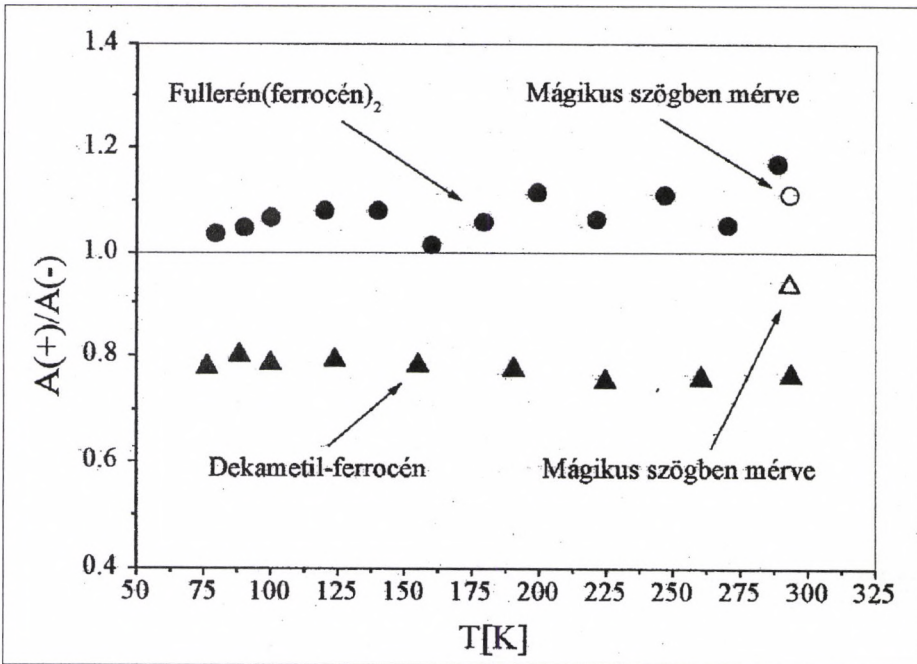


14. ábra. Az ^{57}Fe Mössbauer-spektrum alatti relatív terület, $A(T)$, a hőmérséklet exponenciálisan csökkenő függvénye mind a fullerén ($\text{ferrocén})_2$ (a), mind pedig a dekametil-ferrocén (b) esetében

Míg az úgynevezett mágikus szögben történő méréssel (amikor a sugárzás iránya a minta felületének normálisával $54,7^\circ$ -os szöget zár be) kiküszöbölhető a textúra következményeképpen előálló aszimmetria, addig a hőmérséklet csökkentése a Goldanskii–Karyagin effektus következtében előálló aszimmetriát csökkenti. Az aszimmetria jellemzésére a kvadrupólus dublett pozitív és negatív sebességekhez tartozó abszorpciós vonal területének $A(+)/A(-)$ hányadosát használjuk. A mágikus szögben való mérés, valamint a hőmérséklet csökkentése szobahőmérsékletéről a nitrogén forráspontjára az aszimmetria értékét 0,77-ről rendre 0,94-re és 0,80-ra redukálja a dekametil-ferrocén esetében.

A C_{60} (ferrocén)₂ esetében ugyanakkor az aszimmetria 1,17-ről 1,11-re, illetve 1,04-re csökken rendre a mágikus szögben való mérés és a hőmérsékletnek a nitrogén forráspontjára való csökkentése következtében (15. ábra).

A fenti eredmények azt mutatják, hogy mind a minták texturáltsága, mind pedig a Goldanskii–Karyagin effektus szerepet játszik a mért Möss-



15. ábra. A Mössbauer-spektrumok aszimmetriája a hőmérséklet függvényében. $A(+)$ és $A(-)$ rendre a pozitív, illetve negatív sebességhez tartozó vonalterületet jelenti. Üres szimbólumok jelölik a mágikus szögben történt mérés során kapott aszimmetria-értékeket

bauer-spektrumok aszimmetriájának meghatározásában. Azonban míg a dekametil-ferrocén esetében a textúra szerepe a domináns az aszimmetria kialakításában, addig a C_{60} (ferrocén) $_2$ ^{57}Fe Mössbauer-spektrumában fellépő aszimmetria elsősorban a Goldanskii–Karyagin effektus számlájára írható.

3. ^{151}Eu Mössbauer-vizsgálatok

Az európium-fullerid több változatát is elkészítették és leírták az utóbbi időben. Ginwolla és szerzőtársai az Eu_xC_{60} ($x = 1-6$) sorozatot állították elő és röntgendiffrakciót, optikai spektroszkópiát és mágneses szuszceptibilitást használtak az anyagok vizsgálatára [40]. A röntgendiffrakció szerint termékeiket amorfnak találták. Claves és munkatársai az Eu_3C_{60} és az Eu_6C_{60} tanulmányozásáról számoltak be [41, 42]. Azt találták, hogy a minták összetétele nem teljesen sztöchiometrikus, és a röntgendiffrakciós méréseik azt mutatták, hogy az Eu_3C_{60} -minta vakanciákat tartalmazó, felületen középpontban köbös (f. c. c.), míg az Eu_6C_{60} szerkezete térben, középpontban köbös (b. c. c.) szerkezetű.

A Mössbauer-mérések számára Pekker Sándor [43] Eu_3C_{60} - és $\text{RbEu}_2\text{C}_{60}$ - összetételű mintákat készített. Mi ezeknek a mintáknak a Mössbauer-spektroszkópiái vizsgálatát végeztük el. Ugyanezen mintákon szinkrotronos röntgendiffrakciós mérések is készültek.

3.1. Az európium-fulleridek előállítása

Az Eu_3C_{60} és az $\text{RbEu}_2\text{C}_{60}$ só előállítása folyékony ammóniában történt [43]. A módszer előnye az, hogy nem illékony fémek esetében is alkalmazható, továbbá az alacsony hőmérsékleten zajló folyamat miatt sem a C_{60} bomlásával, sem pedig a fémnek az edény falával történő reakciójával nem kell számolni. Ugyanakkor hátránya, hogy az ammónia nehezen távolítható el, a köztes termékek pedig a fulleridsókhoz képest is nagyon érzékenyek az oxigénre.

A komponensek sztöchiometrikus arányú keverékét (0,5 mmól) száraz kamrában (dry boxban) bemértük egy tefloncsappal ellátott, Schlenk típusú lombikba, majd ezt egy inertgázvákuum-rendszerhez csatlakoztattuk. Nagy tisztaságú ammóniagázt további szárítás és oxigénmentesítés érdekében fém-nátriumra kondenzáltunk, majd a (kb. 10 ml) folyékony ammóniát krio-desztilációval rektoredénybe juttattunk. Az edények hőmérsékletét folyékony nitrogén fölötti légtér segítségével szabályoztuk. Első lépésben az aktuális fém oldódott az ammóniában, amit a folyadék sötétkék színe jel-

zett. A hőmérséklettől függően 5–10 perc alatt beindult a kémiai reakció, ami a hőfejlődés miatt néhány perccig a folyadék erőteljes forrását eredményezte. Kb. fél óra alatt az oldat elszíntelenedett, a fekete csapadék leülepedett. Ezt követően az ammóniát visszakondenzáltuk a tárolóedénybe, majd a jobb homogenizálás érdekében a teljes folyamatot megismételtük. Az ammónia másodszori elpárologtatása után a rendszert evakuáltuk, majd a reaktoredényt leforrasztottuk. A termék ebben az állapotában nagy ammóniatartalmú, bizonytalan összetételű, amorf fekete por. A finom eloszlású szemcsék levegőre rendkívül érzékenyek.

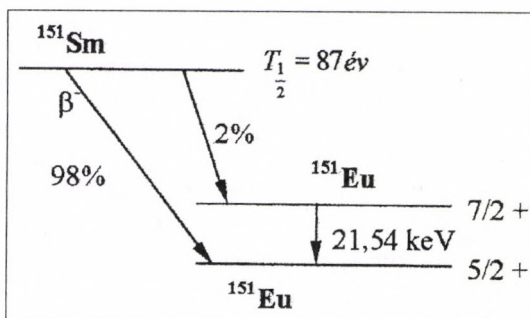
Az ammónia vákuumban történő hevítéssel távolítható el. Dinamikus körülmények között nem sikerült olyan oxigénmentességet biztosítani, ami megakadályozta volna az anyag károsodását hevítés közben. Ezért a szárazkamrában őrléssel tovább homogenizált mintát leforrasztott, L alakú evakuált csőben hőkezeltük. A cső mintát tartalmazó szárát fokozatosan 330 °C hőmérsékletre melegítettük, miközben a másikat folyékony nitrogénben tartottuk. Négy nap hőkezelés után a mintát tartalmazó részt leforrasztottuk. Az így kapott anyag már nem tartalmaz ammóniát, de kristályosságai foka még nem kielégítő. A kristályosítást 400 °C-on két hétig tartó hőkezeléssel végeztük.

Az Eu_3C_{60} mikrokristályos porok röntgendiffrakciós csúcsai élesek, a kapott rácsállandó megegyezik az irodalomban található szilárd fázisú reakcióval előállított mintáéval [41]: $a = 2,821 \pm 0,002$ nm. A $\text{RbEu}_2\text{C}_{60}$ összetételű minta esetén nem sikerült tiszta fázist meghatározni.

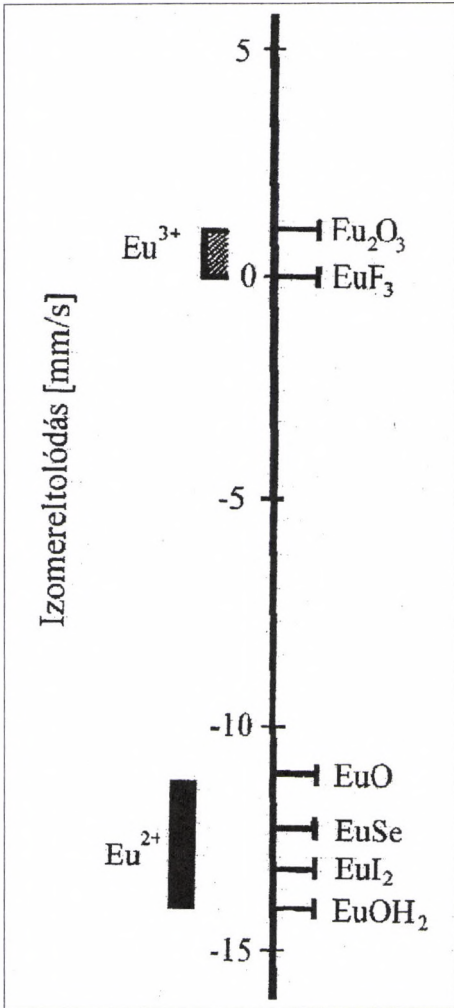
3.2. ^{151}Eu Mössbauer-spektroszkópia

A ^{151}Eu anyaeleme a ^{151}Sm , amelynek 87 éves felezési idővel, béta-bomlással alakul át európium-151-es nuklidá. A ^{151}Sm bomlásgörbéjét a 16. ábra szemlélteti. Ebből látszik, hogy a névleges aktivitásnak csak 2%-a szolgáltat 21,6 keV energiájú Mössbauer-aktív átmenetet.

A spektrumok felvételéhez 3×10^9 Bq aktivitású $^{151}\text{SmF}_3$ sugárforrást használtunk. A $4f^6 5d^1 6s^2$ elektronszerkezetű fémes európium kettes oxidációs állapotban (Eu^{2+} -



16. ábra. A ^{151}Sm -mag bomlási sémája



17. ábra. Különbözö oxidációs állapotú európiumvegyületek és európiumtövezetek izomereitoldásai

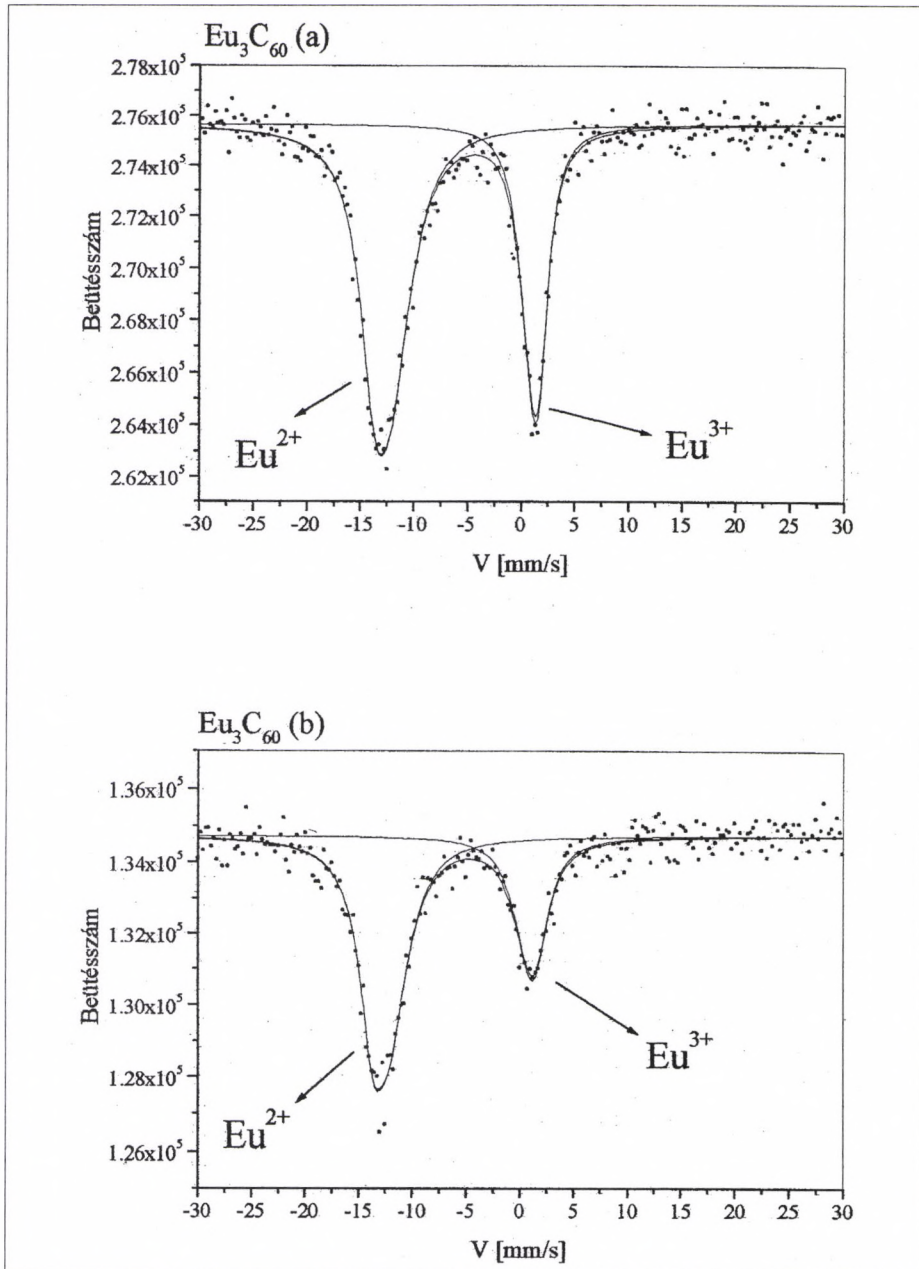
Az aszimmetria-paraméter (η) az Eu^{3+} -ban közel van a nullához mindkét mintában (lásd az 5. táblázat t). Ez egy axiálisan szimmetrikus elektromos térgadiensre utal az Eu^{3+} atommagja helyén.

Az Eu_3C_{60} -ban és a $\text{RbEu}_2\text{C}_{60}$ -ban az Eu^{2+} és Eu^{3+} Mössbauer-paraméterei, a hibahatáron belül, megegyeznek. Ez az eredmény azt sugallja, hogy a leírt preparáció során nem vegyes rubídium-európium-fullerid

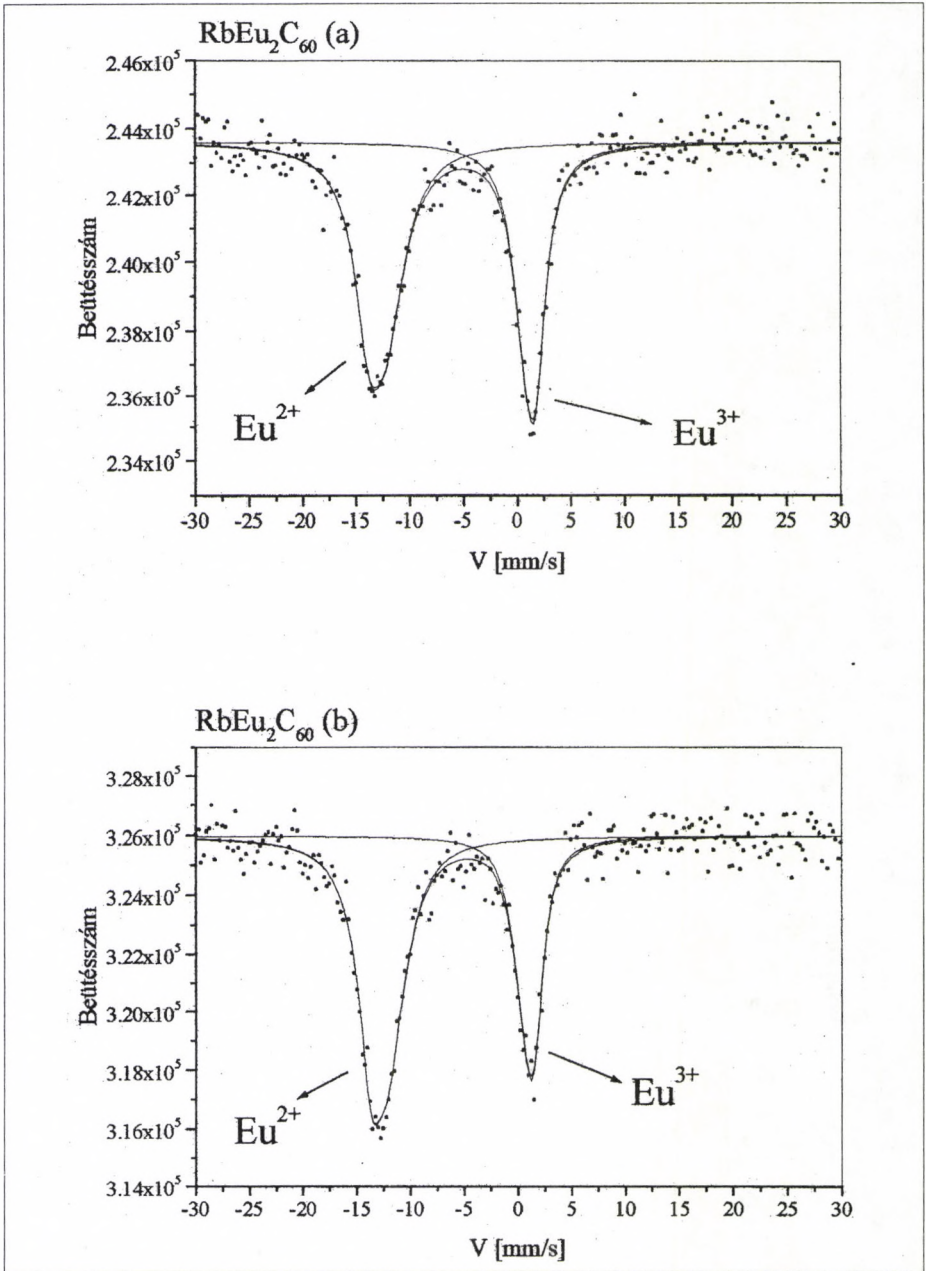
vegyületekben) $4f^65d^1$ elektronkonfigurációjú, és izomereitoldása -14 és -11 mms^{-1} között található. Az Eu^{3+} vegyületek $4f^6$ konfigurációjához $-1+0.3 \text{ mm s}^{-1}$ izomereitoldás tartozik. Ezekből az adatokból következik, hogy a $\Delta R > 0$, tehát gerjesztett állapotban nagyobb a ^{151}Eu -mag sugara. Néhány európiumvegyület izomereitoldás-értékét a 17. ábra mutatja be.

3.3. A mérések és értelmezésük

A mérések kiértékeléséhez rögzítettük a kvadrupólus-momentumot a gerjesztett és alapállapotban is: $Q_{\text{gerj}} = 1,5,10^{-28} \text{ m}^2$ és $Q_{\text{alap}} = 1,14,10^{-28} \text{ m}^2$ [44]. A spektrumokat a 18. és 19. ábra mutatja be, és a kiértékelések eredményeit, a spektrumok paramétereit az 5. táblázat sorolja fel. A leglényegesebb eredmény, hogy az európium mindkét oxidációs állapota jelen van, és az utólagos hőkezelés hatására ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, két hétig) megnö az Eu^{2+} részaránya az Eu_3C_{60} - és $\text{RbEu}_2\text{C}_{60}$ -mintában egyaránt. Ez a mérés azt jelzi, hogy a töltésmennyiség vándorol az Eu és C_{60} között, a hőkezelés hatására. Ez igen érdekes és új eredmény.



18. ábra. Az Eu_3C_{60} Mössbauer-spektruma szobahőmérsékleten, az első négynapos, 330 °C-on (a) és a második kéthetes, 400 °C-on elvégzett hőkezelés után (b)



19. ábra. A $RbEu_2C_{60}$ Mössbauer-spektruma az első négynapos, $330\text{ }^\circ\text{C}$ -on (a) és a második kéthetes $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on elvégzett hőkezelés után (b)

keletkezett, hanem külön-külön képződött a fullerid az európiummal és rubídiummal.

A székfoglaló elmondásakor és e kézirat befejezésekor az európium-fulleridok vizsgálata még folyamatban van.

5. táblázat

Az Eu_3C_{60} és az $\text{Eu}_2\text{RbC}_{60}$ Mössbauer-paraméterei

		Eu_3C_{60} (a)	$\text{Eu}_2\text{RbC}_{60}$ (a)	Eu_3C_{60} (b)	$\text{Eu}_2\text{RbC}_{60}$ (b)
Relatív terület	(Eu^{2+})	66,5%	57,4%	69,%	65,6%
	(Eu^{3+})	33,5%	42,6%	30,5%	34,4%
Izomereltolódás [mm s ⁻¹]	(Eu^{2+})	-12,66(4)	-12,84(6)	-12,69(5)	-12,72(5)
	(Eu^{3+})	1,23(4)	1,26(5)	1,07(7)	1,04(5)
V_{zz} [10 ²¹ V/m ²]	(Eu^{2+})	-6,7(3)	-6,7(3)	-6,7(3)	-6,7(3)
	(Eu^{3+})	3,7(4)	3,7(4)	3,7(4)	3,7(4)
η	(Eu^{2+})	0,5(1)	0,5(1)	0,5(1)	0,5(1)
	(Eu^{3+})	0,00(2)	0,00(2)	0,00(2)	0,00(2)
A vonalak féllérték- szélessége [mm s ⁻¹]	(Eu^{2+})	3,5(2)	3,3(2)	3,1(2)	2,9(2)
	(Eu^{3+})	2,1(1)	2,4(2)	2,9(2)	2,0(2)

A minták négy napig 330 °C-on (a) és a Mössbauer-spektrumok felvétele után, ismét, két hétig 400 °C-on lettek hőkezelve (b). A kiértékelésnél a V_{zz} és η azonosnak lett választva a 4 db spektrumban. (A V_{zz} és az η definíciót a 4. egyenlet tartalmazza)

Köszönetnyilvánítás

Úgy alakult a pályám, hogy a nukleáris tudomány eredményeit igyekeztem a kémiai kutatásokban hasznosítani. Így aztán tartós módszereim voltak, de a témáim nagy frekvenciával változtak. Ez csak úgy volt lehetséges, és úgy lehetett valamennyire eredményes, ha mindig volt olyan társam is, aki már hosszabban elidőzött az adott témában, és számomra, az átutazó számára, megbízható idegenvezető lehetett. Ennek következménye, hogy az elmúlt negyven évben többszáz, minden földrésről származó kollégának tartozom hálával, akik dolgozataim társszerzői voltak, vagy én voltam az ő társszerzőjük. Név szerinti felsorolásuk hosszadalmas lenne, de néhány nevet mégis említtek.

Henry Leidheiserrel másfél évtizeden keresztül dolgoztunk igen szoros együttműködésben, miközben a több tucat cikk mellett magyar és amerikai fiatalemberek diplomamunkái, doktori, PhD- és kandidátusi disszertációi is elkészültek. Életem egy fontos szakasza zárult le, amikor Henry visszavonult.

Burger Kálmánnal harminc esztendeje, folyamatosan cseréljük gondolatainkat, és rakjuk és csiszoljuk össze részmunkáinkat. Ezek aztán, hál' Isten, sokszor álltak össze dolgozattá.* Egyszer, néhai Korecz László barátunk közreműködésével is, könyvként jelent meg a közös munka. Jó érzés volt látni, hogy sok fiatal kutató a világ különböző részein ebből a könyvből tanulta a Mössbauer-spektroszkópiát.

Gál Miklós sok, Mössbauer-aktív atomot tartalmazó, izgalmas vegyületet készített nekünk az elmúlt évtizedekben. A fullerénvegyületek nagyobb részét is ő készítette. Köszönet érte.

Tanszéki kollégáimnak is köszönettel tartozom.

Amikor 1969-ben pozitronannihilációs labor építésébe kezdtem, Lévay Béla hamarosan csatlakozott hozzám, és a munka jelentős részét átvállalta. Nem biztos, hogy lett volna kémikus pozitronlabor Magyarországon Béla nélkül. Nagy Sanyi időnkénti „gógyizásai” jelentős lendületet adtak egy-egy munkának. Magduska (Suba Lászlóné) precíz munkája évtizedeken keresztül jelentett számomra biztos, nyugodt hátteret. Cila (Nagyné Czakó Ilona) igen jó vegyészként és ügyes kezű kísérletezőként készített el sok, sikeres publikációt a Lehigh- és az Eötvös-egyetemen egyaránt. Homonnay Zoli lassan húsz éve megállás nélkül, folyamatosan, megbízhatóan és tehetségesen szolgálja, műveli és gazdagítja a magkémiát. Kuzmann Ernő lehengetrlő munkakedvvel és munkabírással tolja, tuszkolja előre a tanszék szekerét. Süvegh Karcsi a pozitronmezők őre és művelője. Nélküle talán már nem is pozitronoznánk, és szegényebbek lennénk jó néhány „pozitronok látta” szép és érdekes történettel. A tanszék zökkenőmentes működését Fruzsínának (Böröcsök Lászlóné), Gabinak (Bor Istvánné), Mártinak (Jambrik Jánosné) és „pénzügyminiszterünknek”, Magdikának (Benke Magdolna) is meg kell köszönnöm.

Az ifjú kollégák – Vankó Gyuri, Klencsár Zoli, Domján Attila, Bokor Mónika és Marek Tamás – a tehetségüket és fel-felbuzgó szorgalmukat hozták a Magkémiára. Hogy meddig lesz folytatásunk?... Az rajtuk múlik.

Feleségem gyakran egyedül vigyázott fiainkra, amikor én jöttem-mentem a világban. Köszönet érte.

* Burger Kálmán 2000. Június 8-án elhunyt, de közös gondolataink cikké érése még folytatódni fog néhány esztendeig.

Irodalom

1. Osawa, E.: *Kagaku*, 1970, 25, 854.
2. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E.: *Nature*, 1985, 318, 162.
3. Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R.: *Nature*, 1990, 347, 354.
4. Vértes A.: *Oldatszerkezeti vizsgálatok Mössbauer-spektroszkópiával*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
5. Kiss I., Vértes A.: *Magkémia*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1979.
6. Vértes, A., Korecz, L., Burger, K.: *Mössbauer spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.
7. Vértes, A., Nagy, D. L.: *Mössbauer spectroscopy of frozen solutions*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
8. Vértes, A., Homonnay, Z.: *Mössbauer spectroscopy of sophisticated oxides*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1997.
9. Balch, A. L., Catalano, V. J., Lee, J. W.: *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3980.
10. Vaska, L.: *Science*, 1963, 140, 809. és *Acta. Chem. Res.*, 1968, 1, 335.
11. Rasinkangas, M., Pakkanen, T. T., Pakkanen, T. A., Ahlgren, M., Rouvinen, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 4901.
12. *Inorg. Synth.*, 1968, XI, 102.
13. Baddley, W. H.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 4545.
14. *Inorg. Synth.*, 1974, XV, 18.
15. Shenoy, G. K., K., Wagner, F. E.: *Mössbauer isomer shifts*. North-Holland, 1978.
16. Vértes, A., Gál, M., Wagner, F. E., Tuczek, F., Gütlich, P.: *Inorganic Chemistry*, 1993, 20, 4478.
17. Tuczek, F., Gál, M., Wagner, F. E., Vértes, A.: *Fullerene Science and Technology*, 1997, 5(2), 443–4452.
18. Wickman, H. H., Silverthorn, W. E.: *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 2333.
19. Williams, A. F., Bhaduri, S., Maddock, A. G.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1975, 1958.
20. Holsboer, F., Beck, W., Bartunik, H. D.: *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 1828.
21. Holsboer, F., Beck, W., Bartunik, H. D.: *Chem. Phys Lett.*, 1973, 18, 217.
22. McGinnetty, J. A., Ibers, J. A.: *Chem. Commun.*, 1968, 235.
23. Ohsawa, V., Saji, T.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 781.
24. Cotton, F. A., Lahuerta, Sanau, M., Schwotzer, W.: *Inorg. Chim. Acta.*, 1986, 120, 153.
25. Tuczek, F., Gál, M., Wagner, F. E., Vértes, A.: *Electrochemical Society Proceedings*, 1995, 95–10, 1092.
26. Kiss László publikálatlan eredménye.
27. Misof, K., Vogl, G., Fratzl, P., Sielemann, R., Keck, B., Yoshida, Y.: *Springer Series in Solid State Sciences, 117: Electronic Properties of Fullerenes*. Eds.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mering, S. Roth: Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1993, 44–47.
28. Douthwaite, R. E., Green, M. L. H., Stephens, A. H. H. and Turner, J. F. C.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993, 1522.
29. Christides, C., Devlin, E., Simopoulos, A., Meidine, M. F., Evans, D. J., Paul, R. L.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 11666.

30. Herber, R. H., Bauminger, E., Felner, I.: *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 1.
31. Crane, J. D., Hitchcock, P. B., Kroto, H. W., Taylor, R., Walton, D. R.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1764.
32. King, R. B., Bisnette, M. B.: *J. Organomet. Chem.*, 1967, 8, 287.
33. Struchkov, Yu. T., Andrianov, V. G., Sal'nikova, T. N., Lyafitov, I., Materikova, B.: *J. Organomet. Chem.*, 1978, 145, 213.
34. Freyberg, D. P., Robbins, J. L., Raymond, K. N., Smart, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 101, 892.
35. Almenningen, A., Haaland, A., Samdal, S., Brunvoll, J., Robbins, J., Smart, J. C.: *J. Organomet. Chem.*, 1979, 173, 293.
36. Klencsár, Z., Kuzmann, E., Vértes, A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 1996, 210, 105.
37. Nagy, G., Dézsi, I., Hillman, M.: *Journal de Physique*, 1976, 37, C6-471.
38. Wertheim, G. K., Herber, R. H.: *J. Chem. Phys.*, 1963, 38, 2106.
39. Herber, R. H.: *Chemical Mössbauer Spectroscopy*. Plenum Press, New York, 1984, 199.
40. Ginwalla, A. S., Balch, A. L., Kauzlarich, S. M., Irons, S. H., Klavins, P., Shelton, R. N.: *Chem. Mater.*, 1997, 9, 278.
41. Claves, D., Ksari-Habiles, Y., Chouteau, G., Touzain, Ph.: *Solid State Communications*, 1998, 106, 431.
42. Ksari-Habiles, Y., Claves, D., Chouteau, G., Touzain, Ph., Jeandey, Cl., Oddou, J. L., Stepanov, A.: *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, 58, 1771.
43. Vértes, A., Klencsán, Z., Kuzmann, E., Forro, L., Oszlányi, G., Pekker, S.: *J. Phys. Chem. Solids*. (Közlésre elfogadva.)
44. Lindén, J., Hietaniemi, J., Ikonen, E., Lippmaa, M., Tittonen, I., Katila, T., Karlemo, T., Karppinen, M., Niinistö, L., Ulakko, K.: *Phys. Rev.* 1992, B. 46, 8534.