

# III FORUM POLSKIEJ GRUPY EMR/EPR



pod patronatem honorowym



**prof. dr. hab. Stanisława Kistryna**  
**Prorektora Uniwersytetu Jagiellońskiego**

## MATERIAŁY FORUM

### organizatorzy:



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE



Krakowskie  
Konsorcjum  
Naukowe  
im. Mariana  
Smoluchowskiego  
materia  
energia  
przyszłość



PG-EMR/EPR

### sponsorzy:



**CAVIPAN**

ul. Św. Michała 24  
61-023 Poznań

**23-25 CZERWCA 2014, KRAKÓW**

*Streszczenia przyjęto do druku bez poprawek merytorycznych  
i na odpowiedzialność autorów*

Zdjęcie na okładce:

Kościół Najśw. Marji Panny w Krakowie

Dziesięciolecie Polski Odrodzonej - księga pamiątkowa 1918-1928, wydawnictwo  
i nakład Ilustrowanego Kuryera Codziennego, Światowida Na Szerokim Świecie,  
Kraków - Warszawa, 1928

Przygotowanie materiałów do druku:

Katarzyna Podolska-Serafin

ISBN 978-83-62139-58-3

Druk: Wydawnictwo "ATTYKA" 31-353 Kraków ul. Władysława Żeleńskiego 29

Kraków 2014

## **KOMITET NAUKOWY**

Julia Jeziarska – Uniwersytet Wrocławski, Wrocław - **Przewodnicząca**  
Kazimierz Dziliński – Politechnika Częstochowska, Częstochowa  
Wojciech Froncisz – Uniwersytet Jagielloński, Kraków  
Marek Godlewski – Instytut Fizyki PAN, Warszawa  
Nikos Guskos – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin  
Stanisław Hoffmann – Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań  
Ryszard Hrabański – Politechnika Częstochowska, Częstochowa  
Wojciech Kempański – Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań  
Małgorzata Komorowska – Politechnika Wrocławska, Wrocław  
Danuta Kruk – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn  
Jerzy Krzystek – Florida State University, Tallahassee  
Marian Kuźma – Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów  
Jacek Michalik – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa  
Józef Mościcki – Uniwersytet Jagielloński, Kraków  
Andrzej Ożarowski – Florida State University, Tallahassee  
Bohdan Padlyak – Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra  
Barbara Pilawa – Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice  
Czesław Rudowicz – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin  
Zbigniew Sojka – Uniwersytet Jagielloński, Kraków  
Ewa Szajdzińska-Piętek – Politechnika Łódzka, Łódź  
Zbigniew Trybuła – Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań  
Stefan Waplak – Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań

## **KOMITET ORGANIZACYJNY**

Zbigniew Sojka – **Przewodniczący**  
Czesław Rudowicz - **Przewodniczący PG-EMR/EPR**  
Piotr Pietrzyk - Sekretarz  
Martyna Elas  
Ryszard Gurbiel  
Krzysztof Kruczała  
Józef Mościcki  
Katarzyna Podolska-Serafin



**Welcome Address**  
**at The Third Forum EMR-PL, Kraków, 23-25 June 2014**

Professor Czesław Rudowicz,  
Chairman, Polish EMR Group

Honoured Guests, Ladies and Gentlemen:

It is a great pleasure for me, on behalf of the Council of the Polish EMR Group and the Local Organising Committee, ably headed by Prof. Zbigniew Sojka to welcome you to the Third Forum EMR-PL organized under the auspices of the Polish EMR Group [PG EMR].

We all appreciate very much the hard work and organisational efforts of our colleagues in Kraków. which have brought this Forum to fruition. I am pleased that this Forum is hosted by the Jagiellonian University, the historically first University in Poland. The special occasion of the 650 anniversary of establishment of the Jagiellonian University add special importance to the Third Forum EMR-PL. I believe that this Forum may play an important role in enhancing the present strong leadership role within Poland of the EMR research groups based in Kraków.

Continuing with the spirit of the First Forum in Rzeszów and the Second Forum in Hucisko, this Forum is open to all participants involved in EMR basic research and applications. The main aims are to bring together as many EMR (EPR/ESR & FMR/AFMR) spectroscopists working in Poland as possible as well as to promote and facilitate collaboration among the Polish EMR community. I am confident that the scientific program of the III Forum EMR-PL will satisfy most of the participants. I am also sure that the Forum will help uniting EMR spectroscopists from all over the country. As usual the most important part of any conference is to meet fellow researchers. It may be hoped that the opportunity for personal discussions provided by this meeting will be fully utilized.

I would also like to invite all participants, irrespective of their present status of membership in the Polish EMR Group, to join us at the General Meeting (GM) of the Society, to be held during the Forum. A whole range of topics of interest to the whole EMR community will be discussed. Hence, your votes and opinions are of great importance as they may shape the future course of events.

My sincere thanks go to all members of the Local Organising Committee, especially Prof. Zbigniew Sojka, the LOC Chairman, and his team, for their dedicated work to make the III Forum EMR-PL a successful meeting. Support from the Scientific Committee in nominating the invited speakers and maintaining the high standard of this Forum is also much appreciated. I wish to express our gratitude to all sponsors for their financial support, especially Faculty of Chemistry, Jagiellonian University (JU), and co-organizers of the III Forum EMR-PL: Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, JU, and Faculty of Physics, Astronomy and Applied Informatics, JU. Thanks are due to all speakers and participants, who by attending this meeting have helped to make this Forum a great success.

May I wish you all an enjoyable and stimulating experience at the Forum.

Thank you.



Czesław Rudowicz

Founder President, Asia-Pacific EPR/ESR Society [*established in Hong Kong, 1997*]  
Chairman, Polish EMR Group [*established in Rzeszów, 2010*]

# PROGRAM III FORUM EMR-PL

poniedziałek, 23 czerwca

Wydział Chemii UJ, ul. R. Ingardena 3, sala 22

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| 8.30 – 9.45  | Rejestracja          |
| 9.45 – 10.00 | Otwarcie konferencji |

## Sesja materiałowa

|               |   |
|---------------|---|
| 10.00 – 10.45 | Wykład plenarny - Jerzy Krzystek<br>EPR w wysokich częstościach i silnych polach magnetycznych  |
| 10.45 – 11.15 | Wykład - Nikos Guskos<br>Magnetic resonance study of co-modified (M,N)-TiO <sub>2</sub> (M=Fe(III), Ni(II) and Co(II))  |
| 11.15 – 11.40 | Przerwa kawowa  |
| 11.40 – 12.10 | Wykład - Maria Augustyniak-Jabłokow<br>ESR study of conductive carbon materials   |
| 12.10 – 12.30 | Komunikat - Szymon Łoś<br>Unusual electron magnetic resonance effect observed in Q band for HOPG  |
| 12.30 – 12.50 | Komunikat - Magdalena Wencka<br>Oxidation state and conformation of cobalt in Pd- and Zn- substituted LaCoO <sub>3</sub> – a new catalyst for hydrogen production |
| 12.50 – 13.10 | Komunikat - Grzegorz Leniec<br>Growth and EPR properties of ErVO <sub>4</sub> single crystals   |
| 13.10 – 14.30 | Obiad   |

## Sesja fizyczna i aparaturowa

|               |  |
|---------------|--|
| 14.30 – 15.00 | Wykład – Ryszard Gurbiel<br>Zastosowanie metody ENDOR w badaniach biocząsteczek  |
| 15.00 – 15.30 | Wykład - Wojciech Kempniński<br>EPR of nano-carbons  |
| 15.30 – 16.00 | Wykład - Ryszard Krzyminiewski<br>EPR funkcjonalizowanych nanocząstek  |
| 16.00 – 16.30 | Przerwa kawowa   |
| 16.30 – 17.00 | Wykład - Tomasz Czechowski<br>Fast EPR imaging with the rapid scan and rotated magnetic field gradient   |
| 17.00 – 17.20 | Komunikat - Kacper Nowak<br>Zastosowanie żyrotromu jako źródła promieniowania elektromagnetycznego w paramagnetycznym spinowym rezonansie elektronowym               |
| 17.20 – 17.40 | Komunikat - Ryhor Fedaruk<br>Microwave saturation of EPR lines: multiphoton effects due to magnetic-field modulation   |
| 17.40 – 18.00 | Komunikat – Grzegorz Słowik<br>Wyznaczanie względnego udziału centrów paramagnetycznych nie spełniających prawa Curie w macierzach metodą pomiaru dwutemperaturowego |
| 18.00 – 19.00 | Kolacja  |

**wtorek, 24 czerwca**

**Sesja chemiczna**

|               |  |
|---------------|--|
| 9.00 – 9.45   | Wykład plenarny - Andrzej Ożarowski<br>High-field EPR studies on binuclear and polynuclear metal complexes   |
| 9.45 – 10.15  | Wykład - Julia Jezierska<br>Wpływ geometrii mostka w dimerach miedzi(II) na izotropowe i anizotropowe oddziaływanie wymienne. Badania magnetyczne i EPR        |
| 10.15 – 10.45 | Wykład - Jacek Michalik<br>Paramagnetic centers generated radiolytically in molecular sieves exposed to carbon monoxide  |
| 10.45 – 11.10 | Przerwa kawowa   |
| 11.10 – 11.40 | Wykład - Bohdan V. Padlyak<br>EPR spectroscopy and optical absorption of the V-doped borate glasses  |
| 11.40 – 12.00 | Komunikat - Andrzej B. Więckowski<br>Copper and manganese mixed oxides in zeolites: study of EMR spectra   |
| 12.00 – 12.20 | Komunikat - Krzysztof Kruczała<br>Badanie mechanizmów degradacji polimerowych membran protonoprzewodzących metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego    |
| 12.20 – 12.40 | Komunikat - Ireneusz Stefaniuk<br>Analysis and modeling of zero-field splitting parameters for Gd <sup>3+</sup> ions at triclinic sites in CsSrCl <sub>3</sub> |
| 12.40 – 13.00 | Komunikat - Marian Kuźma<br>Magnetic transformation in Heusler NiMnIn alloys   |
| 13.00 – 14.30 | Obiad  |

**MagComp - Sesja teoretyczna i spektroskopii komputerowej**

|               |  |
|---------------|--|
| 14.30 – 15.15 | Wykład plenarny - Czesław Rudowicz<br>EMR related problems at the interface between the crystal field Hamiltonians and the zero-field splitting spin Hamiltonians              |
| 15.15 – 15.45 | Wykład - Danuta Kruk<br>Spektroskopia ESR i 2H NMR - podobieństwa i różnice  |
| 15.45 – 16.05 | Komunikat - Piotr Pietrzyk<br>Interpretacja molekularna parametrów widm EPR za pomocą relatywistycznych obliczeń DFT   |
| 16.05 – 16.25 | Komunikat - Maciej Witwicki<br>Application of theoretical methods to g matrix of phosphinyl radicals   |
| 16.25 – 16.45 | Komunikat - Mariusz Radoń<br>Stany spinowe metali przejściowych i ich znaczenie dla procesu wiązania tlenku azotu (NO). Modelowanie metodami DFT i opartymi na funkcji falowej |
| 16.45 – 17.15 | Zebranie PG-EMR  |
| 17.15 – 18.30 | Sesja posterowa / przerwa kawowa   |
| 19.30         | Kolacja konferencyjna  |

**środa, 25 czerwca**

**Sesja biologiczna**

|               |   |
|---------------|---|
| 9.00 – 9.30   | Wykład - Małgorzata Komorowska<br>Jak informacje uzyskane z widm znaczników spinowych pozwalają na interpretację zjawisk zachodzących w błonach biologicznych |
| 9.30 – 10.00  | Wykład - Kazimierz Dziliński<br>EPR spectroscopy of the reduced forms of Fe-porphyrins  |
| 10.00 – 10.20 | Komunikat - Katarzyna Gałęcka<br>Aktywacja trombocytów – pomiary metodą znaczników spinowych  |
| 10.20 – 10.40 | Komunikat - Dariusz Man<br>Wpływ rozpuszczalników niepolarnych na dynamiczne właściwości błon liposomów. Badania EPR  |
| 10.40 – 11.00 | Komunikat - Małgorzata Dutka<br>Continuous wave and pulse EPR study of magnetic interactions of Rieske cluster in rhodobacter capsulatus cytochrome bc1       |
| 11.00 – 11.20 | Przerwa kawowa  |
| 11.20 – 11.50 | Wykład - Zenon Matuszak<br>Melanin - An unique biological redox system. EPR and electrochemical investigations  |
| 11.50 – 12.10 | Komunikat - Martyna Elas<br>Three-dimensional imaging of murine tumors using EPR, MRI and US  |
| 12.10 – 12.30 | Komunikat - Ryszard Olchawa<br>Dynamika warstwy powierzchniowej błon lipidowych: model komputerowy i badania EPR  |
| 12.30 – 12.50 | Komunikat - Maria Jerzykiewicz<br>Związki kompleksowe jonów metali ciężkich z semichinonami   |
| 12.50 – 13.10 | Komunikat - Antonina Chmura-Skirińska<br>The characterization of factors influencing the formation of the $g=2$ signal in EPR spectra of animal blood         |
| 13.10 – 13.30 | Zamknięcie konferencji  |
| 13.30 – 15.00 | Obiad   |

**Zwiedzanie Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego Collegium Maius**



## SPIS STRESZCZEŃ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>WYKŁADY I KOMUNIKATY.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>SESJA MATERIAŁOWA .....</b>  | <b>17</b> |
| WYKŁAD PLENARNY   |           |
| EPR W WYSOKICH CZĘSTOŚCIACH I SILNYCH POLACH MAGNETYCZNYCH                            |           |
| <i>J. Krzystek.....</i>   | 19        |
| WYKŁAD  |           |
| MAGNETIC RESONANCE STUDY OF CO-MODIFIED (M,N)-TiO <sub>2</sub> (M=Fe(III), Ni(II)     |           |
| AND Co(II)) <i>N. Guskos .....</i>  | 22        |
| WYKŁAD  |           |
| ESR STUDY OF CONDUCTIVE CARBON MATERIALS <i>M. Augustyniak-Jabłokow ...</i>           | 23        |
| KOMUNIKAT   |           |
| UNUSUAL ELECTRON MAGNETIC RESONANCE EFFECT OBSERVED IN Q BAND                         |           |
| FOR HOPG <i>Sz. Łoś .....</i>   | 24        |
| KOMUNIKAT   |           |
| OXIDATION STATE AND CONFORMATION OF COBALT IN Pd- AND Zn-                             |           |
| SUBSTITUTED LaCoO <sub>3</sub> – A NEW CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION               |           |
| <i>M. Wencka .....</i>  | 25        |
| KOMUNIKAT   |           |
| GROWTH AND EPR PROPERTIES OF ErVO <sub>4</sub> SINGLE CRYSTALS <i>G. Leniec .....</i> | 26        |
| <b>SESJA FIZYCZNA I APARATUROWA.....</b>  | <b>27</b> |
| WYKŁAD  |           |
| ZASTOSOWANIE METODY ENDOR W BADANIACH BIOCZĄSTECZEK                                   |           |
| <i>R. Gurbiel.....</i>  | 29        |
| WYKŁAD  |           |
| EPR OF NANO-CARBONS <i>W. Kempieński.....</i>   | 30        |
| WYKŁAD  |           |
| EPR FUNKCJONALIZOWANYCH NANOCZĄSTEK <i>R. Krzyminiewski.....</i>                      | 31        |
| WYKŁAD  |           |
| FAST EPR IMAGING WITH THE RAPID SCAN AND ROTATED MAGNETIC FIELD                       |           |
| GRADIENT <i>T. Czechowski.....</i>  | 33        |
| KOMUNIKAT   |           |
| ZASTOSOWANIE ŻYROTRONU JAKO ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA                                     |           |
| ELEKTROMAGNETYCZNEGO W PARAMAGNETYCZNYM SPINOWYM                                      |           |
| REZONANSIE ELEKTRONOWYM <i>K. Nowak .....</i>   | 34        |
| KOMUNIKAT   |           |
| MICROWAVE SATURATION OF EPR LINES: MULTIPHOTON EFFECTS DUE TO                         |           |
| MAGNETIC-FIELD MODULATION <i>R. Fedaruk.....</i>                                      | 39        |
| KOMUNIKAT   |           |
| WYZNACZENIE UDZIAŁU CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH NIE                                     |           |
| SPEŁNIAJĄCYCH PRAWA CURIE W MACERAŁACH METODĄ POMIARU                                 |           |
| DWUTEMPERATUROWEGO <i>G. Słowik.....</i>  | 42        |
| <b>SESJA CHEMICZNA .....</b>  | <b>45</b> |
| WYKŁAD PLENARNY   |           |
| HIGH-FIELD EPR STUDIES ON BINUCLEAR AND POLYNUCLEAR METAL                             |           |
| COMPLEXES <i>A. Ożarowski .....</i>   | 47        |

|   |           |
|---|-----------|
| WYKŁAD  |           |
| WPLÝW GEOMETRII MOSTKA W DIMERACH MIEDZI(II) NA IZOTROPOWE I ANIZOTROPOWE ODDZIAŁYWANIE WYMIENNE. BADANIA MAGNETYCZNE I EPR <i>J. Jezierska</i> .....                   | 52        |
| WYKŁAD  |           |
| PARAMAGNETIC CENTERS GENERATED RADIOLYTICALLY IN MOLECULAR SIEVES EXPOSED TO CARBON MONOXIDE <i>J. Michalik</i> .....   | 56        |
| WYKŁAD  |           |
| EPR SPECTROSCOPY AND OPTICAL ABSORPTION OF THE V-DOPED BORATE GLASSES <i>B. Padlyak</i> .....   | 58        |
| KOMUNIKAT   |           |
| COPPER AND MANGANESE MIXED OXIDES IN ZEOLITES: STUDY OF EMR SPECTRA <i>A. B. Więckowski</i> .....   | 63        |
| KOMUNIKAT   |           |
| BADANIE MECHANIZMÓW DEGRADACJI POLIMEROWYCH MEMBRAN PROTONOPRZEWODZĄCYCH METODĄ ELEKTRONOWEGO REZONANSU PARAMAGNETYCZNEGO <i>K. Kruczata</i> .....                      | 68        |
| KOMUNIKAT   |           |
| ANALYSIS AND MODELING OF ZERO-FIELD SPLITTING PARAMETERS FOR $Gd^{3+}$ IONS AT TRICLINIC SITES IN $CsSrCl_3$ <i>I. Stefaniuk</i> .....                                  | 72        |
| KOMUNIKAT   |           |
| MAGNETIC TRANSFORMATION IN HEUSLER $NiMnIn$ ALLOYS <i>M. Kuźma</i> .....  | 74        |
| <b>MAGCOMP SESJA TEORETYCZNA I SPEKTROSKOPII KOMPUTEROWEJ .....</b>   | <b>77</b> |
| WYKŁAD PLENARNY   |           |
| EMR RELATED PROBLEMS AT THE INTERFACE BETWEEN THE CRYSTAL FIELD HAMILTONIANS AND THE ZERO-FIELD SPLITTING SPIN HAMILTONIANS <i>Cz. Rudowicz</i> .....                   | 79        |
| WYKŁAD  |           |
| SPEKTROSKOPIA ESR I 2H NMR - PODOBIENSTWA I RÓŻNICE <i>D. Kruk</i> .....  | 82        |
| KOMUNIKAT   |           |
| INTERPRETACJA MOLEKULARNA PARAMETRÓW WIDM EPR ZA POMOCĄ RELATYWISTYCZNYCH OBLICZEŃ DFT <i>P. Pietrzyk</i> .....   | 83        |
| KOMUNIKAT   |           |
| APPLICATION OF THEORETICAL METHODS TO G MATRIX OF PHOSPHINYL RADICALS <i>M. Witwicki</i> .....  | 87        |
| KOMUNIKAT   |           |
| STANY SPINOWE METALI PRZEJŚCIOWYCH I ICH ZNACZENIE DLA PROCESU WIĄZANIA TLENKU AZOTU (NO). MODELOWANIE METODAMI DFT I OPARTYMI NA FUNKCJI FALOWEJ <i>M. Radoń</i> ..... | 89        |
| <b>SESJA BIOLOGICZNA .....</b>  | <b>91</b> |
| WYKŁAD  |           |
| JAK INFORMACJE UZYSKANE Z WIDM ZNACZNIKÓW SPINOWYCH POZWALAJĄ NA INTERPRETACJĘ ZJAWISK ZACHODZĄCYCH W BŁONACH BIOLOGICZNYCH <i>M. Komorowska</i> .....                  | 93        |
| WYKŁAD  |           |
| EPR SPECTROSCOPY OF THE REDUCED FORMS OF Fe-PORPHYRINS <i>K. Dziliński</i> .  | 96        |
| KOMUNIKAT   |           |
| AKTYWACJA TROMBOCYTÓW – POMIARY METODĄ ZNACZNIKÓW SPINOWYCH <i>K. Gatecka</i> .....   | 97        |

|   |            |
|---|------------|
| KOMUNIKAT<br>WPŁYW ROZPUSZCZALNIKÓW NIEPOLARNYCH NA DYNAMICZNE<br>WŁAŚCIWOŚCI BŁON LIPOSOMÓW. BADANIA EPR <i>D. Man</i> .....                                     | 100        |
| KOMUNIKAT<br>CONTINUOUS WAVE AND PULSE EPR STUDY OF MAGNETIC INTERACTIONS<br>OF RIESKIE CLUSTER IN RHODOBACTER CAPSULATUS CYTOCHROME BC1<br><i>M. Dutka</i> ..... | 104        |
| WYKŁAD<br>MELANIN - AN UNIQUE BIOLOGICAL REDOX SYSTEM. EPR AND<br>ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS <i>Z. Matuszak</i> .....   | 105        |
| KOMUNIKAT<br>THREE-DIMENSIONAL IMAGING OF MURINE TUMORS USING EPR, MRI AND US<br><i>M. Elas</i> .....   | 106        |
| KOMUNIKAT<br>DYNAMIKA WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ BŁON LIPIDOWYCH: MODEL<br>KOMPUTEROWY I BADANIA EPR <i>R. Olchawa</i> .....   | 107        |
| KOMUNIKAT<br>ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE JONÓW METALI CIĘŻKICH Z SEMICHINONAMI<br><i>M. Jerzykiewicz</i> .....  | 111        |
| KOMUNIKAT<br>THE CHARACTERIZATION OF FACTORS INFLUENCING THE FORMATION OF<br>THE $g=2$ SIGNAL IN EPR SPECTRA OF ANIMAL BLOOD <i>A. Chmura-Skirlińska</i> ....     | 113        |
| <b>SESJA POSTEROWA</b> .....  | <b>115</b> |
| POSTER-1<br>EFFECT OF MICROWAVE POWER ON EPR SPECTRA OF DENTAL<br>BIOMATERIALS <i>J. Adamczyk</i> .....   | 117        |
| POSTER-2<br>FREE RADICALS IN UV IRRADIATED NATURAL DENTAL BIOMATERIALS<br><i>J. Adamczyk</i> .....  | 119        |
| POSTER-3<br>APPLICATION OF EPR SPECTROSCOPY TO EXAMINE PARAMAGNETIC<br>CENTERS IN NATURAL DENTAL BIOMATERIALS <i>J. Adamczyk</i> .....                            | 120        |
| POSTER-4<br>SINGLE CRYSTAL EPR SPECTROSCOPY OF NOVEL MONO- AND<br>MULTINUCLEAR Cu(II) COORDINATION POLYMERS <i>P. Aleshkevych</i> .....                           | 122        |
| POSTER-5<br>COPPER (II) IMIDAZOLATE FRAMEWORKS <i>A. Zalewska</i> .....   | 126        |
| POSTER-6<br>BADANIA EPR SYNTETYCZNYCH WĘGLANÓW WAPNIA ZNAKOWANYCH<br>WĘGLEM $^{13}\text{C}$ <i>A. Bugaj</i> .....   | 128        |
| POSTER-7<br>SIZE AND MORPHOLOGY OF CALCITE PARTICLES: EPR OF DEFECTS<br>GENERATED BY $\gamma$ AND UV RADIATION <i>Z. Kabacińska</i> .....                         | 129        |
| POSTER-8<br>EMR SPECTRA OF ZnO DOPED WITH HIGH CONCENTRACION OF Co AND Cr<br><i>B. Cieniek</i> .....  | 130        |
| POSTER-9<br>TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRON MAGNETIC RESONANCE<br>SPECTRA OF PbMnI <sub>2</sub> NANOCRYSTALS <i>I. Rogalska</i> .....                          | 134        |

|  |     |
|--|-----|
| POSTER-10  |     |
| APPLICATION OF THE EPR METHOD FOR THE STUDY OF THE IMPURITIES IN THE $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MULGRAIN AND $\text{ZrO}_2$ POWDERS USED IN THE AEROSPACE INDUSTRY <i>I. Rogalska</i> .....   | 138 |
| POSTER-11  |     |
| EMR STUDY AND SUPERPOSITION MODEL ANALYSIS OF $\text{Cr}^{3+}$ AND $\text{Fe}^{3+}$ IMPURITY IONS IN MULLITE AND $\text{Al}_2\text{O}_3$ POWDERS USED IN AEROSPACE INDUSTRY <i>I. Stefaniuk</i> .....                                | 142 |
| POSTER-12  |     |
| THE $^{27}\text{Al}$ MAS NMR STUDY OF THE $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ AND $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ GARNETS <i>B. Padlyak</i> .....  | 145 |
| POSTER-13  |     |
| REZONATORY MIKROFALOWE DO SPEKTROMETRII EPR <i>M. Derengowski</i> .....  | 149 |
| POSTER-14  |     |
| MODEL OBWODOWY UKŁADU: BADANA PRÓBKA - REZONATOR POMIAROWY DO WYKORZYSTANIA W METODZIE SZYBKIEGO PRZEJŚCIA BADANIA WIDM EPR <i>I. Tazbir</i> .....   | 150 |
| POSTER-15  |     |
| IDENTYFIKACJA KOMPLEKSÓW ADSORPCYJNYCH W PROCESIE KATALITYCZNEJ REDUKCJI $\text{NO}_x$ WĘGLOWODORAMI NA METALOZEOLITACH NIKLOWYCH – BADANIA EPR I HYSORE <i>T. Mazur</i> .....   | 153 |
| POSTER-16  |     |
| ELECTRON MAGNETIC RESONANCE STUDY OF ROS GENERATED BY $\text{H}_2\text{O}_2$ BLEACHING WITH $\text{TiO}_2$ COATED HYDROXYAPATITE/FLUOROAPATITE <i>I. Stefaniuk</i> .....   | 156 |
| POSTER-17  |     |
| BADANIA EPR REAKTYWNYCH FORM TLENU NA POWIERZCHNIACH W UKŁADZIE $\text{H}_2\text{O}_2$ - AMORFICZNE TLENKI METALI $d^0$ <i>K. Sobańska</i> .....   | 158 |
| POSTER-18  |     |
| EPR STUDY OF LAYERS OBTAINED FROM $\text{ZnCrTe}$ TARGET BY PLD METHOD <i>M. Kuźma</i> .....   | 162 |
| POSTER-19  |     |
| DYSON LINE AND MODIFIED DYSON LINE IN THE EPR MEASUREMENTS <i>V. Popovych</i> .....  | 163 |
| POSTER-20  |     |
| IŁOŚCIOWE BADANIA EPR PROCESÓW REDUKCJI I SORPCJI JONÓW CHROMU NA ZMODYFIKOWANEJ SKROBI ZIEMNIACZANEJ <i>J. Szczygieł</i> .....  | 164 |
| POSTER-21  |     |
| OXIDATIVE STABILITY OF THE LIPID FRACTION IN BAKERY PRODUCTS - THE EPR STUDY <i>K. Zawada</i> .....  | 167 |
| POSTER-22  |     |
| SPIN TRAPPING STUDIES OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF ESSENTIAL OILS IN LIPID SYSTEMS <i>K. Makarova</i> .....  | 170 |
| POSTER-23  |     |
| A QUANTITATIVE METHOD FOR NITRIC OXIDE DETERMINATION BASED ON A DOUBLE SPECTROSCOPIC ACTIVITY OF CARBOXY-PTIO <i>G. Drabik</i> .....   | 171 |
| POSTER-24  |     |
| CORRELATION OF EPR AND OPTICAL SPECTROSCOPY DATA FOR $\text{Cr}^{3+}$ AND $\text{Mn}^{2+}$ IONS DOPED INTO YTTRIUM ALUMINUM BORATE $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ CRYSTAL – EXTRACTING LOW SYMMETRY ASPECTS <i>Cz. Rudowicz</i> ..... | 172 |

|  |     |
|--|-----|
| POSTER-25  |     |
| RELATYWISTYCZNE OBLICZENIA DFT PARAMETRÓW WIDM EPR<br>POWIERZCHNIOWYCH ADDUKTÓW NIKLU Z KLASTERAMI ZEOLITÓW<br><i>K. Podolska-Serafin</i> .....  | 174 |
| POSTER-26  |     |
| DELOCALIZATION ERROR AND 'FUNCTIONAL TUNING' IN KOHN-SHAM<br>CALCULATIONS OF MOLECULAR PROPERTIES <i>M. Srebro</i> .....   | 178 |
| POSTER-27  |     |
| INFLUENCE OF ROTATIONAL DYNAMICS ON ESR AND 2HNMR LINESHAPE<br><i>A. Kubica-Misztal</i> .....  | 182 |
| POSTER-28  |     |
| EPR STUDY OF ERYTHROCYTES PROPERTIES AFTER IN VITRO TREATMENT<br>WITH UREA <i>K. Gwoździński, A. Pieniążek</i> .....   | 184 |
| POSTER-29  |     |
| ILOŚCIOWE OZNACZENIA WOLNYCH RODNIKÓW WE KRWI METODĄ EPR<br>JAKO CZYNNIK PROGNOSTYCZNY WYSTĄPIENIA SKURCZU NACZYNIOWEGO<br>U CHORYCH Z KROWTOKIEM PODPAJĘCZYNÓWKOWYM <i>E. Grzywna</i> ..... | 186 |
| POSTER-30  |     |
| THE ACID-CATALYZED INTERACTION OF MELANIN WITH NITRITE IONS. AN<br>EPR INVESTIGATION <i>Z. Matuszak</i> .....  | 190 |
| POSTER-31  |     |
| INTERACTION OF CATIONIC PROCAINE DERIVATIVE WITH LIPID<br>BILAYERS IN LIPOSOME SYSTEMS. ESR AND FLUORESCENT PROBE STUDIES<br><i>E. Szajdzińska-Pietek</i> .....                              | 191 |
| POSTER-32  |     |
| ODDZIAŁYWANIE KWASÓW HUMUSOWYCH NA BŁONY LIPOSOMÓW EYL:<br>TECHNIKA EPR <i>B. Pytel</i> .....  | 193 |
| POSTER-33  |     |
| ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES OF LYSOZYME SORPTION<br>BY HYDROGEL CONTACT LENSES <i>J. Mrozińska</i> .....   | 197 |
| POSTER-34  |     |
| INTERACTION OF REACTIVE OXYGEN SPECIES (ROS) WITH ELEMENTS OF<br>GRAINS FROM CEREAL VARIETIES OF DIFFERENT OXIDATIVE STRESS<br>TOLERANCE <i>M. Łabanowska, M. Kurdziel</i> .....             | 198 |
| POSTER-35  |     |
| EFFECT OF UV IRRADIATION ON FREE RADICALS IN HASCOBASA<br>THERMALLY STERILIZED AT DIFFERENT TEMPERATURES <i>B. Pilawa</i> .....  | 199 |
| POSTER-36  |     |
| NUMERICAL ANALYSIS OF LINESHAPE OF THE MULTI-COMPONENT EPR<br>SPECTRA OF THERMALLY STERILIZED CHLORAMPHENICOL <i>B. Pilawa</i> .....   | 201 |
| POSTER-37  |     |
| EFFECT OF MICROWAVE POWER ON EPR SPECTRA OF THERMALLY<br>STERILIZED <i>EUCERINUM ANHYDRICUM</i> <i>B. Pilawa</i> .....   | 203 |
| POSTER-38  |     |
| EPR STUDIES OF FREE RADICAL FORMATION DURING THERMAL AND STEAM<br>STERILIZATION OF METAMIZOLE SODIUM <i>P. Ramos</i> .....   | 205 |
| POSTER-39  |     |
| EPR EXAMINATION OF FREE RADICALS THERMALLY FORMED IN <i>VASELINUM<br/>FLAVUM</i> <i>P. Ramos</i> .....   | 207 |

---

|   |            |
|---|------------|
| POSTER-40   |            |
| EPR STUDIES OF INTERACTIONS OF DERMATOLOGICAL MATERIALS WITH<br>FREE RADICALS <i>P. Ramos</i> .....   | 209        |
| POSTER-41   |            |
| APPLICATION OF EPR SPECTROSCOPY TO EXAMINE THE EFFECT OF<br>CISPLATIN CONCENTRATION ON FREE RADICALS IN A-2058 HUMAN<br><i>MELANOMA MALIGNUM</i> CELLS <i>M. Zdybel</i> ..... | 211        |
| POSTER-42   |            |
| EFFECT OF UV IRRADIATION ON FREE RADICALS IN SYNTHETIC MELANIN<br>AND MELANIN BIOPOLYMER FROM <i>SEPIA OFFICINALIS</i> – EPR EXAMINATION<br><i>M. Zdybel</i> .....            | 213        |
| POSTER-43   |            |
| TYPES OF PARAMAGNETIC CENTERS IN DOPA-MELANIN AND ITS<br>COMPLEXES WITH ZINC(II) AND NETILMICIN – EPR EXAMINATION IN<br>TEMPERATURES 105-300 K <i>M. Zdybel</i> .....         | 215        |
| <b>ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW STRESZCZEŃ.....</b>  | <b>217</b> |

## **WYKŁADY I KOMUNIKATY**





## **SESJA MATERIAŁOWA**



## Wykład plenarny EPR W WYSOKICH CZĘSTOŚCIACH I SILNYCH POLACH MAGNETYCZNYCH

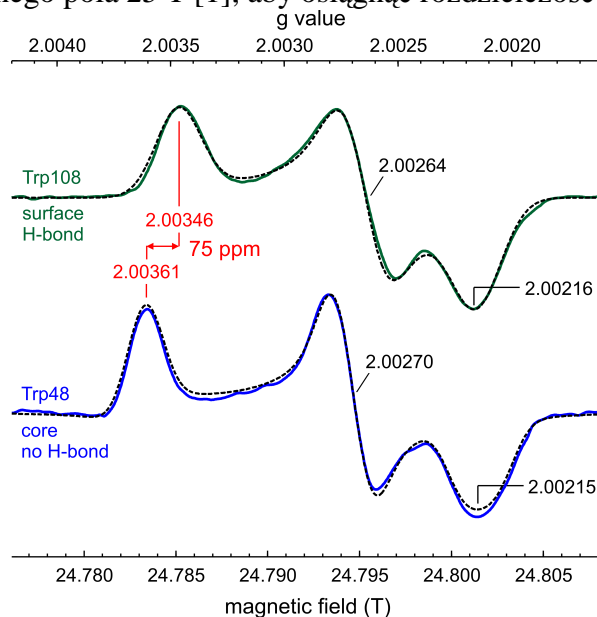
**Jerzy Krzystek**

National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee, FL 32310, USA

e-mail: krzystek@magnet.fsu.edu

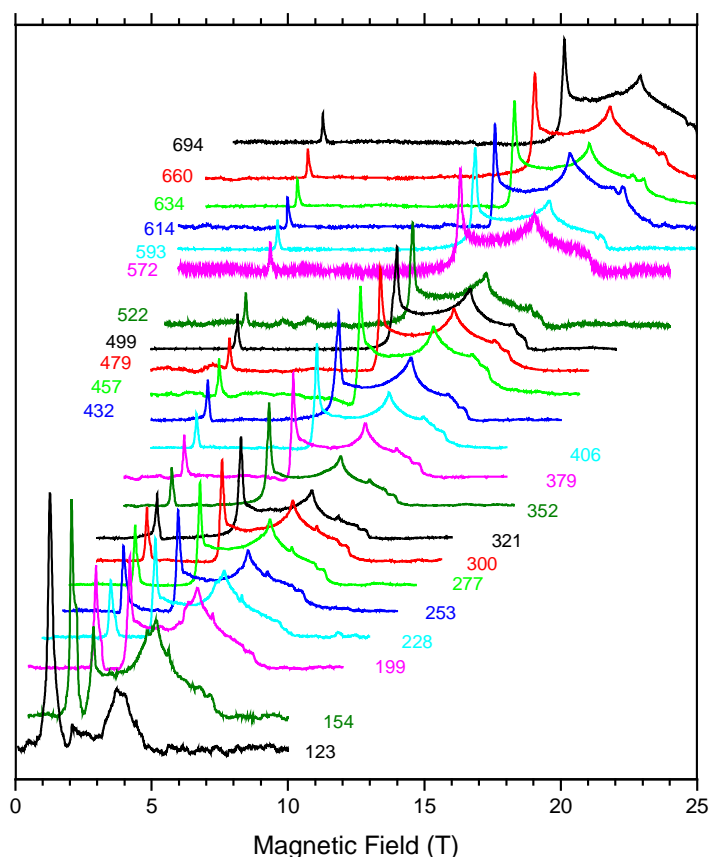
W swojej prezentacji dokonam przeglądu technik eksperymentalnych znanych pod ogólną nazwą „EPR w silnych polach” (ang.: *high-field EPR*, skrót: HFEPR). Jak postaram się pokazać, bardziej właściwą nazwą techniki jest taka jak w tytule referatu: „EPR w wysokich częstotliwościach i silnych polach”.

HFEPR można z praktycznego punktu widzenia podzielić na dwie podstawowe gałęzie: spektroskopię czynnika  $g \cong 2$  i spektroskopię czynnika  $g \neq 2$ . Spektroskopia czynnika  $g \cong 2$  stosuje się do układów spinowych, gdzie liczba  $S = 1/2$ . Przykładem są rodniki organiczne lub defekty w ciele stałym. Ten rodzaj HFEPR stosuje się również do niskospinowych jonów metali przejściowych, które posiadają jeden niesparowany elektron na powłoce 3d, a tym samym ich całkowity spin  $S$  również wynosi  $1/2$ . Przykładami takich jonów są V(IV) ( $3d^1$ ) lub Cu(II) ( $3d^9$ ). We wszystkich tych przypadkach oczekiwany rezonans przypada w polu proporcjonalnym do zastosowanej częstotliwości mikrofalowej  $\nu$ ,  $B_0 \cong h\nu / 2\beta$ . Oczywistym więc – można nawet rzec trywialnym – zastosowaniem HFEPR w takich przypadkach jest uzyskanie zwiększonej rozdzielczości czynnika  $g$ , która jest proporcjonalna zarówno do częstotliwości, jak i pola, np. w przypadku bardzo niewielkiej anizotropii tensora  $g$ . Rys. 1 pokazuje dość niedawny (2011) przykład zastosowania HFEPR do rozróżnienia dwóch rodników tryptofanowych obecnych w białku azuryinie, różniących się położeniem i uczestnictwem w wiązaniu wodorowym. Rodniki tryptofanowe charakteryzują się w ogólności bardzo niewielką anizotropią tensora  $g$ ; koniecznym więc było użycie częstotliwości sięgających 700 GHz i odpowiednio silnego pola 25 T [1], aby osiągnąć rozdzielczość ok. 75 ppm.



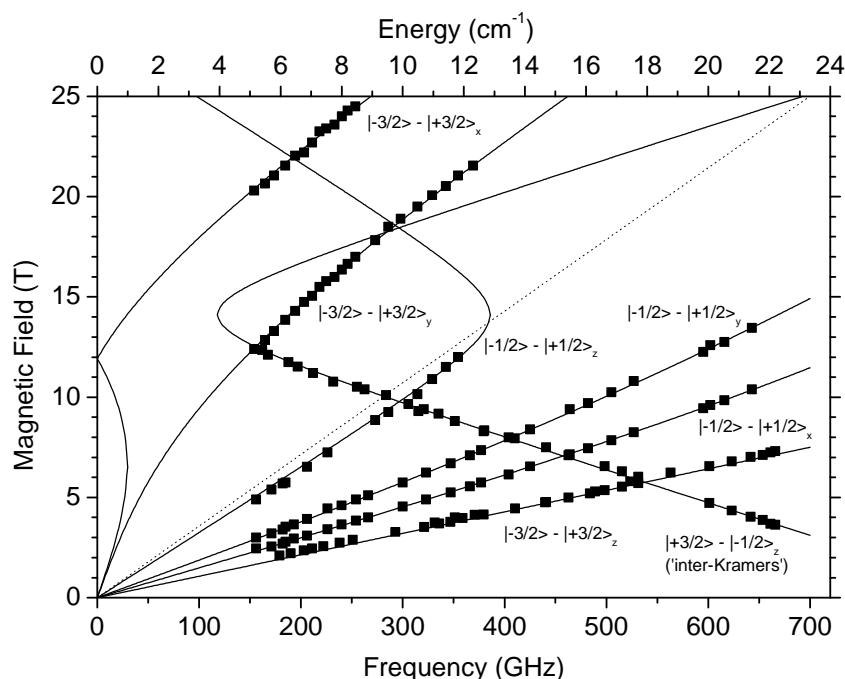
Rys.1. Widma HFEPR dwóch rodników tryptofanowych (Trp108 i Trp48) obecnych w azuryinie, otrzymane w temperaturze 5 K i częstotliwości 695 GHz wraz z symulacjami [1].

Dużo bardziej zajmująca jest spektroskopia HFEPR, gdzie efektywny czynnik  $g$  znacznie różni się od wartości 2. Przyczyny powstania warunku  $g_{\text{eff}} \neq 2$  mogą być różnorodne. Najczęstszą z nich jest zjawisko rozszczepienia w polu zerowym (ang: *zero-field splitting*, ZFS), które pojawia się w układach wysokospinowych ( $S > 1/2$ ), takich jak wiele jonów metali przejściowych, np. V(III) ( $3d^2$ ,  $S = 1$ ) lub Co(II) ( $3d^7$ ,  $S = 3/2$ ). ZFS w takich jonach osiąga znaczne wartości, rzędu  $1\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ , co powoduje, że przejścia rezonansowe rozrzucone są szeroko w dwuwymiarowej przestrzeni pole : częstość. Przykład takiej sytuacji pokazuje Rys. 2, gdzie zebrane są proszkowe widma wysokospinowego nikielu(II) ( $3d^8$ ,  $S = 1$ ) w kompleksie koordynacyjnym  $\text{HB}(\text{tBuIm})_3\text{NiBr}$  ( $\text{tBu} = \text{tert-butyl}$ ,  $\text{Im} = \text{imidazol}$ ) [2]. Inne przyczyny powstania warunku  $g_{\text{eff}} \neq 2$  to rezonans ferro- albo antyferromagnetyczny [3], jak również oddziaływania anizotropowe w magnetycznych stanach kwantowych [4].



Rys. 2. Proszkowe widma HFEPR kompleksu  $\text{HB}(\text{tBuIm})_3\text{NiBr}$  w temperaturze 4.2 K i w zmiennych częstościach (podanych w GHz) oznaczonych na wykresie. Widma zarejestrowane są w formie absorpcyjnej (a nie zwyczajowej pochodnej) z przyczyn instrumentalnych. Parametry Hamiltonianu spinowego dla tego kompleksu są następujące:  $S = 1$ ,  $D = -2.49\text{ cm}^{-1}$ ,  $|E| = 0.54\text{ cm}^{-1}$ ,  $g_x = 2.22$ ,  $g_y = g_z = 2.21$ .

Widma HFEPR w układach wysokospinowych, czyli w sytuacji  $g_{\text{eff}} \neq 2$  są zazwyczaj bardzo skomplikowane, szczególnie w przypadku widm proszkowych (lub zamrożonych roztworów). W celu ich interpretacji niezwykle pomocne jest przeprowadzenie eksperymentu w możliwie wielu częstościach, jak to pokazuje Rys. 2. Parametry Hamiltonianu spinowego uzyskuje się nie z pojedynczych widm, a z tabeli rezonansów odpowiadających poszczególnym punktom zwrotnym w funkcji częstości, dopasowując je do punktów eksperymentalnych np. metodą najmniejszych kwadratów. Metodę tę nazwaliśmy „EPR ze strojoną częstością” (ang: *tunable-frequency EPR*) [5]. Rys. 3 pokazuje jej zastosowanie do interpretacji proszkowych widm HFEPR wysokospinowego ( $S = 3/2$ ) kobaltu(II).



Rys. 3. HFEPR ze strojona częstotliwością w proszkowym widmie odpowiadającym  $S = 3/2$ . Zależność pola rezonansowego od częstotliwości (lub energii kwantu promieniowania sub-THz) dla kompleksu  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  [6]. Kwadraty odpowiadają eksperymentalnym punktom zwrotnym. Krzywe są symulowane przy użyciu dopasowanych metodą najmniejszych kwadratów parametrów Hamiltonianu spinowego:  $D = -14.76 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E| = 1.141 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_x = 2.166$ ,  $g_y = 2.170$ ,  $g_z = 2.240$ . Znak parametru  $D$  ustalono jako ujemny z symulacji widm w konkretnych częstotliwościach. Poszczególne gałęzie rezonansów są odpowiednio oznakowane. Prosta linia po przekątnej pokazuje pozycje rezonansów dla  $g = 2$ .

W dalszej części referatu poruszę problem, po co właściwie wyznacza się parametry Hamiltonianu spinowego w przykładach takich jak powyższe, a na koniec omówię techniczne aspekty HFEPR, w szczególności źródła częstotliwości sub-THz, detektory i systemy propagacji fal oraz stosowane magnesy.

### Literatura

- [1] Stoll, S.; Shafaat, H. S.; Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Tauber, M. J.; Kim, J. E.; Britt, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18098.
- [2] Nieto, I.; Bontchev, R. P.; Ozarowski, A.; Smirnov, D.; Krzystek, J.; Telser, J.; Smith, J. M., *Inorg. Chim. Acta* 2009, 362, 4449.
- [3] Fanucci, G. E.; Krzystek, J.; Meisel, M. W.; Brunel, L. C.; Talham, D. R., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5469.
- [4] Zvyagin, S. A.; Wosnitza, J.; Batista, C. D.; Tsukamoto, M.; Kawashima, N.; Krzystek, J.; Zapf, V. S.; Jaime, M.; Oliveira, N. F.; Paduan-Filho, A., *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 047205.
- [5] Krzystek, J.; Zvyagin, S. A.; Ozarowski, A.; Trofimenko, S.; Telser, J., *J. Magn. Reson.* 2006, 178, 174.
- [6] Krzystek, J.; Zvyagin, S. A.; Ozarowski, A.; Fiedler, A. T.; Brunold, T. C.; Telser, J., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2148.

National High Magnetic Field Laboratory jest utrzymywane z funduszy National Science Foundation, US Department of Energy i stanu Floryda.

## Wykład

**MAGNETIC RESONANCE STUDY OF CO-MODIFIED (M,N)-TiO<sub>2</sub> (M=Fe(III), Ni(II) AND Co(II))**

**N. Guskos**<sup>1,2</sup>, **S. Glenis**<sup>1</sup>, **G. Zolnierkiewicz**<sup>2</sup>, **A. Guskos**<sup>2</sup>, **J. Typek**<sup>2</sup>, **P. Berczynski**<sup>2</sup>, **D. Dolat**<sup>3</sup>, **S. Mozia**<sup>3</sup> and **A.W. Morawski**<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Solid State Physics, University of Athens, Panepistimioupolis, GR-157 84 Athens, Greece

<sup>2</sup>Department of Physics, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastow 48, 70-311 Szczecin, Poland

<sup>3</sup>Department of Chemical and Environmental Engineering, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastow 17, 70-310 Szczecin, Poland

e-mail: guskos@zut.edu.pl

The nM,N-TiO<sub>2</sub> (n=1, 5 and 10 wt.%; M=Fe(III), Ni(II) and Co(II)) nanocomposites have been prepared. The magnetic properties of (M,N)-TiO<sub>2</sub> nanocomposites have been investigated by FMR/EPR spectroscopy in 4-290 K range. The FMR spectra of magnetic nanoparticle agglomerates were dominant in the whole temperature range for all samples. In addition, the EPR spectra of trivalent titanium ions were recorded at low temperatures. The highest concentration of trivalent titanium ions was observed for n=1Co,N-TiO<sub>2</sub> and the lowest for n=10Co,N-TiO<sub>2</sub> sample. Concentrations of trivalent titanium ions influence on the fotocatalytic properties

**Acknowledgment**

This work partially was supported by National Centre for Science and Ministry of Science and Higher Education of Poland under project No. MNiSW/DPN/4878/TD/2010.

Wykład  
**ESR STUDY OF CONDUCTIVE CARBON MATERIALS**

**Maria A. Augustyniak-Jabłokow<sup>1</sup>, Krzysztof Tadyszak<sup>2</sup>, Roman Strzelczyk<sup>1,2</sup>, Mariusz Maćkowiak<sup>1</sup>, Stefan Lijewski<sup>1</sup>, Oleksiy Khavryuchenko<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowski Str. 17, 60-179 Poznań, Poland

<sup>2</sup>NanoBioMedical Centre, Adam Mickiewicz University, Umultowska Str. 8, 61-614 Poznań, Poland

<sup>3</sup>Chemical Department, Kyiv National Taras Shevchenko University, 64 Volodymyrska Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine

e-mail: Maria.Augustyniak@ifmpan.poznan.pl

Most of the conductive carbon materials are built of large or small, flat or bent graphene layers. When it is a common knowledge, the study of electronic structure and properties of the single graphene layers started only after discovering that such single layer can exist as a physical object. Experimental and theoretical studies of graphene shed new light on the properties of graphite as well as of the other conductive carbon materials. Here we present an approach to the ESR study of these materials based on properties of graphene.

The origin of ESR signal of graphite are conduction electrons, which are present due to overlapping of electron and hole energetic levels. For the ideal graphene layers, studied by conventional ESR method the only source of signal can be localized edge states as the conduction electrons should not be present under conditions of low magnetic field and absence of electric field. However, the ideal structures do not exist and the real graphene is less or more defected. The energy of defects, as well as of isolated zigzag edge states, is equal or close to Fermi energy, and due to autodoping some small density of delocalized electrons appears in graphene. We studied the origin and properties of ESR signal observed for the defected graphene by CW [1] and pulse [2] methods. These studies allowed formulation of following rules: i) conduction electrons are exchange coupled with electron localized on defects and despite two different sources of ESR signal only single signal with lorentzian line shape is observed; ii) the temperature dependence of signal intensity depends on the ratio of Curie paramagnetism of localized centers to Pauli paramagnetism of delocalized ones; iii) when Curie susceptibility is much higher than Pauli one (at low temperatures if density of localized centers is low) the line width show linear, Korringa type, temperature dependence; iv) due to similar values of g-factors of localized and delocalized centers the relaxation processes have to be considered in the frame of Hasegawa theory, in so called bottle neck regime.

Applicability of these rules were checked for various, ordered and disordered, carbon materials, such as nanographite, anthracite, higher anthraxolites (known also as Shungites of I type), and fully amorphous conductive carbon.

We have found that the asymmetric, powder like signal of nanographite results due to exchange averaging of g-factor anisotropy of conduction electrons, that two signals in the anthracite powder are due to grain size distribution, that paramagnetic susceptibility of single conduction electrons localized and, therefore, isolated on a very small grains, has Curie-like character. Finally we have found that relaxation times of conduction electrons are proportional to the Curie-type contribution to the total susceptibility of material, and this means that an increase of concentration of localized centers decreases line width and relaxation rate of delocalized electrons.

#### **References**

- [1] M.A. Augustyniak-Jabłokow, K. Tadyszak, M. Maćkowiak, Y.V. Yablokov, *phys. Stat. solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 2011, 5, 271.
- [2] M.A. Augustyniak-Jabłokow, K. Tadyszak, M. Maćkowiak, S. Lijewski, *Chem. Phys. Letters*, 2013, 557, 118.

Komunikat  
**UNUSUAL ELECTRON MAGNETIC RESONANCE EFFECT OBSERVED  
IN Q BAND FOR HOPG**

**Sz. Łoś<sup>1</sup>, W. Bednarski<sup>1</sup>, L. Duclaux<sup>2</sup>, W. Kempański<sup>1</sup>, S. Duber<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Molecular Physics, PAS, ul. Smoluchowskiego 17, 60179 Poznan, Poland

<sup>2</sup>University of Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

<sup>3</sup>University of Silesia ul. Uniwersytecka 4, 40007 Katowice, Poland

e-mail: szymon@ifmpan.poznan.pl

**Abstract**

The Electron Magnetic Resonance (EMR) signal of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) and related carbons materials come from conducting electrons. It was proved that conducting EMR technique is a local method which investigate electron scattering properties. Obtained results can imply inhomogeneous spectra broadening due to the signal which come from divers sample regions of different diffusion time. The Q band spectra suggest existence of exchange interaction between spins on a nearest net knot. These interaction can be interpreted as an effective internal ferromagnetic field [1] which lead to a triplet state with an anisotropic properties.

**References**

- [1] M. S. Sercheli, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silava, J.H.S. Torres, C. Rettori, Solid Stat Commun., 2002, 121, 579



Komunikat  
**OXIDATION STATE AND CONFORMATION OF COBALT  
IN Pd- AND Zn- SUBSTITUTED LaCoO<sub>3</sub> – A NEW CATALYST  
FOR HYDROGEN PRODUCTION**

**Magdalena Wencka<sup>1</sup>, Waldemar Bednarski<sup>1</sup>, Zvonko Jagličić<sup>2</sup>, Santhosh Matam<sup>3</sup>, Jagoda Kuc<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Department of Solid State Radiospectroscopy, Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Smoluchowskiego 17, PL-60179 Poznań, Poland

<sup>2</sup>Institute of Mathematics, Physics and Mechanics & University of Ljubljana, Faculty of Civil and Geodetic Engineering, Jamova 2, SLO-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>3</sup>Laboratory for Solid State Chemistry and Catalysis, EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Überlandstrasse 129, CH-8600 Dübendorf, Switzerland

e-mail: magdalena.wencka@ifmpan.poznan.pl

Among modern catalyst a La(Co,Pd)O<sub>3±δ</sub> perovskite is widely known as a potential “self-regeneration” catalyst capable to limit precious metal particles sintering under periodic reduction/oxidation cycles [1]. Searching a catalyst that supports the hydrogen production as an alternative energy source the zinc substitution makes the compound LaCo<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3-1/2x</sub> capable to activate its production via the methanol steam reforming process [2, 3]. The proposed compounds effectively convert methanol into the carbon dioxide and the hydrogen molecules at a level of about 100% and temperatures about 600 K and the highest CO<sub>2</sub> selectivity was achieved for the LaCo<sub>0.84</sub>Pd<sub>0.08</sub>Zn<sub>0.08</sub>O<sub>3-δ</sub>. Both the temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and the in-situ reduction up to 800 K temperature EPR studies confirm the Co reducibility with increasing Zn content in the studied perovskites. The EPR ex-situ Q-band measurements performed at 5 K after 1 h annealing at 800 K in the air atmosphere show two Co<sup>2+</sup> (S=1/2) axial and non-axial conformations that we assume to be a property related to the surface and the bulk. After annealing the Co<sup>2+</sup> in the axial symmetry disappears while the Co<sup>2+</sup> in the non-axial symmetry still persists. Our studies of magnetism performed on a SQUID magnetometer equipped with the 5 T electromagnet reveal the spin glass behavior with the T<sub>g</sub> temperature around 10 K depending on the composition. The experimental magnetic moment is between 2.3 μ<sub>B</sub> and 3 μ<sub>B</sub> for different composition and together with the EPR results proves the mixed 3+/2+ oxidation states of the cobalt.

#### Literature

- [1] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safanova, M. Nachtegaal, S. K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff and D. Ferri, Chem. Mater., 2012, 24, 1864
- [2] J. Kuc, M. Neumann, M. Ambrüster, D. Ferri, A. Weidenkaff, S. K. Matam: Methanol steam reforming over Pd and Zn substituted LaCoO<sub>3</sub>, 3<sup>rd</sup> International Symposium of Intermetallic Compounds in Catalysis, 19-20 June 2013, Chania, Greece
- [3] R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay, Chem. Rev., 2007, 107, 3992

#### Acknowledgments:

M.W. would like to acknowledge to dr. Zdzisław Kruczyński (on retirement for the Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland) for a valuable contribution in high temperature EPR experiments.

Komunikat  
**GROWTH AND EPR PROPERTIES OF  $\text{ErVO}_4$  SINGLE CRYSTALS**

**G. Leniec<sup>1</sup>, S.M. Kaczmarek<sup>1</sup>, M. Berkowski<sup>2</sup>, M. Głowacki<sup>2</sup>, T. Skibiński<sup>1</sup>**

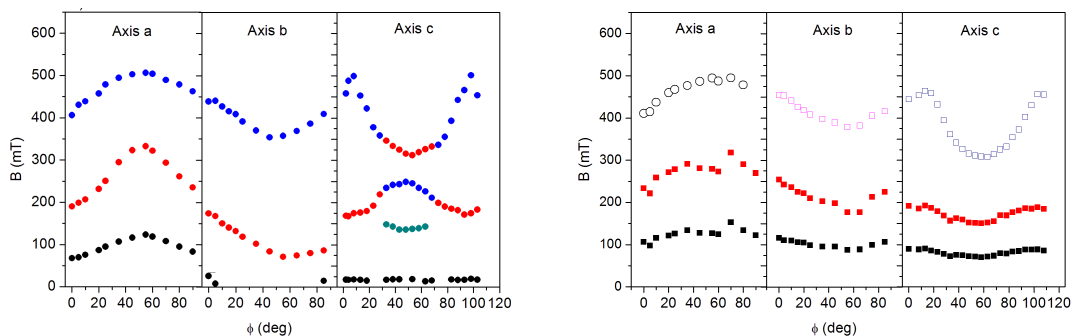
<sup>1</sup>Institute of Physics, Department of Mechanical Engineering and Mechatronics, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastów 48, 70-310 Szczecin, Poland

<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 00-908 Warsaw, Poland

e-mail: gleniec@zut.edu.pl

**Abstract**

Single crystals of  $\text{ErVO}_4$  were grown by the Czochralski method under ambient pressure in a nitrogen atmosphere. Obtained crystals were transparent with strong pink coloring. EPR spectra were recorded as a function of the applied magnetic field. Temperature and angular dependences of the EPR spectra of the samples in the 3–300 K temperature range were analyzed applying both Lorentzian-Gauss approximation for diluted one and mixed one for dense magnetic medium.



The figures present the angular dependences of resonance line positions measured when crystal is rotating perpendicularly to *a*, *b* and *c* axis at low temperatures, respectively in two cases: dense magnetic medium (left side) and diluted magnetic medium (right side).

## **SESJA FIZYCZNA I APARATUROWA**



---

Wykład  
**ZASTOSOWANIE METODY ENDOR W BADANIACH BIOCZĄSTECZEK**

**Ryszard J. Gurbiel**

Zakład Biofizyki Molekularnej, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii UJ

e-mail: ryszard.gurbiel@uj.edu.pl

Metoda podwójnego rezonansu elektronowego – jądrowego łączy ze sobą czułość metody EPR z rozdzielczością metody NMR. Metoda pozwala z jednej strony na równoczesną rejestrację sygnałów pochodzących od jąder oddziałujących z niesparowanym elektronem, a jednocześnie – dzięki możliwości selektywnego znakowania badanej cząsteczki – umożliwia wybiórczą (selektywną) rejestrację sygnałów pochodzących od pojedynczego atomu lub precyzyjnie zdefiniowanej grupy jąder.

W pierwszej części omówione zostaną podstawy metody ENDOR, mechanizm powstawania sygnału cw ENDOR oraz procedury analizy widm ENDOR stosowane w badaniach struktury metalobiałek.

W badaniach EPR biocząsteczek podstawową techniką badawczą pozostaje metoda fali ciągłej w paśmie X. W przypadku metody ENDOR powoduje to pewne problemy w interpretacji widma. Najbardziej oczywistym jest obecność szerokiego sygnału pochodzącego od protonów, który bardzo często interferuje lub przesłania sygnały pochodzące od innych jąder. Innym mniej oczywistym problemem może być na przykład rozróżnienie pomiędzy sygnałami pochodzących od słabo sprzężonych protonów i silnie sprzężonych jąder azotu. Omówione zostaną modyfikacje klasycznej metody ENDOR, które prowadzą do przezwyciężenia tych problemów: pomiary metodą fali ciągłej w wyższych pasmach mikrofalowych lub (i) pomiary metodami impulsowymi.

---

Wykład  
EPR OF NANO-CARBONS

**Wojciech Kempiański<sup>1</sup>, Damian Markowski<sup>1</sup>, Mateusz Kempiański<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Molecular Physics, PAS, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

<sup>2</sup>Faculty of Physics, A. Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

e-mail: wojkem@ifmpan.poznan.pl

Evolution of EPR spectrum for different carbon nano-materials as fullerenes, fullerenes ( $C_{60}$ ,  $A_xC_{60}$ ) [1,2], carbon nanotubes (CNTs) [3] and activated carbon fibers (ACFs) [4,5] will be characterized. Important, from the point of view of molecular electronics, spin and charge carrier localization phenomenon studied for these materials will be discussed. Results of supported experimental techniques, as SEM, HRTEM, STM and four point electrical conductivity, will be presented to justify EPR interpretations.

**References**

- [1] W. Kempiański, P. Scharff, J. Stankowski, L. Piekara-Sady, Z. Trybuła, Phys. C, 1997, 274, 232,
- [2] L. Piekara-Sady, W. Kempiański, B. Andrzejewski, L. Duclaux, Supercond. Sci. Technol. 2004, 17, 517
- [3] W. Kempiański, M. Kempiański, D. Markowski, Sz. Łoś, Nukleonika, 2013, 58(3), 371
- [4] M. Kempiański, W. Kempiański, J. Kaszyński, M. Śliwińska-Bartkowiak, Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 143103(1),
- [5] W. Kempiański, D. Markowski, M. Kempiański, M. Śliwińska-Bartkowiak, Carbon, 2013, 57, 530.

Wykład  
EPR FUNKCJONALIZOWANYCH NANOCZĄSTEK

**Ryszard Krzyminiewski<sup>1,2</sup>, Bernadeta Dobosz<sup>1,2</sup>, Joanna Kurczewska<sup>3</sup>,  
Grzegorz Schroeder<sup>3</sup>, Magdalena Bednarowicz<sup>2</sup>, Magdalena Hałupka-Bryl<sup>2</sup>,  
Tomasz Kubiak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Zakład Fizyki Medycznej, Wydział Fizyki UAM, Poznań

<sup>2</sup>Centrum NanoBioMedyczne, Poznań

<sup>3</sup>Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii UAM, Poznań

e-mail: rku@amu.edu.pl

Nanomateriały cieszą się coraz większą popularnością. Szczególnie istotna jest ich rola w medycynie. Nanocząstki magnetyczne ze względu na ich własności takie jak biodegradowalność, stabilność chemiczna czy niska toksyczność stosowane są w diagnostyce medycznej, np. w kontrastach używanych w technikach obrazowania. Bardzo ważne jest ich potencjalne zastosowanie jako nośników leków, np. antynowotworowych. W przypadku nanocząstek magnetycznych, stosując pole magnetyczne, można by skierować nanocząstkę z dołączonym lekiem bezpośrednio do miejsca chorego (guza), unikając w ten sposób ingerencji w zdrowe tkanki. Z kolei nanocząstki niemagnetyczne wydają się być obiecującymi nośnikami leków, gdzie czynnikiem uwalniającym lek byłaby zmiana pH, którego wartość jest inna w miejscu chorym (np. stan zapalny) niż zdrowym. Dlatego tak ważne jest zbadanie własności fizycznych nanocząstek i ich zachowania się w różnych warunkach (stężenie, środowisko, temperatura, pole magnetyczne, pH) zanim zostaną zastosowane w badaniach medycznych.

Zbadano dwie grupy nanocząstek. Pierwszą z nich stanowiły nanocząstki z rdzeniem magnetytu (5 nm), otoczone polimerem (PEG) lub chitozaniem z dołączonym znacznikiem spinowym TEMPO i wybranym lekiem (doxorubicyna, dopamina, amoksycyklina). Nanocząstki zbadano w roztworze chloroformu, toluenu oraz wodnym. Drugą grupę stanowiły nanocząstkę niemagnetyczne PMNT-PEG-PMNT, których potencjalnym zastosowaniem byłoby leczenie zapalenia reumatoidalnego. Nanocząstki te zbadano w roztworze chloroformu, DMF oraz wodnym.

Zastosowaną techniką badawczą była spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Badania przeprowadzono na spektrometrze EPR/ENDOR typu EMX-10 pracującym w paśmie X (9,4 GHz) firmy Bruker. Pomiary wykonano w temperaturze 77 K oraz w przedziale temperatur 120K – 293K. W przypadku próbek magnetycznych wykonano pomiary FC (field cooling) stosując pole 5000 Gs. Dla zarejestrowanych widm EPR wyznaczono parametry spektroskopowe takie jak wartość indukcji pola magnetycznego (H), szerokość linii rezonansowej ( $\Delta H$ ), współczynnik rozszczepienia spektroskopowego (g) a dla widm TEMPO czasy korelacji ( $\tau$ ). Wyniki zostały przedstawione w funkcji temperatury oraz orientacji próbki w polu magnetycznym. W ten sposób zbadano podstawowe własności wymienionych wyżej nanocząstek oraz sprawdzono ich zachowanie w różnych warunkach.

Próbki nanocząstek magnetycznych znakowanych TEMPO posłużyły również do obrazowania EPR w hydrożelu pod kątem zbadania ich dyfuzji. Pomiary te wykonano na spektrometrze ELEXSYS E540L (1 GHz) firmy Bruker korzystając z obrazowania tomograficznego. Analiza otrzymanych wyników umożliwiła sprawdzenie zmian rozkładu nanocząstek w hydrożelu z upływem czasu. Wyznaczone zostały parametry dyfuzji oraz gradienty stężeń. Badanie dyfuzji nanocząstek jest również istotne z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania jako nośnika leków.

**Literatura**

- [1] Jana Chomoucka, Jana Drbohlavova, Dalibor Huska, Vojtech Adam, Rene Kizek, Jaromir Hubalek, Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering, *Pharmacological Research*, 2010, 62, 144–149.
- [2] Joshua E. Rosen, Lorena Chan, Dar-Bin Shieh, Frank X. Gu, Iron oxide nanoparticles for targeted cancer imaging and diagnostics, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2012, 8, 275–290.
- [3] Bernadeta Dobosz, Ryszard Krzyminiewski, Grzegorz Schroeder, Joanna Kurczewska, Electron paramagnetic resonance as an effective method for a characterization of functionalized iron oxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014, 75, 594–598.
- [4] Ryszard Krzyminiewski, Tomasz Kubiak, Bernadeta Dobosz, Grzegorz Schroeder, Joanna Kurczewska, EPR spectroscopy and imaging of TEMPO-labeled magnetite Nanoparticles, *Current Applied Physics*, 2014, 14, 798-804.



Wykład  
**FAST EPR IMAGING WITH THE RAPID SCAN AND ROTATED MAGNETIC  
FIELD GRADIENT**

**T. Czechowski<sup>1</sup>, W. Chlewicki<sup>1,3</sup>, M. Baranowski<sup>1,2</sup>, K. Jurga<sup>1</sup>, E. Szcześniak<sup>1</sup>, M. Szostak<sup>1</sup>, P. Malinowski<sup>1</sup>, P. Kędzia<sup>1</sup>, P. Szczepanik<sup>1</sup>, P. Szulc<sup>1</sup>, S. Wosiński<sup>1</sup>, W. Prukala<sup>1,4</sup>, J. Jurga<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of EPR Tomography, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

<sup>2</sup>High Pressure Physics Division, Adam Mickiewicz University, 61-614 Poznan, Poland

<sup>3</sup>Department of Electrical and Computer Engineering, West Pomeranian University of Technology, 70-310 Szczecin, Poland

<sup>4</sup>Department of Organometallic Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Poland

e-mail: tomasz.czechowski@put.poznan.pl

EPR Imaging has a number of biological and medical applications, among which EPRI based oxymetry is of great importance [1]. The new oxygen concentration imaging method. A new imaging method based on direct-detected rapid scan Electron Paramagnetic Resonance (EPR) is developed and presented. To reduce the time of projections acquisition we propose to combine rapid scan of Zeeman magnetic field using high frequency sinusoidal modulation with simultaneously applied magnetic field gradient, whose orientation is changed at low frequency. The correctness of the method is confirmed by studies carried out on a phantom consisting of two LiPc samples. The images from the acquired data are reconstructed using iterative algorithms. The proposed method allows to reduce the image acquisition time up to 10 ms for 2D EPRI, and to detect the sinogram with infinitesimal angular step between projections.

In the experiment presented the time needed to acquire all data necessary for image reconstruction was reduced to about 10 ms. At this time 109 scans of magnetic field were performed and 219 projections detected. A higher number of projections may be obtained by increasing the scan frequency or by extension of the measurement time. On contrary to traditional methods, in which each projection is acquired using well defined gradient orientations, in the proposed approach continuous signal detection and the rotated gradient is used. This eliminates the time required to change the gradient settings. Continuous signal detection method allows to get a sinogram, which can be accumulated for each gradient cycle, which improves S/N of sinogram and quality of reconstructed images. By choosing the frequency of the magnetic field scan which is not a multiple of the gradient rotation frequency, it is possible to measure projection with small angle increment, which depends on the number of the gradient rotation cycles. For the presented result the angle increment has been 0.11 degree after 15 gradient cycles, and 0.04 degree after 50 gradient cycles. The reconstructed images reflect well shapes of the phantom, and show that the blurring effect which could come from magnetic field gradient rotation is not observed.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

This work was supported by National Cohesion Strategy from Innovative Economy program under project POIG.01.03.01-30-150/09. Lithium phthalocyanine was a generous gift from Dr. Harold Swartz, Department of Radiology, Dartmouth University.

#### **References:**

- [1] H. M. Swartz, *Biochem. Soc. Trans.* 30, 248 (2002).
- [2] T. Czechowski, J. Jurga, K. Jurga, patent appl. P402174 (2012).

Komunikat  
**ZASTOSOWANIE ŻYROTRONU JAKO ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA  
ELEKTROMAGNETYCZNEGO W PARAMAGNETYCZNYM SPINOWYM  
REZONANSIE ELEKTRONOWYM**

**Mariusz Hruszowiec, Edward F. Pliński, Andrzej Francik, Wojciech Czarczyński,  
Kacper Nowak, Tadeusz Więckowski**

Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki, Katedra Telekomunikacji i Teleinformatyki

e-mail: kacper.nowak@pwr.wroc.pl, mariusz.hruszowiec@pwr.edu.pl

### **Wstęp**

Szybki rozwój w wielu dziedzinach nauki i techniki, szczególnie w szeroko pojętym materiałoznawstwie oraz inżynierii materiałowej, ale również w innych polach, zwiększa zapotrzebowanie na szybkie, dokładne oraz tanie techniki badania materiałów. Do takich technik można zaliczyć m.in. techniki spektroskopowe. Występujący obecnie dynamiczny rozwój technik spektroskopowych dla różnych długości fal oraz odkrywanie nowych, atrakcyjnych źródeł mikrofal stwarzają wiele nowych możliwości wykorzystania tych technik w wymienionych dziedzinach.

Jedną z metod spektroskopowych jest spektroskopia EPR, która jest stosowana w wielu obszarach nauki - takich jak biologia, chemia i fizyka.

Jest ona wykorzystywana do wykrywania oraz identyfikacji pierwiastków oraz ośrodków paramagnetycznych. EPR jest bardzo czułą, specjalistyczną metodą, którą można stosować do badań zarówno pierwiastków podczas reakcji chemicznych, jak i przebiegu samych reakcji.

Przykładowo, wiadomo, że lód ( $H_2O$ ) jest rozkładany poprzez ekspozycję na promieniowanie o wysokiej energii. Produktami tego rozkładu są atomy i związki, takie jak H, OH i  $HO_2$ . Produkty te mogą zostać zidentyfikowane i następnie badane dzięki zastosowaniu metody EPR.

Metodę EPR można wykorzystać do wykrywania w systemach elektrochemicznych związków organicznych i nieorganicznych.

Z postaci równania określającego warunek wystąpienia rezonansu EPR:  $h\nu = g\beta B$  wynika, że obserwację sygnału EPR można prowadzić na dwa sposoby. Pierwszym jest obserwacja rezonansowej absorpcji energii w zależności od częstotliwości  $\nu$  promieniowania elektromagnetycznego, przy stałej wartości indukcji stałego pola magnetycznego. Natomiast drugim sposobem jest obserwacja rezonansowej absorpcji energii w zależności od indukcji  $B$  stałego pola magnetycznego, przy stałej częstotliwości  $\nu$ .

Eksperymenty z wykorzystaniem EPR przeprowadzane są zwykle w pasmach X i Q, rzadziej w pasmach V i W. Powszechne wykorzystywanie pasm X i Q wynika głównie z szerokiej dostępności i stosunkowo niskiej ceny wszystkich podzespołów mikrofalowych (rozwinętych na potrzeby zastosowań radarowych). Drugi powód szerokiego stosowania pasm X i Q wynika z potrzeby stosowania w tych pasmach stosunkowo słabych, stałych pól magnetycznych, o indukcjach rzędu 1 T, które mogą być wytworzone przez konwencjonalne elektromagnesy. Opracowanie takich elektromagnesów jest stosunkowo proste i tanie a ich eksploatacja jest dużo wygodniejsza niż np. elektromagnesów nadprzewodzących. Jednakże, niski współczynnik rozszczepienia spektroskopowego dla tych pasm ogranicza możliwość badań do substancji wykazujących niewielką anizotropię magnetyczną.

Pomiary przeprowadzane w paśmie fal milimetrowych, z wykorzystaniem częstotliwości  $\nu > 40GHz$ , pozwalają na osiągnięcie wyższej rozdzielczości widma dla danego współczynnika  $g$ , która zwiększa się wraz ze wzrostem częstotliwości promieniowania  $\nu$  oraz natężenia stałego, rezonansowego magnetycznego  $B_0$ .

Wykazano to m.in. w pracy [1], na podstawie analizy różnorodnych, biologicznych, polimerowych i innych systemów spinowych badanych w paśmie D.

| Waveband       | L    | X    | K    | Q    | W    | D    |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| $\lambda$ [mm] | 300  | 30   | 12.5 | 8.5  | 3.2  | 2.1  |
| f [GHz]        | 1    | 10   | 24   | 35   | 95   | 140  |
| $B_0$ [T]      | 0,04 | 0,36 | 0,86 | 1,25 | 3,39 | 5,00 |

Tabela 1. Przykładowe pasma używane w spektroskopii EPR

## Źródła promieniowania mikrofalowego

### *Magnetron*

Magnetrony były pierwszymi urządzeniami mikrofalowymi wykorzystywanymi do generacji promieniowania wielkiej częstotliwości. Pierwszy magnetron został stworzony przez Alberta Hulla w 1920r. Współczesny projekt magnetronu został zaproponowany podczas Drugiej Wojny Światowej w 1940r, przez Johna oraz Harry'ego Boota z Uniwersytetu w Birmingham. Udało się wówczas skonstruować radary, które pomimo działania impulsowego przyczyniły się do zwycięstw Aliantów nad Niemcami.

Obecnie najwięcej magnetronów wykorzystywanych jest w gospodarstwach domowych gdzie pracują jako źródła mikrofal w kuchenkach mikrofalowych, natomiast w zastosowaniach radarowych najczęściej używane są klistrony oraz lampy z falą bieżącą.

Magnetron, pomimo możliwości generacji promieniowania o dużej mocy [2] (do setek kilowatów) oraz wielkiej częstotliwości, ograniczonej głównie przyłożonym natężeniem stałego pola magnetycznego, zgodnie ze wzorem:

$$f = eB / (mc),$$

w którym  $f$  to częstotliwość drgania elektronów,  $e$  to ładunek elektronu,  $B$  to indukcja przyłożonego stałego pola magnetycznego,  $m$  to masa elektronu, a  $c$  to prędkość światła.

Charakteryzuje się on dużą niestabilnością, zarówno częstotliwości generowanego promieniowania, jak i jego fazy. Wymienione cechy sprawiły, że magnetron nie znalazł zastosowania w spektroskopii EPR.

### *Dioda Gunna*

Historycznie jednym z pierwszych półprzewodnikowych źródeł promieniowania mikrofalowego była dioda Gunna [3]. Została ona wykorzystana jako element aktywny w wielu generatorach oraz wzmacniaczach mikrofalowych. Dzięki prostej konstrukcji oraz zdolności do generowania drgań o bardzo wielkich częstotliwościach jest ona wykorzystywana w wielu urządzeniach. Diody oparte na arsenku galu zdolne są wygenerować promieniowanie o częstotliwości sięgającej 200GHz [4], natomiast częstotliwość możliwa do uzyskania przez diody zbudowane na azotku galu może sięgać 3THz [5]. Inną zaletą generatorów Gunna jest możliwość przestrajania w stosunkowo szerokim zakresie częstotliwości [6]. Niestety moc osiągnięta przez generatory Gunna zwykle nie przekracza kilku miliwatów fali ciągłej.

### *Klistron*

Klistrony podobnie jak magnetrony zostały wynalezione na początku XX wieku przez braci Varian [7].

Mogą one pracować jako wzmacniacze oraz jako generatory promieniowania elektromagnetycznego dla różnych długości fali (od radiowych po mikrofalowe). Klistrony są szeroko wykorzystywane w radarach, nadajnikach TV, komunikacji satelitarnej oraz we współczesnych akceleratorach cząstek [8].

Zasada działania klistronów opiera się na konwersji energii przyspieszonych elektronów na energię pola elektromagnetycznego, przy użyciu efektu grupowania elektronów (ang. bunching) pod wpływem pola elektrycznego. Typowy klistron składa się z działającego elektronowego, wnęki rezonansowej (lub wnęk rezonansowych) oraz kolektora lub reflektora (w typowym klistronie generacyjnym, jakim jest klistron refleksowy).

Klistrony są stabilnymi źródłami promieniowania elektromagnetycznego, które mogą zostać z powodzeniem użyte w spektroskopii EPR, jednak posiadają również swoje ograniczenia. Jednym z nich jest największa częstotliwość drgań, które mogą wygenerować, przy zachowaniu rozsądnego poziomu mocy (dziesiątek watów).

Stosunek mocy do częstotliwości dla współczesnych klistronów drastycznie spada, gdy częstotliwość ich pracy wzrasta do ponad 100 GHz.

Pewnym rozwiązaniem problemu spadku mocy generowanej przez klistrony było opracowanie tzw. klistronów o wydłużonym obszarze interakcji (ang. extended interaction klystrons, EIK), które łączą w sobie zalety zwykłych klistronów oraz lamp z falą bieżącą (TWT) [9]. Przewiduje się, że klistrony tego typu będą w stanie osiągać bardzo duże częstotliwości (do 1 THz), przy jednocześnie dużym poziomie mocy oraz stabilności częstotliwości.

Obecnie prowadzone są prace nad klistronami pracującymi na częstotliwości 670 GHz [10].

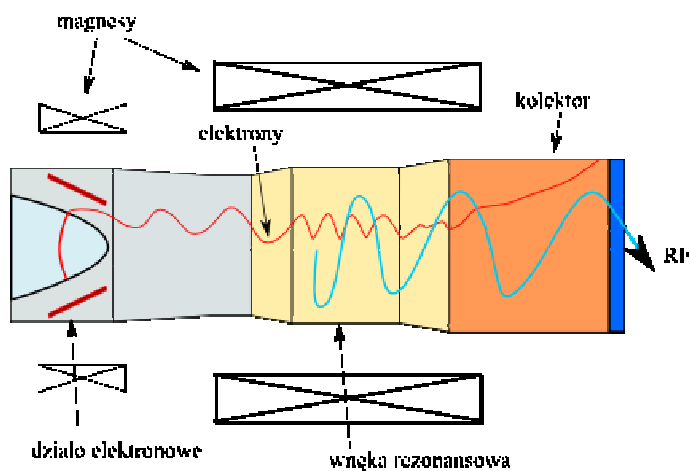
#### *Lampy z falą bieżącą*

Podobnie jak wcześniej wymienione źródła promieniowania, również lampa z falą bieżącą została wynaleziona podczas Drugiej Wojny Światowej. Stworzenie lamp tego typu przypisywane jest Rudlofowi Kompferowi oraz równolegle Nilsowi Lindenblandowi. Zasada działania, podobnie jak w przypadku klistronów, opiera się na ekstrakcji energii z przyspieszonych elektronów i przekazaniu jej części polu elektromagnetycznemu. W tym przypadku używana jest struktura opóźniająca ruch elektronów, dzięki czemu poruszają się one z prędkością zbliżoną do prędkości zmian pola elektromagnetycznego. Elektrony okresowo zostają skupiane przez magnesy lub elektromagnesy, co powoduje wystąpienie przywołanego już efektu grupowania elektronów. Lampy TWT wykorzystywane są z reguły w roli wzmacniaczy promieniowania mikrofalowego, ponadto charakteryzują się szerokim pasmem przenoszenia sygnałów, co dodatkowo czyni je bardzo dobrymi wzmacniaczami szerokopasmowymi. W przeciwieństwie do klistronów, lampy TWT pozwalają na osiągnięcie znacznej mocy nawet dla częstotliwości powyżej 100 GHz, i z tego względu są w szerokim użyciu w różnych obszarach np. telekomunikacji, technice radarowej itp.

#### **Nowe źródła promieniowania mikrofalowego**

Urządzeniami wykorzystywanymi powszechnie w eksperymentach EPR/NMR jako źródła promieniowania są żyrotrony [11]. Żyrotron został wynaleziony w ZSRR w Instytucie Radiofizyki w Gorki (obecnie Instytut Fizyki Stosowanej, Nizhny Novgorod) w latach 60 XX wieku [12]. Żyrotron (rys.1) jest typem masera będącym odpowiednikiem lasera dla częstotliwości mikrofalowych, i tak jak laser jest oscylatorem. Urządzenie to z powodzeniem znajduje zastosowanie w eksperymentach, gdzie wymagane jest źródło wytwarzające promieniowanie o stabilnej i wielkiej częstotliwości oraz dużej mocy. Największa częstotliwość uzyskiwana za pomocą żyrotronów sięga 680 GHz [13], przy możliwej do uzyskania mocy wyjściowej sięgającej 300 kW.

Pomimo, że głównym zastosowaniem dla żyrotronów jest grzanie plazmy w tokamakach, zainteresowały one eksperymentatorów zajmujących się spektroskopiami różnego typu. Już od kilku lat prowadzone są eksperymenty ze spektroskopią typu NMR/DNP [14], a pierwsze komercyjne zestawy NMR są już dostępne. Nieprzerwanie dąży się do zwiększenia oferowanej częstotliwości promieniowania, czego przykładem mogą być prace przedstawione podczas ostatnich warsztatów przeprowadzonych na Uniwersytecie w Fukui, będącym jednym z wiodących ośrodków w dziedzinie badań nad żyrotronami [15].



Rys. 1. Przykładowa konfiguracja żyrotromu

Podczas wymienionych wyżej warsztatów w Fukui zaprezentowano również wyniki jednych z najnowszych badań z dziedziny spektroskopii ESR, wykonanych z wykorzystaniem żyrotromu [16]. Eksperymenty przeprowadzono z użyciem żyrotromu pracującego na częstotliwości 154 GHz z mocą wyjściową 150 W. Użycie takiego systemu pozwoli na dalszy rozwój inżynierii materiałowej, szczególnie w kontekście materiałów o krótkim czasie relaksacji. Podobne prace trwają również w innych ośrodkach np. w MIT [17], gdzie opracowano oraz zbudowano żyrotrom pracujący na częstotliwości 460 GHz o mocy maksymalnej 100 W, z przeznaczeniem do zastosowania w spektroskopii jądrowej (NMR).

Żyrotrom jako źródło promieniowania elektromagnetycznego jest bardzo dobrze rokującym urządzeniem, głównie dzięki prostocie jego konstrukcji, sprawności oraz możliwości uzyskiwania częstotliwości sięgających kilku teraherców. Rozwojem techniki żyrotromowej zainteresowanych jest wiele krajów, w tym także Polska [18].

W przypadku, gdy do przeprowadzenia badań nie jest potrzebny duży poziom mocy (który może zostać wytworzony przez żyrotromy), można wykorzystać zupełnie inny rodzaj generatora. Jest nim mianowicie orotron, bazujący na zjawisku dyfrakcji fali elektromagnetycznej, który jest w stanie wytworzyć kilkaset miliwatów mocy promieniowania, o częstotliwości sięgającej do 400 GHz [19]. W przeciwieństwie do żyrotromu, orotron jest urządzeniem znacznie mniejszym oraz nie wymagającym bardzo silnego natężenia stałego pola magnetycznego. Ponadto nie wymaga on skomplikowanych systemów zasilania oraz chłodzenia. Moce uzyskiwane przez orotron są jednak o kilka rzędów mniejsze, od tych które może wygenerować żyrotrom.

### Podsumowanie

Omówiono krótko najważniejsze źródła promieniowania elektromagnetycznego, które z powodzeniem są lub mogą być stosowane w spektroskopii EPR. Najważniejszymi z nich, w kontekście zwiększania czułości i dalszego rozwoju spektroskopii, a w konsekwencji innych dziedzin nauki są żyrotrom oraz orotron.

Żyrotrom dzięki swojej wysokiej sprawności, możliwości generowania promieniowania ciągłego o wielkiej częstotliwości oraz dużej mocy pozwoli na badanie próbek podczas długiego czasu ekspozycji w stałych warunkach promieniowania. Orotron, dzięki kompaktowej budowie, pracy impulsowej oraz braku skomplikowanego oprzyrządowania (zasilacze, magnesy, chłodzenie) pozwoli na szybkie badania próbek, nawet w warunkach polowych.

**Literatura**

- [1] V.I. Krinichnyi, „2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems”, 1995, CRC Press.
- [2] W.E. Willshaw, L. Rushforth, A. G. Stainsby, R. Latham, A. W. Balls, A. H. King, J Instit. Elec. Eng. Radioloc., 1946, vol. 93, s.196-198.
- [3] J. B. Gunn, Solid State Commun., 1963, vol.1, s.88-91.
- [4] V. Gruzinskis, J.H. Zhao, O.Shiktorov and E. Starikov, , Materials Science Forum, 1999, vol.297-298, s.341-344.
- [5] Z.S. Gribnikov, R.R. Bashirov, V.V. Mitin, IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron., 2001, vol. 7, s.630-640.
- [6] J.E. Carlstrom, R.L. Plambeck, D. D. Thornton, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 1985, vol.33, s.610-619.
- [7] Varian, R. H.; Varian, J Appl Phys, 1939, vol.10, s.321-327.
- [8] G. Caryotakis, High Power Klystrons: Theory and Practice at the Stanford Linear Accelerator Center, 2005.
- [9] B. Steer, A. Roitman, P.Horoyski, M. Hyttinen, R.Dobbs, D.Berry, Plasma Science, 2007, s.666.
- [10] D. Chernin, R. Dobbs, M. Hyttinen et al., Plasma Science, 2011, s.1.
- [11] T. Idehara, S. Sabchevski, FIR Center Report, 2011.
- [12] V.A. Flyagin, A.V Gaponov, M.I. Petelin, V.K. Yulpatov, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., 1977, vol. 25, s.514-521.
- [13] G. S. Nusinovich, P. Sprangle, C. A. Romero-Talamas, V. L. Granatstein, J Appl Phys, vol. 109, s.083303-1-4.
- [14] V.S. Bajaj, C.T. Farrar, M.K. Hornstein, I. Mastovsky, J. Viereg, J. Bryant, B. Elna, K.E. Kreischer, R.J. Temkin, R.G. Griffin, J. Magn. Reson., 2003, vol. 160, s.147-153.
- [15] T. Fujiwara, Y. Matsuki, K. Ueda, T. Idehara, R. Ikeda, I. Ogawa, S. Nakamura, M. Toda, T. Ani, IW-FIRT2014, 2014, s.34.
- [16] S. Mitsudo, T. Tanaka, C. Umegaki, Y. Fujii, IW-FIRT2014, 2014, s.32.
- [17] M.K Hornstein, R.G. Griffin, J. Machuzak, M.A. Shapiro, R.J. Temkin, K.E. Kreischer, Pulsed Power Plasma Science, 2001.
- [18] M. Hruszowiec, W. Czarczyński, E.F. Pliński, T. Więckowski, J Tel inf. techn., 2014, vol. 1.
- [19] A.E. Fedotov, V.L. Bratman, B.S. Dumesh, P.B. Makhalov, F.S. Rusin, ,TERA-MIR, 2009.

Komunikat  
**MICROWAVE SATURATION OF EPR LINES: MULTIPHOTON EFFECTS  
 DUE TO MAGNETIC-FIELD MODULATION**

A. P. Saiko<sup>1</sup>, R. Fedaruk<sup>2</sup>, S. A. Markevich<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Institute of Physics, University of Szczecin, 70-451, Szczecin, Poland

e-mail: fedaruk@wmf.univ.szczecin.pl

Modulation of the static magnetic field and phase-sensitive detection is traditionally used to improve the signal-to-noise ratio in continuous wave (cw) measurements of electron paramagnetic resonance (EPR) signals. In these measurements electron spins interact with transverse microwave (mw) and longitudinal radiofrequency (rf) fields with the frequencies  $\omega_{mw}$  and  $\omega_{rf}$ , respectively. Such bichromatic field transforms a two-level spin system into a dynamical multilevel system and excites multiphoton transitions in this modified system. These transitions with frequencies  $\omega_{mw} + k\omega_{rf}$  ( $k = 0, \pm 1, \dots$ ), where one photon of the mw field is absorbed simultaneously with absorption or emission of an arbitrary number  $k$  of photons of the modulation rf field, have been studied in pulse [1,2] and cw [3] EPR. It has been shown [3] that both the derivative shape of the lines in standard cw EPR spectra and the distortions due to overmodulation are caused by the unresolved multiple photon transitions. It was also found that these transitions decrease the microwave saturation of an EPR line. When the modulation frequency is close to the Rabi frequency  $\omega_1$  in the mw field,  $\omega_1 \approx \omega_{rf}$ , other multiphoton transitions with frequencies determined by the amplitude  $B_2$  of the rf field are excited. These transitions have been observed in the absorption EPR signals using pulse methods [6]. The rotary saturation NMR experiment of Redfield [4] is a well-known observation of such transitions. In this cw NMR experiment, the dispersion NMR signal arising from a strong incident rf field is observed as a function of the frequency of a weaker audio-frequency field. The similar experiment with two microwave frequencies was also realized in cw EPR [5]. Note that, following Redfield's experiment, rotary saturation is observed only when detecting dispersion. On the other hand, the absorption EPR signal can be used to detect population inversion in the modified two-level spin system (qubit) interacting with photons of two frequencies. In recent years, this effect has been studied in the wide range of quantum systems due to its potential usage in a quantum amplifier or an attenuator [9].

In the present paper we demonstrate that multiple photon transitions at  $\omega_1 \approx \omega_{rf}$  can be observed at the microwave saturation of absorption EPR signals detected out-of-phase with the modulation frequency. Moreover, these signals reveal the steady-state population inversion of the dressed states of the spin system driven by the bichromatic (mw and rf) field.

The standard EPR spectrometers employ a fixed modulation frequency, usually of 100 kHz. In this case the rotary saturation can be detected by measuring the EPR signal as a function of the mw field amplitude  $B_1$ . At the 100-kHz modulation the resonance  $\omega_1 = \omega_{rf}$  is realized at the weak mw field ( $B_1 = 3.6 \mu\text{T}$ , the Rabi frequency  $\omega_1 = \gamma B_1$ , where  $\gamma$  is the electron gyromagnetic ratio). Consequently, samples with long ( $\gg \omega_1^{-1}$ ) electron spin relaxation times should be used to observe this resonance. Paramagnetic defects such as the isolated neutral substitutional nitrogen (P1 center) in diamonds are suitable for these observations. The spin coherence time  $T_2$  of P1 centers depends on their concentration and

can be changed from a few microseconds in nitrogen-rich type-Ib diamond to a few milliseconds in ultrapure diamonds [7]. In the latter case, the coherence time  $T_2$  becomes comparable with the spin-lattice relaxation time  $T_1$ , and the EPR lines are exceptionally narrow ( $< 3.6 \mu\text{T}$ ) allowing to observe modulation sidebands and saturation broadening even at the 100-kHz modulation.

Using appropriate perturbation techniques [10], expressions for the steady-state absorption EPR signals in the frame rotating with the mw frequency are derived in the case of the multiphoton transitions with frequencies  $\omega_{mw} + k\omega_{rf}$  assuming that  $\omega_1 \ll \omega_2$ ,  $\omega_1 \ll \omega_{rf}$  and in the case of rotary saturation ( $\omega_1 \approx \omega_{rf}$ ) assuming that  $\omega_1 \gg \omega_2$ ,  $\omega_2 \ll \omega_{rf}$ , where  $\omega_2 = \gamma B_2$ . In the first case our expression is equivalent to that obtained in ref. [3]. The relaxation parameters of the P1 centers were used in our calculations presented in Fig. 1. At  $\omega_1 \ll \omega_{rf}$  the first-harmonic  $90^\circ$ -out-of-phase spectrum consists of a central line and sidebands (Fig. 1a). All lines have dispersive shape. The sidebands are broadening with increasing of  $\omega_1$ . At the rotary saturation ( $\omega_1 \approx \omega_{rf}$ ), the first-harmonic  $90^\circ$ -out-of-phase absorption spectrum is strongly modified (Fig. 1b). When an increase in  $\omega_1$  changes the sign of detuning  $\sqrt{\omega_1^2 + \Delta^2} - \omega_{rf}$ , this spectrum is inverted. Here  $\Delta = \omega_0 - \omega_{mw}$ , where  $\omega_0$  is the resonant frequency of the spin system. At  $\omega_1 = 120 \text{ kHz}$  only one broadened line is observed. There is no such inversion in the first-harmonic in-phase spectrum. The signal detected in-phase with the modulation frequency is very weak due to its stronger saturation.

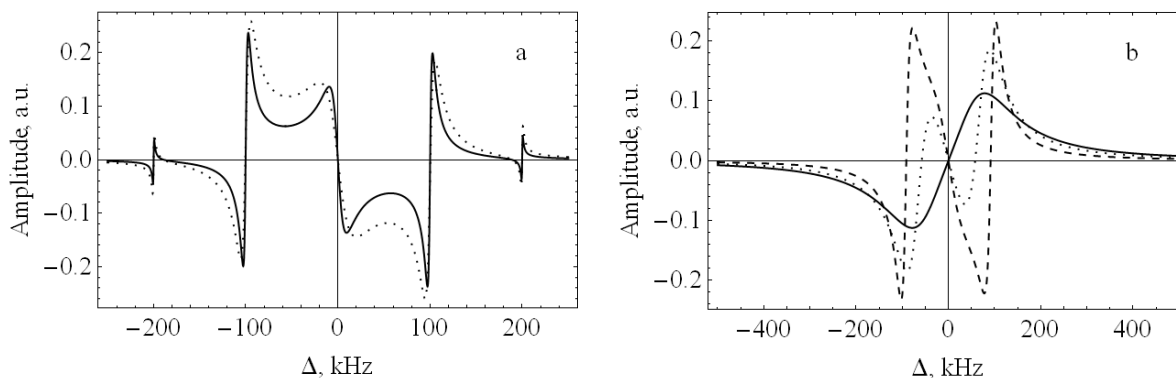


Fig. 1. Simulated field-swept cw EPR spectra. The first-harmonic  $90^\circ$ -out-of-phase absorption spectra were obtained at  $\omega_1 \ll \omega_{rf}$  (a) for  $\omega_1 = 10 \text{ kHz}$  (solid line),  $20 \text{ kHz}$  (dotted line) and at  $\omega_1 \approx \omega_{rf}$  (b) for  $\omega_1 = 40 \text{ kHz}$  (solid line),  $80 \text{ kHz}$  (dotted line),  $120 \text{ kHz}$  (dashed line).  $\omega_2 = 28 \text{ kHz}$ ,  $\omega_{rf} = 100 \text{ kHz}$ ,  $T_2 = T_1 = 2 \text{ ms}$ .

Our calculations are in agreement with the experimental results for the P1 centers in diamond presented in [8]. The inversion of the EPR signal observed in [8] has not been explained until now. The used theoretical approach [10] describes the saturation EPR signals taking into account the multiphoton transitions due to magnetic field modulation. It was found that the effective saturation of an EPR line differs sufficiently from the saturation of the single-photon EPR transition observed without field modulation. This difference is important to estimate correctly the relaxation times from the saturation EPR experimental data. The inversion of the  $90^\circ$ -out-of-phase signal reveals the steady-state population inversion of the



doubly dressed levels of the initial two-level spin system. The obtained results can be also used for other quantum systems such as quantum dots or superconductive qubits.

### References

- [1] M. Kälın, I. Gromov, and A. Schweiger, *Phys. Rev. A*, 2004, 69, 033809.
- [2] A. P. Saiko, G. G. Fedoruk, and S. A. Markevich, *J. Exp. Theor. Phys.*, 2007, 105, 893.
- [3] M. Kälın, I. Gromov, and A. Schweiger, *J. Magn. Res.*, 2003, 160, 166.
- [4] A. G. Redfield, *Phys. Rev.*, 1955, 98, 1787.
- [5] P. B. Sczaniecki, J. S. Hyde, and W. Froncisz, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93, 3891.
- [6] A. P. Saiko and G. G. Fedoruk, *JETP Letters*, 2008, 87, 128.
- [7] J. A. Van Wyk, E. C. Reynhardt, G. L. High, and I. Kiflawi, *J. Phys. D*, 1997, 30, 1790.
- [8] R. C. Barklie and J. Guven, *J. Phys. C*, 1981, 14, 3621.
- [9] S. N. Shevchenko, G. Oelsner, Ya. S. Greenberg, P. Macha, D. S. Karpov, M. Grajcar, A. N. Omelyanchouk, and E. Il'ichev, *Phys. Rev. B*, 2014, 89, 184504.
- [10] A. P. Saiko, R. Fedaruk, and S. A. Markevich, *J. Phys. B*, 2014 (to be published).

Komunikat  
**WYZNACZENIE UDZIAŁU CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH NIE  
SPEŁNIAJĄCYCH PRAWA CURIE W MACERAŁACH METODĄ  
POMIARU DWUTEMPERATUROWEGO**

**Grzegorz P. Słowik<sup>1</sup>, Andrzej B. Więckowski<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Uniwersytet Zielonogórski, Wydział Fizyki i Astronomii, Instytut Fizyki, Szafrana 4a, 65-516 Zielona Góra;

<sup>2</sup>Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Oddział Fizyki Dielektryków i Spektroskopii Molekularnej, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań.

e-mail: grzegslowik@o2.pl

Próbki macerałów węglowych nie rozkładanych termicznie: egzynitu i wityrynu badanych w niniejszej pracy uzyskano z węgla kamiennego pochodzącego z Zagłębia Górnoląskiego z Kopalni 1 Maja w Wodzisławiu o zawartości wagowej węgla pierwiastkowego C 85,6% (węgiel średniouwęglony). Badany egzynit i wityryt pochodzący z węgla półbłyszczącego posiadał odpowiednio czystość 75 i 90 % objętości a gęstości  $d$  (w  $\frac{g}{cm^3}$ ) macerałów wynosiły odpowiednio:  $d < 1,24$  – dla egzynitu oraz  $d = 1,28 \div 1,30$  dla wityrynu. W celu wyeliminowania interakcji pomiędzy grupami centrów paramagnetycznych obecnych w badanych próbkach macerałów węglowych z paramagnetycznymi atomami tlenu atmosferycznego próbki macerałów umieszczono w cienkościennych szklanych rurkach. Następnie rurki te odpompowano (czas pompowania  $t = 24$  h) osiągając próżnię rzędu  $10^{-4}$  tora. Po ukończeniu procesu ewakuacji tlenu na linii próżniowej próbki z badanymi w niniejszej pracy macerałami zatopiono pod próżnią. Przyczyną odpompowywania próbek do badań EPR jest fakt, że interakcja centrów paramagnetycznych próbek i paramagnetycznych atomów atmosferycznego tlenu przyczynia się do zmian koncentracji ogólnej liczby tych pierwszych i wpływa na szerokość mierzonych linii w zjawisku elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

Do pomiarów próbek macerałów węglowych: egzynitu i wityrynu użyto spektrometru typu S/EX wyprodukowanego przez firmę RADIOPAN-Poznań. W spektrometrze zastosowano magnetyczną modulację pola 100 kHz o amplitudzie  $0,20 \cdot 10^{-1}$  mT z częstotliwością promieniowania mikrofalowego 9,3 GHz. Tłumienie mocy mikrofalowej stosowane w pomiarach było w zakresie 0-20 dB przy maksymalnej mocy mikrofalowej generowanej przez klistron o wartości około 70 mW. Układ temperaturowy stosowany podczas wykonywania temperaturowych pomiarów EPR do niniejszej pracy wyposażony był w elektroniczny stabilizator temperatury pozwalający z dużą dokładnością uzyskiwać założone temperatury pomiarowe.

Wcześniejsze prace wykazały [1, 2], że w ogólnej grupie centrów paramagnetycznych generujących linie składowe w postaci linii o kształcie krzywej Lorentza  $LI$  widm EPR badanych w tych pracach macerałów: egzynitu i wityrynu istnieje pewna część centrów znajdujących się we wzbudzonym stanie trypletowym ( $S = 1$ ). Centra te nie stosowały się do prawa Curie w postaci  $I = C/T$  a ich wkład do intensywności linii można opisać wzorem (1):

$$I = \frac{B}{T(3 + \exp(J/kT))} \quad (1)$$

Udział centrów paramagnetycznych we wzbudzonym stanie trypletowym w ogólnej liczbie centrów paramagnetycznych zmienia się wraz z temperaturą pomiaru  $T$ . Celem niniejszej pracy było wyznaczenie udziału  $X$  sygnału EPR pochodzącego od centrów

paramagnetycznych nie podlegających prawu Curie w całkowitym sygnale EPR rejestrowanym dla badanych macerałów węglowych: egzynitu i witrynitru nie rozkładanych termicznie za pomocą pomiaru dwutemperaturowego [3].

Względny udział  $X$  centrów paramagnetycznych nie spełniających prawa Curie w badanych próbkach macerałów węglowych określa wzór (2):

$$X = \frac{\frac{I_2}{T_2} - \frac{I_1}{T_1}}{D_{NC} - \frac{T_1}{T_2}} \quad (2)$$

gdzie  $I_1$  oznacza intensywność całkowitego sygnału EPR rejestrowanego w temperaturze  $T_1$  a  $I_2$  intensywność całkowitego sygnału EPR rejestrowanego w temperaturze  $T_2$ .

Wyraz  $D_{NC}$  we wzorze (2) jest zdefiniowany poprzez iloraz wyrażony równaniem (3):

$$D_{NC} = \frac{I_{NC}(T_2)}{I_{NC}(T_1)} \quad (3)$$

We wzorze (3)  $I_{NC}(T)$  oznacza intensywność sygnału EPR pochodzącego od centrów paramagnetycznych nie podlegających prawu Curie dla danej temperatury  $T$ .

Wcześniejsze badania przy zastosowaniu metody pomiaru dwutemperaturowego podczas badania układu centrów paramagnetycznych obecnych w macerałach węglowych: egzynicie i witrynicie rozkładanych termicznie przeprowadziła Pilawa [4]. Wyznaczone przez Pilawę [4] wartości  $X$  dla macerałów węglowych: egzynitu i witrynitru rozkładanych termicznie w temperaturze 300 i 650°C wynosiły odpowiednio: 0,32 i 0,28 (egzynit rozkładany termicznie w temperaturze 300 i 650°C) oraz 0,41 i 0,50 (witrynit rozkładany termicznie w temperaturze 300 i 650°C).

W niniejszej pracy badanie EPR metodą pomiaru dwutemperaturowego przeprowadzone dla egzynitu i witrynitru nie rozkładanych termicznie odbywało się w dwóch temperaturach pomiarowych odpowiednio:  $T_1 = 293$  K i  $T_2 = 173$  K oraz  $T_1 = 293$  K i  $T_2 = 153$  K. Obliczone ze wzoru (3) wartości  $D_{NC}$  dla badanych macerałów miały wartość: 0,69 (egzynit nie rozkładany termicznie) i 0,13 (witrynit nie rozkładany termicznie). Wartości względnego udziału  $X$  centrów paramagnetycznych nie spełniających prawa Curie w egzynicie i witrynicie nie rozkładanych termicznie w temperaturze pokojowej ( $T_1 = 293$  K) wyliczone na podstawie wzoru (3) wynoszą odpowiednio:  $X = 0,36$  (egzynit nie rozkładany termicznie),  $X = 0,17$  (witrynit nie rozkładany termicznie).

Otrzymane w tej pracy wyniki dla macerałów nie rozkładanych termicznie dobrze korelują z wcześniejszymi wynikami przedstawionymi przez Pilawę [4] dla macerałów rozkładanych termicznie w temperaturach 300 i 650°C. Na podstawie niniejszej pracy i pracy Pilawy [4] można zauważyć, że wartość  $X$  maleje wraz ze zwiększaniem temperatury termicznego rozkładu dla egzynitu [4] przyjmując największą wartość dla egzynitu nie rozkładanego termicznie. Z kolei  $X$  przybiera coraz większe wartości wraz ze zwiększaniem temperatury termicznego rozkładu dla witrynitru [4] przyjmując najmniejszą wartość dla egzynitu nie rozkładanego termicznie.

Dowiedziano [5] istnienia w ogólnej grupie centrów paramagnetycznych obecnych w egzynicie i witrynicie pewnej części centrów znajdujących się we wzbudzonym stanie trypletowym ( $S = 1$ ). Jednak w innym modelu za odstępstwa od prawa Curie obserwowane dla wcześniej wymienionych macerałów mogą odpowiadać zdelokalizowane elektrony  $\pi$  jednostek aromatycznych, na co wskazują wyniki pomiaru dwutemperaturowego [4].

**Literatura**

- [1] S. Duber, A.B. Więckowski, Fuel, 1984, 63 (10), 1474-1475
- [2] S. Duber, A.B. Więckowski, "Magnetic Resonance: Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy", NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences 124, L.Petrakis, J.P. Fraissard, eds., Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1984, 667- 678,
- [3] S. Mrozowski, Carbon, 1965, 3 (3), 305-320
- [4] B. Pilawa "Ewolucja centrów paramagnetycznych podczas rozkładu termicznego macerałów węglowych" – praca habilitacyjna, Zielona Góra 2000, 109-110
- [5] A.B. Więckowski, B. Pilawa, L. Świątkowska, W. Wojtowicz, G.P. Słowik, M. Lewandowski, Journal of Magnetic Resonance, 2000, 145 (1), 62-67

**Podziękowania**

Chcielibyśmy serdecznie podziękować Pani Profesor dr hab. Barbarze Pilawie z Uniwersytetu Medycznego w Sosnowcu za użyczenie próbek macerałów węglowych, a Pani mgr Wandzie Wojtowicz za pomoc w pomiarach temperaturowych.

## **SESJA CHEMICZNA**



Wykład plenarny  
**HIGH-FIELD EPR STUDIES ON BINUCLEAR AND POLYNUCLEAR METAL  
 COMPLEXES**

**Andrzej Ozarowski**

National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee, FL 32310 USA

e-mail: ozarowsk@magnet.fsu.edu

**Introduction**

Many transition metals form polynuclear complex compounds in which the metal ions interact either directly or through non-metal bridging atoms. Such systems have been the subject of extensive investigations in coordination chemistry, particularly since their importance in biological systems has become known, like in the active site of hemocyanines (Cu), in cytochrome *c* oxidase (Cu, Fe) and in hemerithrins (Fe) that certain invertebrates use for oxygen transport. Oxo-bridged manganese sites have been found in many enzymes. The metal-metal interactions in such systems affect their magnetic properties and EPR spectra.

The isotropic exchange interactions between the metal ions in a binuclear system are described by the Heisenberg-Dirac-VanVleck (HDVV) Hamiltonian

$$\hat{H} = J \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (1)$$

The result of these interactions are the coupled states of the system, which correspond to the total spin operator

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (2)$$

whose *S* number may assume values from  $|S_1 - S_2|$  to  $S_1 + S_2$ , and the energies can be calculated from

$$E(S_T) = (J/2) \{S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)\} \quad (3)$$

Thermal population of the  $S_T$  levels determines the magnetic properties of the coupled systems.

The anisotropic metal-metal interactions split the  $S_T$  states into their  $M_S$  components even in the absence of the external magnetic field. This so-called zero-field splitting (zfs) is customarily expressed by the *D* and *E* parameters of the spin Hamiltonian:

$$\hat{H}_S = \mu_B \mathbf{B} \cdot \{\mathbf{g}\}_S \cdot \hat{S} + D_S \{\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3\} + E_S (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (4)$$

The Hamiltonian above is expressed in terms of the total spin and allows analyzing the paramagnetic states of a binuclear system separately. Each of the coupled states has its own  $\{\mathbf{g}\}_S$ ,  $D_S$  and  $E_S$ . That spin Hamiltonian is applicable when the splittings caused by *J* are large compared to the effects of *D*, *E* and the Zeeman energy. In some cases when this is not fulfilled, the spins of individual ions need to be used.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & J \hat{S}_1 \hat{S}_2 + D_{12} \{ \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} - \hat{S}_1 \hat{S}_2 / 3 \} + E_{12} (\hat{S}_{1x} \hat{S}_{2x} - \hat{S}_{1y} \hat{S}_{2y}) + \\ & D_1 \{ \hat{S}_{1z}^2 - S_1(S_1+1)/3 \} + E_1 (\hat{S}_{1x}^2 - \hat{S}_{1y}^2) + \\ & D_2 \{ \hat{S}_{2z}^2 - S_2(S_2+1)/3 \} + E_2 (\hat{S}_{2x}^2 - \hat{S}_{2y}^2) + \\ & \mu_B B \{ \mathbf{g}_1 \} \hat{S}_1 + \mu_B B \{ \mathbf{g}_2 \} \hat{S}_2 \end{aligned} \quad (5)$$

The  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  terms are non-zero only for metal ions with spin larger than  $1/2$ . Formulas exist<sup>1</sup> enabling conversion of the spin Hamiltonian (5) parameters into the „giant spin” Hamiltonian (4).

Extension of equations 1-5 over a case of more than two interacting metal ions is conceptually easy but may lead to serious numerical problems in practice. In a polynuclear system, states with a given  $S_T$  may occur more than once, opposite to the binuclear compounds. For example, in a trimeric  $\text{Cu}^{2+}$  complex there are two states with the total spin of  $1/2$  and one state with  $S_T=3/2$ .

## Binuclear copper(II) systems.

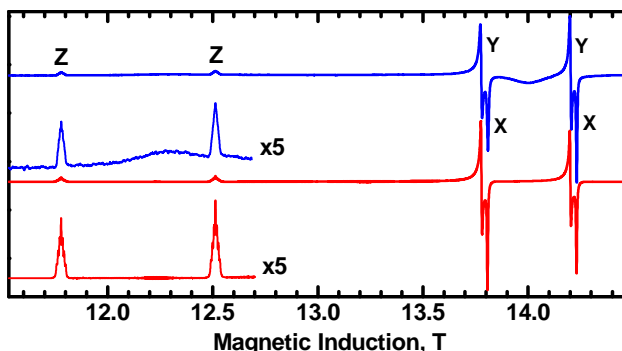


Fig. 1. EPR spectra of  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  recorded at 80 K with the microwave frequency 406.4 GHz.<sup>4</sup> The bottom spectrum was simulated with  $g_x=2.071$ ,  $g_y=2.075$ ,  $D = -0.410 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E=0$ . Letters X, Y, Z design the molecular orientations for the respective transitions.

**Copper Carboxylates.** The copper acetate monohydrate was the first binuclear complex studied by EPR. Hundreds of dimeric carboxylate complexes of the „paddlewheel” structure are known. The isotropic exchange interaction is strong, with  $J$  around  $300 \text{ cm}^{-1}$ , therefore the "giant spin" Hamiltonian (4) is fully applicable. They are characterized by strongly anisotropic  $\mathbf{g}$  matrix, moderate  $D$  values of ca.  $0.3 - 0.4 \text{ cm}^{-1}$  and small  $E$  magnitudes. A typical HF EPR spectrum is shown in Fig. 1. There are two contributions to the zero-field splitting, one being the dipole-dipole interaction while the second is due to the anisotropic exchange interactions. The exchange-related part can be found by subtracting the calculated dipole-dipole contribution from the experimentally determined zero-field splitting parameters, which requires knowledge of the sign of the experimental  $D$  and  $E$ .  $D$  in copper acetate was thought to be positive,<sup>2</sup> but this was proved wrong by the high-field EPR experiments performed on single crystals.<sup>3,4</sup> The exchange-related contribution is associated with the exchange interactions in a binuclear molecule in which one of the copper ions is in its ground state  $d_{x^2-y^2}$  while the other one is in an excited state. Analysis of the LS coupling in such system leads to formulas<sup>5</sup>

$$D^{ex} = 2 \frac{\zeta^2 J_{x^2-y^2,xy}}{\Delta E_{x^2-y^2,xy}^2} - \frac{1}{4} \frac{\zeta^2 J_{x^2-y^2,xz}}{\Delta E_{x^2-y^2,xz}^2} - \frac{1}{4} \frac{\zeta^2 J_{x^2-y^2,yz}}{\Delta E_{x^2-y^2,yz}^2}$$

$$E^{ex} = \frac{1}{4} \frac{\zeta^2 J_{x^2-y^2,xz}}{\Delta E_{x^2-y^2,xz}^2} - \frac{1}{4} \frac{\zeta^2 J_{x^2-y^2,yz}}{\Delta E_{x^2-y^2,yz}^2} \quad (6)$$

where  $\zeta$  is the spin-orbit coupling and the quantities like  $J_{x^2-y^2,xy}$  represent exchange interaction between a  $d_{x^2-y^2}$  orbital of one ion and an  $d_{xy}$  orbital of another. These exchange integrals are found experimentally to be ferromagnetic which was confirmed by the DFT calculations.<sup>5</sup>  $J_{x^2-y^2,xz}$  and  $J_{x^2-y^2,yz}$  are expected to be equal to each other and larger than  $J_{x^2-y^2,xy}$ , as the  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  orbitals of one ion protrude towards the  $d_{x^2-y^2}$  orbital of another ion (Fig. 2). As a result, the  $E$  parameter is very small. These relations have been confirmed by the DFT calculations.<sup>5</sup>

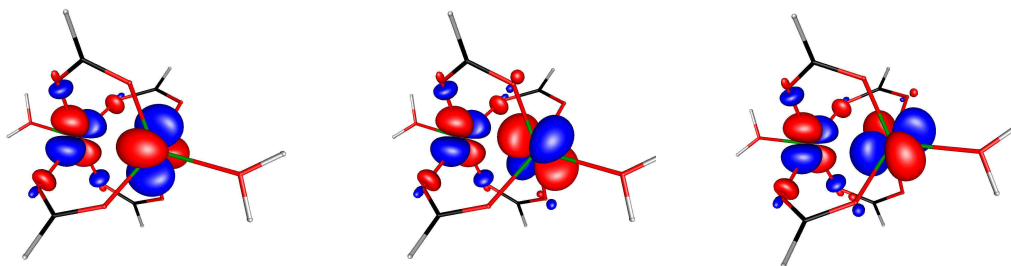


Fig. 2. The orbital interactions which determine the exchange-related part of the zfs in copper carboxylates, representing from the left to the right  $J_{x^2-y^2,xy}$ ,  $J_{x^2-y^2,xz}$  and  $J_{x^2-y^2,yz}$  of Formulas (6).



**Dihydroxo<sup>6</sup> and Dialkoxo-Bridged<sup>7</sup> Copper Complexes.** The schematic structure and orbital interactions responsible for the zfs in that important group of dimeric Cu(II) complexes are presented in Fig. 3. They are characterized by larger  $D$  magnitudes than in the carboxylates, of the order of  $-1 \text{ cm}^{-1}$  and small but not 0  $E$  values<sup>6,7</sup> (Fig. 4). In this case, the dominant interaction appears to be  $J_{x^2-y^2,xy}$ .

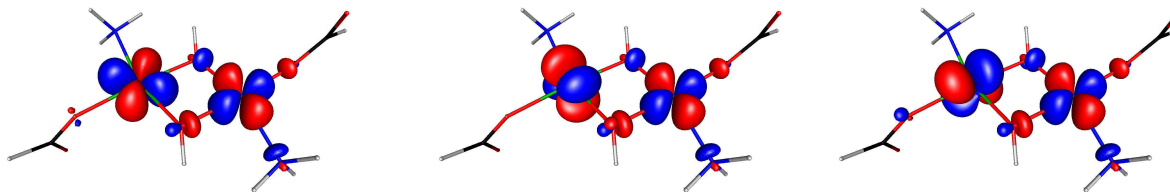


Fig. 3. The orbital interactions which determine the exchange-related part of the zfs in the hydroxo and alkoxo-bridged copper dimers, representing from the left to the right  $J_{x^2-y^2,xy}$ ,  $J_{x^2-y^2,xz}$ ,  $J_{x^2-y^2,yz}$  of Formulas (6).

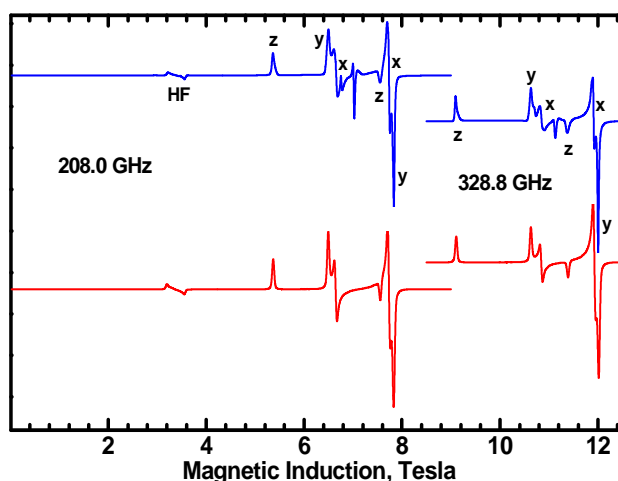


Fig. 4. EPR spectra of an dialkoxo-bridged Cu complex recorded at 10 K with the microwave frequencies as shown. The red traces were simulated with  $g_x=g_y=2.06$ ,  $g_z=2.315$ ,  $D = -1.15 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E= 0.037 \text{ cm}^{-1}$ . Letters X, Y, Z design the molecular orientations for the respective transitions, HF is the „forbidden” half-field transition. A misorientation between the  $g$  and zfs tensors had to be assumed in the simulations.

### Copper(II) Complexes with Linear Bridges

The ligand  $\mu$ -bis[bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methyl]benzene ( $L_m^*$ ) forms a large series of binuclear complexes of a general formula  $[M(L_m)]_2X^{3+}$  with various divalent transition metal ions. The linear bridge  $X^-$  may be  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $OH^-$ ,  $CN^-$  or  $N_3^-$ .<sup>8-10</sup> A simplified structure (which was used for the DFT calculations) and orbital interactions responsible for the zfs are shown in Fig. 5. In this case, the ground state of the  $Cu^{2+}$  ion is  $d_{z^2}$  rather than the more common  $d_{x^2-y^2}$ . That ground state results in one of the  $g$  components,  $g_z$ , being equal to 2. Also, equations (7) need to be applied to analyze the exchange-related zfs.<sup>10</sup>

$$D^{ex} = \frac{3 \xi^2 J_{z^2,yz}}{4 \Delta E_{z^2,yz}^2} + \frac{3 \xi^2 J_{z^2,xz}}{4 \Delta E_{z^2,xz}^2} \quad (7)$$

$$E^{ex} = -\frac{3 \xi^2 J_{z^2,yz}}{4 \Delta E_{z^2,yz}^2} + \frac{3 \xi^2 J_{z^2,xz}}{4 \Delta E_{z^2,xz}^2}$$

The sign of  $D$  has not been experimentally determined for these complexes. Because of the relative orientations of the  $d_{z^2}$  orbital of one ion versus either the  $d_{xz}$  or  $d_{yz}$  orbital of another

copper ion (Fig. 5),  $J_{z_2,xz}$  is expected to be much larger than  $J_{z_2,yz}$ , which may result in the  $E$  parameter comparable to  $D$ . This has been indeed observed.<sup>8-10</sup>

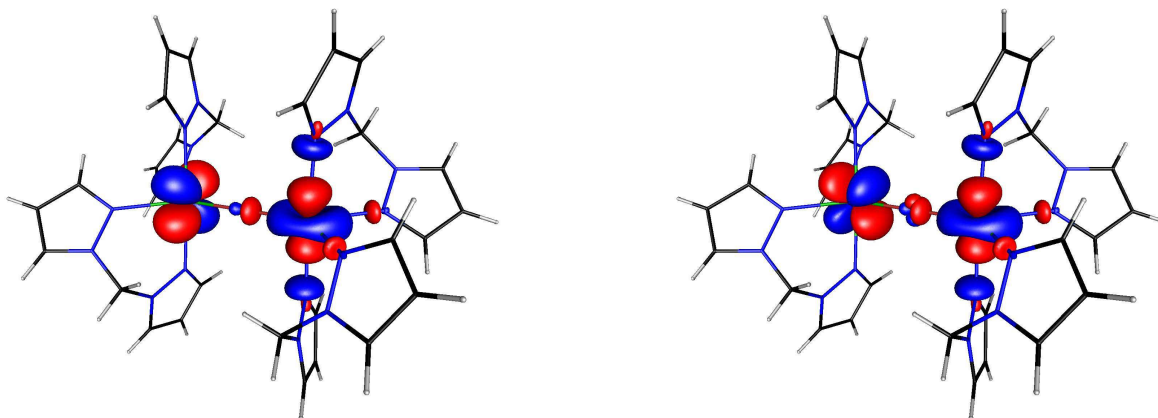


Fig. 5. The orbital interactions which determine the exchange-related part of the zfs in the binuclear complex  $[\text{Cu}(\text{L}_m^*)]_2\text{F}^{3+}$ , representing from the left to the right  $J_{z_2,yz}$ ,  $J_{z_2,xz}$ , of Formulas (7).

### Binuclear complexes of other metals

The dominant contribution to zfs of a dimer made of two ions containing multiple unpaired electrons, like  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  etc., is that due to the presence of zfs on separated metal ions, which is represented by  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  in Equation 5. The result is in many cases an extremely large zero-field splitting in such binuclear compounds. For example, in a  $\text{Fe}^{3+}$  binuclear complex, a  $D_1 = 1 \text{ cm}^{-1}$  on each of the interacting ions contributes  $6.4 \text{ cm}^{-1}$  to the  $D$  parameter in the  $S=1$  state of a dimer. The chances of observing spectra of systems of that type in standard X or Q EPR are minimal<sup>11</sup> and they are a domain of the high-field EPR.<sup>9,12</sup> In an exchange-coupled  $\text{Cr}^{3+}$  complex,<sup>12</sup> a full analysis of the EPR spectra was performed (Fig. 6). The spin Hamiltonian had to be applied in form (5) because of rather small isotropic exchange interactions ( $J = 9.4 \text{ cm}^{-1}$ ). The contributions due to  $D_1 = D_2$ ,  $E_1 = E_2$  and  $D_{12}$ ,  $E_{12}$  were evaluated. Also, the biquadratic exchange term  $j(\text{S}_1\text{S}_2)^2$  was included. The zero-field splitting in the  $S=1$  and  $S=3$  states of the dimer was found to be mainly caused by the zfs on single  $\text{Cr}^{3+}$  ions ( $S=3/2$ ), while it is mainly of the dipole-dipole origin in the  $S=2$  state.

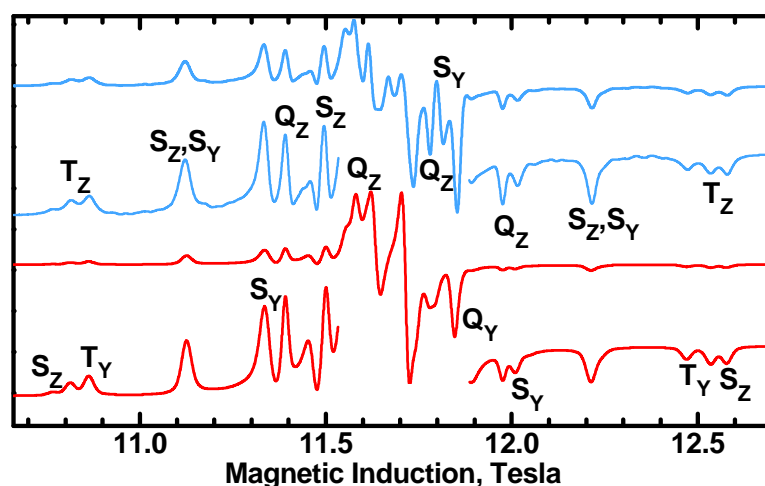


Fig. 6. EPR spectra of a binuclear  $\text{Cr}^{3+}$  complex at 324.0 GHz and at 40 K.<sup>12</sup> Top: Experimental spectrum. Bottom: Simulated by using the spin Hamiltonian (5) with  $J=9.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j=0.83 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_1=0.3564 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_1=-0.0647 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_{12}=-0.1850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{12}=-0.0112 \text{ cm}^{-1}$ . Letters X, Y, Z design the molecular orientations and T, Q, S mark the spin states with the total spin 1, 2 and 3, respectively.

**Trinuclear Copper Systems.** Spectra of a linear trinuclear copper complex and its simplified structure<sup>13</sup> are shown in Fig. 7. The complex is antiferromagnetic and one of two possible  $S=1/2$  states is the ground state of the system. Signals due to that state were observed at the lowest temperatures, while signals coming from  $S=3/2$  and another  $S=1/2$  state emerged at higher temperatures.

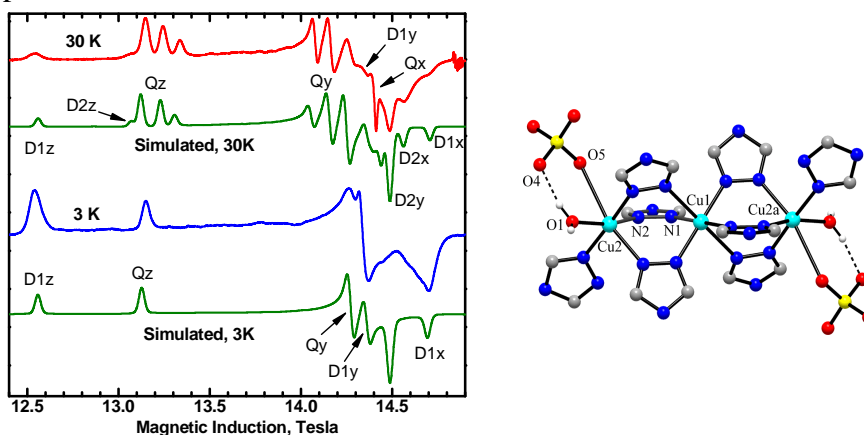


Fig. 6. Experimental and simulated EPR spectra (406.4 GHz) and structure of a trinuclear  $\text{Cu}^{2+}$  complex.<sup>13</sup> Top: Experimental spectrum. Letters x, y, z design the molecular orientations and Q, D mark the spin states with the total spin 3/2 and 1/2, respectively.

In the triangular antiferromagnetic  $\text{Cu}^{2+}$  compounds, additional interactions become active, which are the spin frustration and the antisymmetric exchange.<sup>14</sup>

#### Literature

- [1] Bencini, A.; Gatteschi, D. "EPR of Exchange Coupled Systems" Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [2] Ross, P. K.; Allendorf, M. D.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4009
- [3] Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9760.
- [4] Ozarowski, A.; Szymanska, I. B.; Muziol, T.; Jezierska, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10279.
- [5] Maurice, R.; Sivalingam, K.; Ganyushin, D.; Guihery, N.; de Graaf, C.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6229.
- [6] Ozarowski, A.; Reinen, D., *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1704
- [7] Sharma, R.P.; Saini, A.; Monga, D.; Venugopalan, P.; Jezierska, J.; Ozarowski, A.; Ferretti, V. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 437.
- [8] Reger, D.L.; Pascui, A.E.; Smith, M.D.; Jezierska, J. and Ozarowski, A., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7966
- [9] Reger, D.L.; Pascui, A.E.; Smith, M.D.; Jezierska, J. and Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11820.
- [10] Reger, D.L.; Pascui, A.E.; Foley, E.A.; Smith, M.D.; Jezierska, J. and Ozarowski, A., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 1975.
- [11] Ozarowski, A.; McGarvey, B.R. and Drake, J.E., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5558
- [12] Semenaka, V.V.; Nesterova, O.V.; Kokozay, V.N.; Dyakonenko, V.V.; Zubatyuk, R.I.; Shishkin, O.V.; Boca, R.; Jezierska, J. and Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5460-5471
- [13] Senchyk, G.A.; Lysenko, A.B.; Rusanov, E.B.; Chernega, A.N.; Jezierska, J.; Domasevitch, K.V. and Ozarowski, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012** *35*, 5802
- [14] Vasylevskyy, S.I.; Senchyk, G.A.; Lysenko, A.B.; Rusanov, E.B.; Chernega, A.N.; Jezierska, J.; Krautscheid, A.; Domasevitch, K.V. and Ozarowski, A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3642

**Acknowledgments.** The high-field EPR spectra were recorded at the NHMFL, which is funded by the NSF through the Cooperative Agreement No. DMR-1157490, the State of Florida and the Department of Energy.

Wykład  
**WPŁYW GEOMETRII MOSTKA W DIMERACH MIEDZI(II) NA  
IZOTROPOWE I ANIZOTROPOWE ODDZIAŁYWANIE WYMIENNE.  
BADANIA MAGNETYCZNE I EPR**

**Julia Jezierska<sup>1</sup> i Andrzej Ożarowski<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-383 Wrocław

<sup>2</sup>Narodowe Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych (NHMFL), Uniwersytet

Floryda, Tallahassee, USA

e-mail: julia.jezierska@chem.uni.wroc.pl

Jednym z najważniejszych celów badań związków dwurdzeniowych Cu(II) jest ustalenie korelacji między ich właściwościami strukturalnymi a charakterem i energią oddziaływań spin - spin niesparowanych elektronów centrów miedziowych. Liczne wyniki tych badań dowodzą, że decydujący wpływ wywiera struktura ugrupowania mostkowego, w tym krotność i natura mostka łączącego jony Cu(II), a także, wymuszana ligandami, geometria sfery koordynacyjnej wokół każdego jonu Cu(II). Wpływają one zasadniczo na parametry geometryczne, m.in. na odległość Cu-Cu i kąt Cu-X-Cu, gdzie X to atom lub atomy mostka. Wszystkie te efekty modyfikują energię i charakter orbitali metali i atomów mostka X, stopień nakładania tych orbitali oraz możliwość delokalizacji niesparowanych elektronów za pośrednictwem mostków.

Począwszy od lat 70-tych ubiegłego stulecia, równoległe do prac eksperymentalnych, tworzone były modele oddziaływań między niesparowanymi elektronami w atomach cząsteczek dwurdzeniowych. Do najważniejszych należą modele molekularne Hoffmana i in. [1] oraz Kahna i in. [2]. Przewidują one, wychodząc z różnych założeń, sposoby tworzenia orbitali molekularnych z orbitali, przede wszystkim, niesparowanych elektronów miedzi z udziałem mostków. W obydwu modelach różnica energii między stanem singletowym,  $S=0$ , i trypletowym,  $S=1$ , mierzona całką wymiany izotropowej  $J$  ( $H = JS_1S_1$ ), sprowadza się do sumy wkładu oddziaływania ferromagnetycznego ( $J_F < 0$ ) oraz antyferromagnetycznego ( $J_{AF} > 0$ ).

Zastosowanie magnetometru SQUID stworzyło warunki do bardzo precyzyjnych pomiarów zmian namagnesowania w funkcji temperatur w zakresie od 1.8-300 K, umożliwiając wyznaczenie wartości całek wymiany izotropowej w bardzo dużym zakresie wielkości, od mniejszych niż  $1 \text{ cm}^{-1}$  do sięgających  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Obliczenia kwantowo-mechaniczne, z zastosowaniem DFT [3], pozwoliły na ocenę wymiany izotropowej, weryfikowanej zgodnością między obliczoną różnicą  $|E_T - E_{BS}|$  (T-tryplet, BS-„broken symmetry”) i wyznaczoną eksperymentalnie całką wymiany  $J$ , a także na teoretyczne przewidywanie czynników modyfikujących tę wymianę.

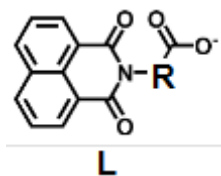
Anizotropowe sprzężenie spin - spin między dwoma niesparowanymi elektronami Cu(II) wynika z oddziaływania dipolowego oraz wymiennego, w którym uczestniczą orbitale stanu podstawowego niesparowanego elektronu jednego jonu Cu(II) i stanów wzbudzonych drugiego jonu Cu(II). Stanowią one wkłady, odpowiednio,  $D^{\text{dip}}$  oraz  $D^{\text{wym}}$  [4] (lub  $D^{\text{SO}}$  i  $D^{\text{SS}}$  [5], gdzie SO to „spin-orbit coupling”) do ZFS - rozszczepienia stanów  $S=1$  na stany  $M_s=0$  i  $M_s=\pm 1$  w zerowym polu magnetycznym. Rozszczepienie to mierzone jest wielkością parametru  $D$ , gdy symetria anizotropowej wymiany jest osiowa, oraz dodatkowo udziałem parametru  $E$ , gdy jest rombowa. Największy wpływ na wielkość ZFS mają wynikające z geometrii centrów spinowych, efektywność sprzężenia spinowo - orbitalnego, w tym anizotropia tensora  $g$ , stopień nakładania orbitali stanu podstawowego i stanów wzbudzonych niesparowanych elektronów oraz odległość Cu-Cu i stopień delokalizacji niesparowanych elektronów. Model anizotropii oddziaływań wymiennych stworzony przez Bleaney'a i Bowersa [6] i stosowany współcześnie, [4] i [5], znajduje zastosowanie w interpretacji

parametrów D i E wyznaczanych na podstawie analizy symulacyjnej widm EPR, w tym szczególnie przydatnych, widm HF EPR. Należy podkreślić, że widma EPR wykazują jednoznacznie istnienie oddziaływań spin-spin między centrami Cu(II) dzięki zasadniczej zmianie stanów spinowych od  $M_s = \pm 1/2$  (dla monomerów Cu(II)) do  $M_s = 0$  i  $M_s = \pm 1$ , (dla cząsteczek dwurdzeniowych Cu(II)) i stąd radykalnej zmianie przejść rezonansowych, nawet wtedy, gdy wyznaczona magnetochemiczna całka J jest niemal równa 0. Co więcej, pojawia się często charakterystyczne rozszczepienie nadsubtelne wskutek oddziaływania niesparowanych elektronów z dwoma jądrami miedzi ( $\Sigma I = 3/2 + 3/2 = 6/2$ ).

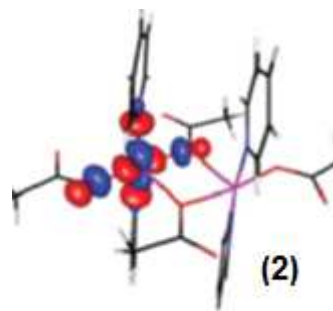
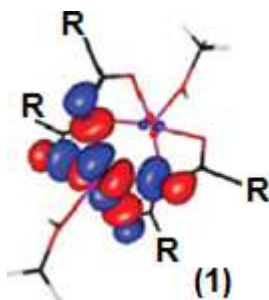
W niniejszej prezentacji podane zostaną przykłady kompleksów dwurdzeniowych Cu(II), których badania magnetyczne i EPR przeprowadzone przez nas dla kompleksów o znanej budowie molekularnej i krystalicznej ilustrują złożoność korelacji strukturalno-magnetycznych.



Przykładem dużej czułości spektroskopii EPR, było odkrycie przez nas, że dwa dimery karboksylanowe Cu(II) typu „lampionów”, obecne w komórce elementarnej związku  $[\text{Cu}_2(\beta\text{-alanina})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , choć bardzo mało różnią się strukturą molekularną i krystaliczną wykazują dwa różne widma EPR w równowadze [7]. Obydwu dimerom, pomimo niemal identycznej wymiany antyferromagnetycznej ( $J = -324 \text{ cm}^{-1}$ ), odpowiadają różne wartości składowych tensora g oraz parametru D, a stąd  $D^{\text{dip}}$  oraz  $D^{\text{wym}}$ , których wkład do D można było jednoznacznie wyznaczyć dopiero 10 lat później, po eksperymentalnym udowodnieniu, przez jednego z autorów, że D dla karboksylanów Cu(II) jest zawsze ujemne [4].

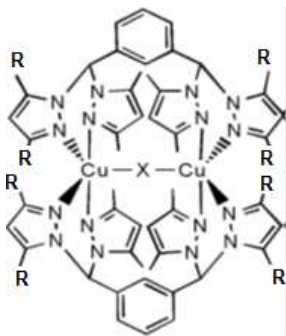


Badania strukturalne wykazały, że ligandy L, w których grupa karboksylowa jest poprzez łącznik R podstawiona 1,8-naftalimidem, uczestniczą w tworzeniu niezwykle ciekawych dwurdzeniowych kompleksów Cu(II); organizują się one za pośrednictwem aromatycznych policykli ligandów w syntony stakingowe typu  $\pi \cdots \pi$  i struktury supramolekularne [8]. Bardzo istotną zmianę sposobu koordynacji Cu(II) przez grupy karboksylowe ligandu L z  $\text{R} = \text{CH}_2$  oraz oddziaływań spin-spin spowodował udział różnych ligandów aksjalnych. Kompleks  $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  o strukturze „lampionu” charakteryzowała odległość Cu-Cu = 2.63 Å i silne oddziaływanie antyferromagnetyczne ( $J = -325 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $D = -0.347 \text{ cm}^{-1}$ . W kompleksie  $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\text{py})_4] \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  pojawiło się dodatkowe oddziaływanie stakingowe  $\pi \cdots \pi$  między pirydynami wymuszając monodentny charakter mostkujących grup karboksylowych, co wydłużyło znacznie odległość Cu-Cu do około 3.38 Å i dramatycznie obniżyło energię oddziaływania spin-spin do  $J = -1.7 \text{ cm}^{-1}$  i  $D = -0.033 \text{ cm}^{-1}$ . Koordynacja grupy karboksylowej typu „lampionu” w kompleksie z metanolem sprzyjała bardzo efektywnemu nakładaniu orbitali tlenu mostka z orbitalami metalu  $d_{x^2-y^2}$  we fragmencie Cu-O-C-O-Cu (Schemat (1)), na którym orbitale magnetyczne pokazano tylko dla połowy dimeru).



Natomiast każdy mostek tlenowy monodentnych grup karboksylowych pozostawał jednocześnie w pozycji aksjalnej jednego metalu i ekwatorialnej drugiego, natomiast niesparowane elektrony typu  $d_{x^2-y^2}$  były ulokowane na płaszczyznach  $xy$  każdego jonu  $Cu(II)$ , które były niemal równoległe. W rezultacie niemożliwe było efektywne nakładanie orbitali metalu i mostków, zgodnie z tym co ilustruje Schemat (2), na którym orbitale są pokazane dla połowy dimeru.

Podobnie słabe oddziaływanie antyferromagnetyczne ( $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz niewielkie rozszczepienie stanów  $S = 1$  w zerowym polu magnetycznym ( $D = 0.052 \text{ cm}^{-1}$ ) obserwowane było w innym kompleksie dwurdzeniowym  $[Cu_2(\beta\text{-pic})_4L_4]$ , gdzie  $L$ =kwas cynamonowy,  $\beta\text{-pic} = \beta\text{-pikolina}$ . [9]. Rozszczepienie sygnałów widma EPR proszku tego kompleksu (w paśmie X w 77 K) wskutek oddziaływania nadsubtelnego z jądrami dwóch miedzi dimeru, oraz wartość  $A_{||} = 80 \text{ G}$ , równa połowie  $A_{||}$  monomeru, były jednoznacznymi dowodami przejść rezonansowych w obrębie stanów  $S=1$ . Monodentne grupy karboksylowe pełniły, jak poprzednio, rolę dwóch mostków tlenowych, z których jeden był ligandem aksjalnym jednego metalu i ligandem ekwatorialnym drugiego. Odległość  $Cu-Cu$  około  $3.49 \text{ \AA}$  okazała się równie duża. I w tym kompleksie prawie równoległe orientacje płaszczyzn orbitali  $d_{x^2-y^2}$ , z mostkami w pozycjach aksjalnych  $Cu(II)$ , były niekorzystne dla efektywnego nakładania się orbitali magnetycznych, w sposób analogiczny do przedstawionego na Schemacie (2).



Niezwykle silnym oddziaływaniami antyferromagnetycznym sprzyjała struktura dwurdzeniowa z dwoma ligandami koordynującymi w taki sposób, że każdy ligand wiązał jednocześnie dwa jony miedzi przez swoje 4 grupy pirazolowe z  $R=CH_3$  [10]. Bardzo duże ligandy wymusiły liniowe mostkowanie miedzi(II) przez pojedyncze jony halogenków ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) lub  $OH^-$ .

Antyferromagnetyczne sprzężenia wymienne między jonami  $Cu(II)$  wzrastały w szeregu  $F^- < Cl^- < OH^- < Br^-$ , któremu odpowiadał szereg  $J = 340, 720, 808, \text{ and } 945 \text{ cm}^{-1}$ , osiągając ogromną wartość  $J$  dla  $Br^-$ . Geometria bipyramidy trójkątnej każdego centrum  $Cu(II)$  wywołała wzrost nakładania orbitalu  $d_{z^2}$  z orbitalami mostków wraz ze wzrostem ich promieni. Nieoczekiwanie, pomimo bardzo dużej różnicy energii między stanem  $S=1$  i podstawowym  $S=0$ , obserwowane były widma EPR ze strukturą subtelną w 295 K w paśmie X (dla  $Cl^-$ ), w paśmie Q dla  $X = Cl^-$  i  $Br^-$ , a także dla  $X = Cl^-$  i  $OH^-$  z zastosowaniem HF EPR. Anizotropia oddziaływań wymiennych przejawiała się w znaczących wartościach parametrów  $D$ . Wartość składowej tensora  $g$ ,  $g_z \sim 2$ , zdecydowanie wskazywała, że niesparowany elektron ma charakter  $d_{z^2}$  zgodnie z geometrią centrum  $Cu(II)$  zbliżoną do bipyramidy trójkątnej. Analiza widm EPR ujawniła bardzo duże wartości parametrów rombowej anizotropii oddziaływań wymiennych (dla  $X = Br^-$   $E = 0.146 \text{ cm}^{-1}$ ), co uzasadniono dużą różnicą wymiany z udziałem stanów wzbudzonych. Znaczna dominacja  $J_{(z_2, xz)}$  nad  $J_{(z_2, yz)}$  mogła wynikać z faktu, że w badanej strukturze oś  $x$  była równoległa do osi  $Cu-Cu$ , podczas, gdy oś  $y$  była prostopadła.

Warto zauważyć, że dla kompleksów z mostkami  $OH^-$ , zmiana grupy  $R = CH_3$  na  $R = H$  w podstawnikach pirazolowych [11] znacznie obniżyła kąt mostkowy  $Cu-O-Cu$ , z  $180^\circ$  do około  $141^\circ$  i  $146^\circ$  (w zależności od solwatu), co wywołało zmianę geometrii centrum  $Cu(II)$  z bipyramidy trygonalnej do zniekształconej piramidy kwadratowej. Obserwowano też odwrócenie relacji składowych tensora  $g$ , odpowiednio z  $g_z = 2.02$  do  $g_z = 2.27$ , a przede wszystkim znaczne obniżenie oddziaływania antyferromagnetycznego z  $J = -808 \text{ cm}^{-1}$  do odpowiednio,  $J = -555$  i  $-649 \text{ cm}^{-1}$ . Nastąpiło też zmniejszenie rombowego wkładu do ZFS.

Znanych jest bardzo niewiele dimerów Cu(II) z mostkami liniowymi. Należy do nich kompleks z mostkiem Cl<sup>-</sup>. Każdy z dwóch ligandów 1,3,5-triamino-cycloheksanowych koordynował jeden jon Cu(II) przez dwa azoty pozostawiając swobodę trzeciemu azotowi cyklu, co wywołało zupełnie inną geometrię układu mostkowego niż w poprzednich dimerach [12]. Płaszczyzny xy kompleksu, z niesparowanym elektronem typu d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>, były wzajemnie równoległe, a mostek Cl<sup>-</sup> znalazł się w pozycjach aksjalnych Cu(II) bardzo obniżając oddziaływania antyferromagnetyczne do J = 0.86 cm<sup>-1</sup> co świadczy o niewielkim nakładaniu się orbitali magnetycznych, podobnie jak na Schemacie (2).

Badania magnetyczne dwurdzeniowego kompleksu [Cu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>tea)<sub>2</sub>(2-nitrobenzoesan)<sub>2</sub>].2(H<sub>2</sub>O) (H<sub>3</sub>tea=trójetanoloamina) z kwasem 2-nitrobenzoesowym skoordynowanym monodentnie, wykazały znaczące oddziaływania ferromagnetyczne (J = -100 cm<sup>-1</sup>) [13]. Jony Cu(II), których odległość Cu-Cu wynosi 2.9187 Å, połączone są podwójnymi mostkami tlenowymi typu alkoksylowych, pochodzącymi od dwóch trójetanoloamin. Zaangażowanie pozostałych trzech donorów każdej trójetanoloaminy (azotu i dwóch tlenów) w dalsze chelatowanie jonu Cu(II) wymusiło obniżenie kąta Cu-O-Cu do 96.7°. Jest to kąt nieco większy od kąta 90°, którego istnienie wykluczyłoby jakiegokolwiek nakładanie orbitali metalu i mostka powodując zerowy wkład J<sub>AF</sub> do J. Wyznaczone teoretycznie różnice energii między symetryczną i antysymetryczną kombinacją orbitali magnetycznych (metali i mostków) oraz całki nakładania między orbitalami magnetycznymi nie były zerowe, choć niewielkie. Dowiodło to istnienia nieznacznego wkładu J<sub>AF</sub> do J przy znaczącym udziale J<sub>F</sub> decydującym o ferromagnetyzmie kompleksu. Symulacja bardzo dobrze rozdzielonych sygnałów EPR (badanych w pasmach X i HF), wywołanych przejściami rezonansowymi w obrębie najniższego stanu S=1, ujawniła bardzo duże rozszczępienie ZFS któremu odpowiadały D = -1.135 cm<sup>-1</sup>, E = -0.0430 cm<sup>-1</sup>. Relacja składowych tensora g dowiodła, że niesparowany elektron jest typu d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>. Wyznaczenie na podstawie widm HF EPR znaku D, gdy spełniony był warunek hv ~ kT, pozwoliło ocenić udziały D<sup>dip</sup> i D<sup>wym</sup> do D i oszacować całkę wymiany między stanem podstawowym jednej miedzi i wzbudzonym drugiej miedzi jako J<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>,xy</sub> = - 425 cm<sup>-1</sup>, której ujemna wartość wykazała charakter ferromagnetyczny.

### Literatura

- [1] Hay, P. J., Thibault, J. C. & Hoffmann, R. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4884-4899.
- [2] Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*, pp. 145-174. New York: VCH Publishers.
- [3] F. Neese, ORCA – An ab initio, Density Functional and Semiempirical Program Package, Version 2.9.1, 2012, free download from <http://www.cec.mpg.de/forum/downloads.php>; F. Neese, The ORCA program system WIREs, *Comput. Mol. Sci.*, 2012, 2, 738.
- [4] A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 9760-9762
- [5] R. Maurice, K. Sivalingam, D. Ganyushin, N. Guihery, C. de Graaf, F. Neese, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 6229–6236
- [6] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A265: 489 (1962)
- [7] J. Jezierska, T. Glowiak, A. Ozarowski, Y.V. Yablokov, Z. Rzaczyńska, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 276, 28-36
- [8] D.L. Reger, A. Debreczeni, M. D. Smith, J. Jezierska, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 1068–1083
- [9] R. P. Sharma, A. Saini, P. Venugopalan, J. Jezierska, V. Ferretti, *Inorg. Chem. Comm.* 2012, 20, 209–213
- [10] D. L. Reger, A. E. Pascui, M. D. Smith, J. Jezierska, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 7966–7968
- [11] D. L. Reger, A. E. Pascui, E. A. Foley, M. D. Smith, J. Jezierska, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* 2014, 53, 1975–1988
- [12] G. Seeber, B. M. Kariuki, L. Cronin, P. Kogerler, *Polyhedron*, 24 (2005) 1651–165
- [13] R. P. Sharma, A. Saini, D. Monga, P. Venugopalan, J. Jezierska, A. Ozarowski, V. Ferretti, *New J. Chem.*, 2014, 38, 437

Wykład  
**PARAMAGNETIC CENTERS GENERATED RADIOLYTICALLY IN  
 MOLECULAR SIEVES EXPOSED TO CARBON MONOXIDE**

**Jacek Michalik, Marcin Sterniczuk, Jarosław Sadło, Grażyna Strzelczak and  
 Anna Bugaj**

Institute of Nuclear Chemistry and Technology,  
 ul. Dorodna 16, 03-195 Warsaw, Poland

e-mail: j.michalik@ichtj.waw.pl

The free radicals are important transient species in many chemical reactions, especially in radiation chemistry, photochemistry, catalysis and astrochemistry. However, the identification of free radicals is difficult because of their high reactivity. The EPR study of radiation induced free radicals at low temperatures in catalytical systems can bring new results making possible better understanding of real catalytical processes.

We present the study of paramagnetic carbon centers generated radiolytically in molecular sieves with adsorbed carbon oxide.

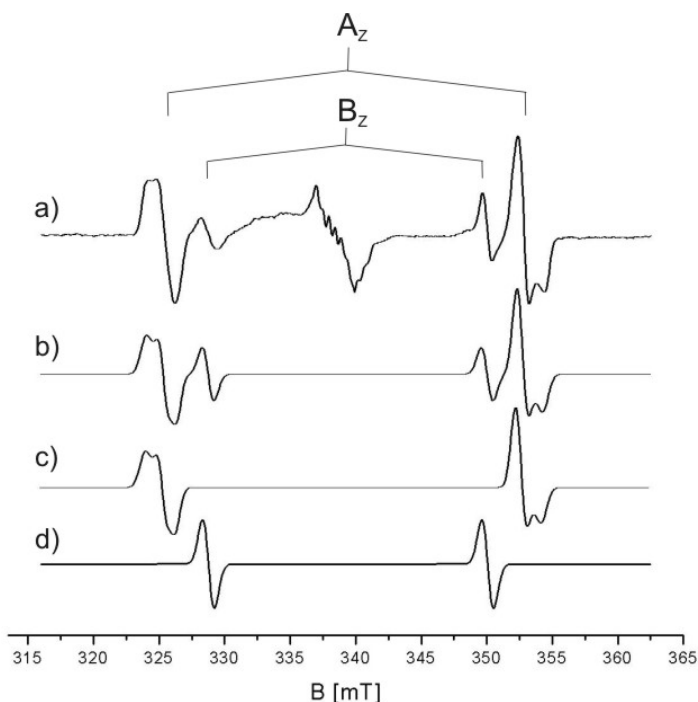


Fig 1. Experimental (a) and simulated (b-d) EPR spectra of  $\gamma$ -irradiated H-2SM-5/ $^{13}\text{C}$ O zeolite [1]

The combinations of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique and quantum chemical computation have been applied in order to identify the radical centers and define their geometry and reactivity.

In zeolites with different structures and Si/Al ratios exposed to  $^{13}\text{C}$ O and irradiated at 77 K, three EPR doublets representing four types of carbon centered radicals were detected. The EPR doublet A was observed in all studied zeolites. (Fig. 1)

In zeolites with Si/Al ratio equal to, 1 (X, LTA) it represents center A:  $[(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv)-\text{CO}]^{\bullet}$  and in high silica zeolites mostly centers A':  $[(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)-\text{CO}]^{\bullet+}$ . (Fig 2a)



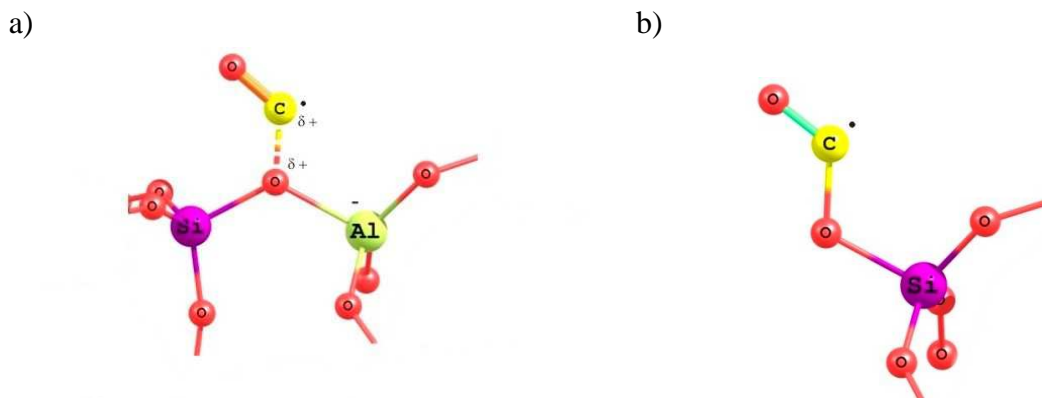


Fig 2. The geometries of centers A (a) and B (b).  $^{+}\text{CO}$  radical cation is bonded to lattice oxygen linked Si and Al atoms (center A) or connected to terminal Si atom (center B)

The experimental values of  $A_{\text{iso}}[^{13}\text{C}]$  hyperfine splitting for doublet A change in the range 24.7 – 29.3 mT depending on Si/Al ratio and zeolite structure.

In contrast to centers A and A', centers B are observed only in three types of zeolites: FAU  $\text{Y}_{30,80}$ , ZSM-5 and MOR. The  $g$ -factor and  $A_{\text{iso}}[^{13}\text{C}]$  values for center B are the same in different zeolite structures ( B:  $A_{\text{iso}} = 21.4$  mT,  $g_{\text{iso}} = 2.0002$ ) and do not change with temperature in the range 77 – 300 K. Centre B representing  $[\equiv\text{Si}-\text{O}^{\bullet}\text{C}]$  structure (Fig. 2b) is the most stable of all observed centers and its EPR doublet is recorded even at room temperature.

Differences of the  $A_{\text{iso}}[^{13}\text{C}]$  values for centers A and A' are directly related to carbon center geometry. When geometry of center A (or center A') favors  $sp$  carbon hybridization, then higher  $A_{\text{iso}}[^{13}\text{C}]$  values are recorded. For centers in which carbon atoms have hybridization with higher contribution of  $p$  orbital the  $A_{\text{iso}}[^{13}\text{C}]$  values are lower. The hypothetical equilibrium structures we propose clearly describe the dependences between local geometry of paramagnetic centers A and A' and their magnetic properties.

In high silica  $\text{Y}_{30,80}$  zeolites the exceptionally large  $A_{\text{av}}[^{13}\text{C}]$  value for carbon center was detected. We assigned it to the  $^{+}\text{CO}$  radical which is located in immediate vicinity of EFAL (extra framework aluminum) species. It was shown for the first time with the use of EPR spectroscopy that EFAL species in zeolites might play an active role in stabilization of different types of carbon radicals.

The presented results considerably extend the knowledge of structure and stabilization of carbon-centered radicals in zeolites. They may be useful to clarify the mechanisms of catalytic reactions of CO in zeolites.

This work was supported by the Polish National Science Centre grant No. 01/N/ST4/04025.

### References

- [1] M. Sterniczuk, J. Sadło, G. Strzelczak and J. Michalik, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 16098

Wykład  
**EPR SPECTROSCOPY AND OPTICAL ABSORPTION OF THE V-DOPED  
BORATE GLASSES**

**B. V. Padlyak<sup>1,2</sup>, V. O. Protsiuk<sup>1</sup>, I. I. Kindrat<sup>1</sup>, A. Drzewiecki<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>University of Zielona Góra, Institute of Physics, Division of Spectroscopy of Functional Materials, 4a Szafrana Str., 65-516 Zielona Góra, Poland

<sup>2</sup>Institute of Physical Optics, Sector of Spectroscopy, 23 Dragomanov Str., 79-005 Lviv, Ukraine

e-mail: B.Padlyak@if.uz.zgora.pl; bohdan@mail.lviv.ua

## I. Introduction

During last decades considerable interest appears for study of glasses activated with transitional metals ions as promising functional materials, including V-doped borate glasses. The electron paramagnetic resonance (EPR) and optical spectroscopy are powerful methods for study of the electron and local structure of activator centres in the crystals and glasses. Vanadium has been widely investigated in a variety of host systems, as  $V^{4+}$  ( $3d^1$ ,  ${}^2D_{3/2}$ ) ion and more often as stable oxo-vanadium molecular ion ( $VO^{2+}$  or vanadyl) [1]. The  $V^{4+}$  ions usually are located in the tetrahedral coordination and are characterised by short spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ), therefore their EPR spectra, generally, can be observed at  $T \leq 77$  K. The  $VO^{2+}$  centres usually are located in a pyramidal or distorted octahedral coordination and have a long spin-lattice relaxation time, so their EPR spectra can be easily observed at room temperature (RT) [1]. Besides isolated  $V^{4+}$  centres the associated  $V^{4+} - V^{4+}$  pair centres were observed in the EPR spectra of some glasses, particularly in the lithium tetraborate glasses with  $xV_2O_5(100 - x)[2B_2O_3 - Li_2O]$  composition [2]. The  $Cu^{2+} - V^{4+}$  and  $Mn^{2+} - V^{4+}$  pair centres were observed also in EPR spectra of the phosphate glasses with  $x(MnO, V_2O_5)(100 - x)[2P_2O_5 - Na_2O]$  and  $x(CuO, V_2O_5)(100 - x)[2P_2O_5 - Na_2O]$  compositions [3]. Also the  $Cu^{2+} - V^{4+}$  pair centres were observed and investigated in the tungsten-phosphate glasses of the  $P_2O_5 - V_2O_5 - CaO - CuO$  system [4].

At present time the EPR and optical absorption spectra were investigated in the V-doped  $Li_2B_4O_7$  [2],  $SrB_4O_7$  [5], and alkali calcium borate glasses [6], whereas in the V-doped glasses with  $10R_2O - 25PbO - 62B_2O_3$  ( $R = Li, Na, K$ ) compositions the EPR spectra were investigated only [7]. In this work EPR and optical absorption spectra in series of glasses with  $Li_2B_4O_7:V$ ,  $LiKB_4O_7:V$ ,  $CaB_4O_7:V$ , and  $LiCaBO_3:V$  compositions have been investigated.

## II. Experimental details

The V-doped borate glasses of high optical quality and chemical purity with  $Li_2O - 2B_2O_3$  ( $Li_2B_4O_7$ ),  $1/2(Li_2O - K_2O - 4B_2O_3)$ , ( $LiKB_4O_7$ ),  $CaO - 2B_2O_3$  ( $CaB_4O_7$ ), and  $1/2(Li_2O - 2CaO - B_2O_3)$  ( $LiCaBO_3$ ) basic chemical compositions were obtained from corresponding polycrystalline compounds by standard glass synthesis method according to technological conditions, which are described in [8].

Carbonates ( $CaCO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) and boric acid ( $H_3BO_3$ ) of high chemical purity (99.999 %, Aldrich) were used for synthesis of the  $Li_2B_4O_7$ ,  $LiKB_4O_7$ ,  $CaB_4O_7$ , and  $LiCaBO_3$  polycrystalline compounds. The vanadium impurity was added to the raw materials as  $V_2O_5$  in amounts 0.5 and 1.0 mol. %. Solid-state synthesis of the borate compounds were carried out using multi-step heating chemical reactions, described in [8]. The  $Li_2B_4O_7:V$ ,  $LiKB_4O_7:V$ ,  $CaB_4O_7:V$ , and  $LiCaBO_3:V$  glasses of high optical quality were obtained by fast cooling of melts, which have been heated more than 100 K higher than the melting temperatures for excluding the crystallisation processes.

The X-band EPR spectra of the V-doped borate glasses were registered at RT using a RADIOPAN (model SE/X-2013) computer controlled spectrometer. The work microwave

frequency of EPR spectrometer was determined with usage a Hewlett Packard (model 5350B) frequency counter. The optical absorption spectra were recorded at RT using a Varian spectrophotometer (model 5EUUV-VIS-NIR).

### III. Results and discussion

#### The EPR spectra and spin Hamiltonian parameters

In all  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:V}$ ,  $\text{LiKB}_4\text{O}_7\text{:V}$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{:V}$ , and  $\text{LiCaBO}_3\text{:V}$  glasses at RT were registered practically similar EPR spectra, which are characteristic for glassy compounds. Typical EPR spectra for  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:V}$  and  $\text{LiCaBO}_3\text{:V}$  glasses are presented in Figs. 1 and 2, respectively.

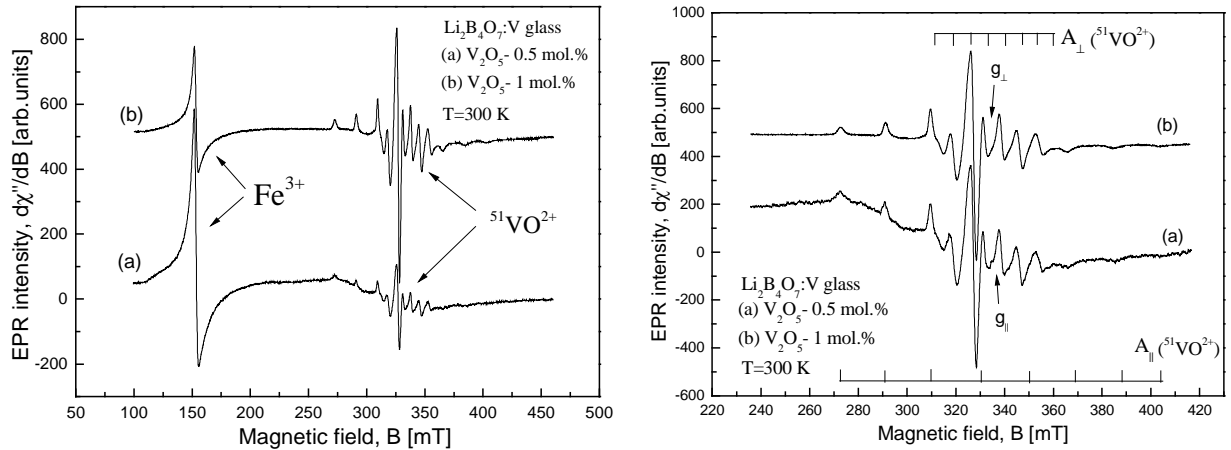


Fig. 1. The EPR spectra of the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:V}$  glasses.

One can notice that characteristic for glassy compounds intense EPR signal with  $g_{\text{eff}} \cong 4.29$  (Figs. 1 and 2) was observed in all investigated borate glasses and was assigned to the  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ,  ${}^6S_{5/2}$ ) non-controlled impurity ions [9].

The characteristic 16-component EPR signal (Figs. 1 and 2) corresponds to 8 parallel and 8 perpendicular lines of the axially-symmetric hyperfine structure caused by interaction of the unpaired ( $3d^1$ ) electron with nucleus of the  ${}^{51}\text{V}$  isotope (nuclear spin  $I = 7/2$ , natural abundance – 99.76 %). This 16-component EPR signal (Figs. 1 and 2) is typical for other V-doped borate glasses [2,5-7] and according to [1] belongs to the  $\text{VO}^{2+}$  (vanadyl) molecular ions, because it is observed at RT. Thus, six-coordinated by oxygen  $\text{V}^{4+}$  ion in the investigated borate glasses, tends to form molecular  $\text{VO}^{2+}$  (vanadyl) ion, when one of the six  $\text{O}^{2-}$  cations is nearer the  $\text{V}^{4+}$  ion than are the others, so there is strong axial distortion (compression) of the oxygen octahedral complex.

Observed in the investigated borate glasses EPR spectra of the  $\text{VO}^{2+}$  centres satisfactory have been described by spin Hamiltonian (SH) of axial symmetry in the following form:

$$\hat{H} = g_{\parallel}\beta B_z \hat{S}_z + g_{\perp}\beta(B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y) + A_{\parallel}\hat{S}_z \hat{I}_z + A_{\perp}(\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y), \quad (1)$$

where  $\beta$  is the Bohr magneton,  $g_{\parallel}$  and  $g_{\perp}$  are principal values of the axial  $g$ -tensor,  $A_{\parallel}$  and  $A_{\perp}$  are principal values of the axial  $A$ -tensor describing the  ${}^{51}\text{V}$  hyperfine structure. The spin Hamiltonian parameters of the  $\text{VO}^{2+}$  centres for all investigated borate glasses were calculated using the measured positions of resonance lines in the experimental EPR spectra and work microwave frequency of the radiospectrometer and are gathered in Table 1.

Table 1. Spin Hamiltonian parameters for  $\text{VO}^{2+}$  centres in the investigated glasses. The experimental errors for obtained  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  and  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  values are equal  $\pm 0.005$  and  $\pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , respectively.

| Glass composition                          | $\text{V}_2\text{O}_5$ content [mol. %] | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $A_{\parallel}$ , [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] | $A_{\perp}$ , [ $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ] |
|--|---|-----------------|-------------|---|---|
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{V}$ | 0.5                                     | 1.946           | 1.967       | 168.1   | 71.3  |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{V}$ | 1.0                                     | 1.945           | 1.969       | 168.3   | 70.6  |
| $\text{LiKB}_4\text{O}_7:\text{V}$         | 0.5                                     | 1.916           | 1.939       | 161.7   | 58.8  |
| $\text{LiKB}_4\text{O}_7:\text{V}$         | 1.0                                     | 1.907           | 1.934       | 160.0   | 59.9  |
| $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{V}$          | 0.5                                     | 1.956           | 1.976       | 165.5   | 63.4  |
| $\text{CaB}_4\text{O}_7:\text{V}$          | 1.0                                     | 1.946           | 1.973       | 168.9   | 68.6  |
| $\text{LiCaBO}_3:\text{V}$                 | 0.5                                     | 1.949           | 1.963       | 165.5   | 69.2  |
| $\text{LiCaBO}_3:\text{V}$                 | 1.0                                     | 1.949           | 1.970       | 165.1   | 69.7  |

Calculated SH parameters (Table 1) are only weakly-dependent on basic glass composition and practically independent of the V concentration within the uncertainties of measurements. The SH parameters of  $\text{VO}^{2+}$  centres in the investigated glasses show good agreement with SH parameters for  $\text{VO}^{2+}$  centres in other V-doped borate glasses [2,5-7]. Thus, the  $\text{V}^{4+}$  ion in borate glass network is located in the octahedral site with a tetragonal compression ( $\text{C}_{4v}$ ) [2-7] and form the vanadyl ( $\text{VO}^{2+}$ ) ion, because  $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e = 2.0023$  and  $A_{\parallel} > A_{\perp}$  (Table 1).

Additional asymmetric broad EPR signals are clearly observed in the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{V}$ ,  $\text{LiCaBO}_3:\text{V}$  (Figs. 1 and 2), and also  $\text{LiKB}_4\text{O}_7:\text{V}$  glasses. In the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{V}$  glass containing 1.0 mol. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  glasses broad EPR signals are very weak. So, the central part of EPR spectra in the investigated glasses are the superposition of the  $\text{VO}^{2+}$  and broad EPR signals. Calculated spectral parameters of the broad EPR signals are presented in Table 2.

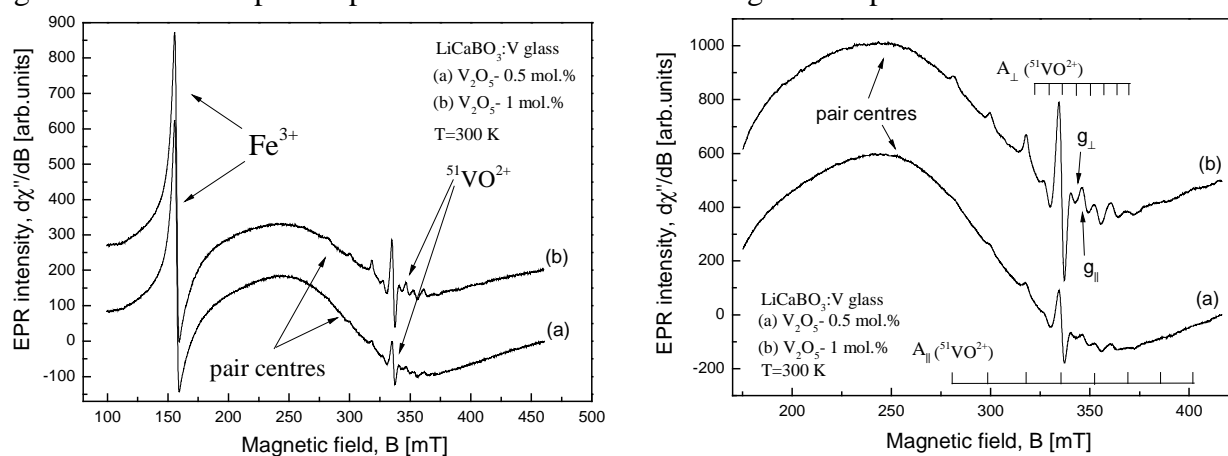


Fig. 2. The EPR spectra of the  $\text{LiCaBO}_3:\text{V}$  glasses.

Analysis of the broad EPR signals and their parameters (Table 2) shows that their peak-to-peak linewidth ( $\Delta B_{pp}$ ) decreases with increasing of the  $\text{V}_2\text{O}_5$  content in the glass composition. The  $g$ -factor value of broad EPR signals increases (Table 2) and hyperfine structure of the  $\text{VO}^{2+}$  centres more clearly observed in the samples with more large  $\text{V}_2\text{O}_5$  content (Fig. 2). The observed effects indicate that the broad asymmetric signals in the V-doped borate glasses are connected with the  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$  pair centres, coupled, generally, by magnetic dipole-dipole interaction. Decreasing of the  $\Delta B_{pp}$  with increasing of  $\text{V}_2\text{O}_5$  shows the influence of exchange interaction between the nearest-neighbouring centres. The asymmetry of broad EPR signals can be connected with presence the  $\text{V}^{4+} - \text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  pair centres, besides the  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$  pairs. This suggestion is based on the referenced EPR data for other glasses [2-4] as well as structural and spectroscopic data for investigated glasses [8,10] showing close localisation of the  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  impurity ions in the same Li (K, Ca) cationic sites of the glass network.

Table 2. Spectral parameters for broad EPR signals, observed in the investigated borate glasses. The experimental errors for obtained  $g$  and  $\Delta B_{pp}$  values are equal  $\pm 0.05$  and  $\pm 1$  mT, respectively.

| Glass composition                                | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> content [mol. %] | $g$               | $\Delta B_{pp}$ , [mT] |
|--|--|-------------------|------------------------|
| Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :V | 0.5  | 2.12              | 75                     |
| Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :V | 1.0  | broad week signal | broad week signal      |
| LiKB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :V              | 0.5  | 2.10              | 84                     |
| LiKB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :V              | 1.0  | 2.12              | 75                     |
| LiCaBO <sub>3</sub> :V                           | 0.5  | 2.15              | 119                    |
| LiCaBO <sub>3</sub> :V                           | 1.0  | 2.20              | 114                    |

### The optical absorption spectra and their analysis

The single  $d$ -electron of the  $V^{4+}$  ion occupies the  $t_{2g}$  orbital in the octahedral crystal field and gives rise to the  ${}^2T_{2g}$  ground state. When the  $V^{4+}$  ion is excited,  $d$ -electron occupies the upper  $e_g$  orbital and gives rise to the  ${}^2E_g$  term. In an ideal octahedral symmetry ( $O_h$ ), only one absorption band arising from the  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  transition is expected. However, the  $V^{4+}$  ion never exhibits an ideal octahedral symmetry, but lowers to tetragonal ( $C_{4v}$ ) or even lower symmetries like  $C_{2v}$ , because of the non symmetrical alignment of the  $V = O$  bond that gives the vanadyl ( $VO^{2+}$ ) ions. In the site with  $C_{4v}$  group of local symmetry, the  ${}^2T_{2g}$  level of the  $VO^{2+}$  ion splits into  ${}^2B_2$  and  ${}^2E$ , sublevels, whereas the  ${}^2E_g$  level splits into  ${}^2B_1$  and  ${}^2A_1$  sublevels. In this case three absorption bands are expected due to transitions from the ground ( ${}^2B_{2g}$ ) state to the excited ( ${}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g}$ , and  ${}^2A_{1g}$ ) states [2,5,6]. Generally, the ordering of the  $VO^{2+}$  energy levels is as follows:  ${}^2B_2 < {}^2E < {}^2B_1 < {}^2A_1$ .

Optical absorption spectra of the Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:V, LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:V, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:V, and LiCaBO<sub>3</sub>:V glasses are closely similar and consist of two clearly observed absorption bands, which are shown and identified in Fig. 3.

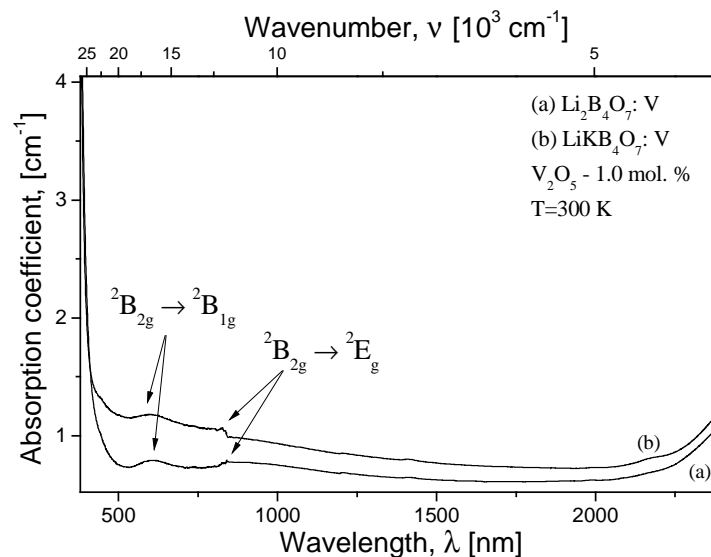


Fig. 3. The optical absorption spectra of the Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:V and LiKB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:V glasses.

According to the presented above theoretical consideration and discussion the observed optical absorption bands in the investigated borate glasses have been assigned to  ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  and  ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$  transitions of the  $VO^{2+}$  centres in the sites with  $C_{4v}$  group of local symmetry.

Third, high energy absorption band corresponding to the  ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  transition only weakly reveals on the fundamental absorption edge of the investigated glasses.

#### IV. Conclusions

The characteristic EPR and optical absorption spectra of the  $VO^{2+}$  centres in  $Li_2B_4O_7:V$ ,  $LiKB_4O_7:V$ ,  $CaB_4O_7:V$ , and  $LiCaBO_3:V$  glasses have been investigated at  $T = 300$  K. The spin Hamiltonian parameters of EPR spectra of the  $VO^{2+}$  centres in all investigated borate glasses are determined and analysed.

Based on the calculated spectral parameters and referenced data, the additional isotropic broad EPR signals in the  $Li_2B_4O_7:V$ ,  $LiCaBO_3:V$ , and  $LiKB_4O_7:V$  glasses have been assigned to the  $(V^{4+} - V^{4+})$ ,  $(V^{4+} - Fe^{3+})$ , and  $(Fe^{3+} - Fe^{3+})$  pair centres, coupled by magnetic dipolar interaction.

The observed optical absorption spectra of the  $VO^{2+}$  centres in the sites with  $C_{4v}$  group of local symmetry of the investigated borate glasses are satisfactory described in framework of crystal field theory.

#### References

- [1] M. Narayana, L. Kevan, J. Phys. C: Solid State Phys. 1983, vol. 16, L863.
- [2] O. Cozar, I. Ardelean, I. Bratu, S. Simon, C. Craciun, L. David, C. Cefan, J. Mol. Struct. 2001, vol. 563-564, 421.
- [3] O. Cozar, I. Ardelean, S. Simon, V.Mih, N. Vedean, J. Magn. Mater. 1999, vol. 196-197, 269.
- [4] L.D. Bogomolova, J. Non-Cryst. Solids, 1979, vol. 30, 379.
- [5] R.V.S.S.N. Ravikumar, A.V. Chandrasekhar, Y.P. Reddy, R.Komatsu, K. Ikeda, J. Yamauchi, P.S. Rao, Appl. Magn. Reson. 2008, vol. 33. p. 185.
- [6] R.P. Sreekanth Chakradhar, A. Murali, Physica B, 2000, vol. 293, 108.
- [7] R. Rama Kumar, A. K. Bhatnagar, J. Lakshmana Rao, Mater. Lett. 2002, vol. 57, pp. 178-182.
- [8] B.V. Padlyak, S.I. Mudry, Y.O. Kulyk, A. Drzewiecki, V.T. Adamiv, Y.V. Burak, I.M. Teslyuk, Materials Science-Poland, 2012, vol. 30, 264.
- [9] D.L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 40, 211.
- [10] B.V. Padlyak, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, I.M. Teslyuk, Opt. Mater. 2012, vol. 34, 2112.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank Dr Sci. Adamiv V. T., Dr Sci. Burak Ya. V., and M.Sc Teslyuk I.M. from the Institute of Physical Optics (Lviv, Ukraine) for synthesis of borate glasses and samples preparation. This work was partly supported by the University of Zielona Góra (Poland).

Komunikat  
**COPPER AND MANGANESE MIXED OXIDES IN ZEOLITES:  
 STUDY OF EMR SPECTRA**

**Piotr Decyk<sup>1</sup>, Andrzej B. Więckowski<sup>2,3</sup>, Lidia Najder-Kozdrowska<sup>2</sup>, Iveta Bilkova<sup>1</sup>, and Maria Ziólek<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland;

<sup>2</sup>University of Zielona Góra, Faculty of Physics and Astronomy, Institute of Physics, Division of Spectroscopy of Functional Materials, Szafrana 4a, 65-516 Zielona Góra, Poland;

<sup>3</sup>Institute of Molecular Physics of the Polish Academy of Sciences, Division of Physics of Dielectrics and Molecular Spectroscopy, Department of Superconductivity and Phase Transitions, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland.

e-mail: Andrzej.Wieckowski@vp.pl

The aim of this study was the characterizing of the interactions between copper Cu and manganese Mn cations placed in Y zeolite. The research was done with applying the electron magnetic resonance (EMR) method. Mixed compounds of copper and manganese have many applications in laboratory and industry, e.g. in catalysis.

There are some examples of compounds, where the interaction between copper Cu and manganese Mn cations was investigated in doped crystals. Brański [1] has investigated  $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  samples in the form of single crystals and polycrystals. The objective of his study was to determine the dependence of the parameters of electron paramagnetic resonance (EPR) spectra on the relative concentration of both cations in the sample. The existence of the two EPR spectra responding to copper  $\text{Cu}^{2+}$  and manganese  $\text{Mn}^{2+}$  for each component was not observed. Najder-Kozdrowska, Wojtowicz, and Więckowski [2] have made attempts to obtain the compound  $\text{CuMnO}_4$  in the system  $\text{CuSO}_4\text{-KOH-KMnO}_4$ , in which a reaction occurs resulting in the reduction of  $\text{KMnO}_4$  to  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . The obtained EPR spectrum was very difficult to analyse. The compound  $\text{CuMnO}_4$  is unknown till now, and probably this compound with the electron structure  $\text{Cu}^+\text{Mn}^{7+}\text{O}_4$  or  $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{6+}\text{O}_4$  does not exist.

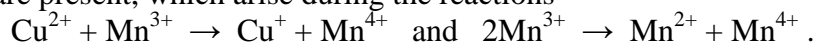
In the nature the mineral crednerite  $\text{CuMnO}_2$  is known. We have decided to prepare for our study a compound with spinel structure  $\text{A}_3\text{O}_4$ . The name of this group of compounds is taken after the mineral called spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Stoichiometric spinels (daltonides) containing two kinds of cations with different valence, and oxygen anions  $\text{O}^{2-}$ , have the general formula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . In the elementary cell of a spinel 32 oxygen anions  $\text{O}^{2-}$  form a cubic close-packed lattice. Between the oxygen anions are 64 holes of tetrahedral symmetry (coordination number = 4) and 32 holes of octahedral symmetry (coordination number = 6). Only 8 tetrahedral holes (from 64) and 16 octahedral holes (from 32) are occupied by cations A, B. The cations are distributed among two sublattices, one formed by the four-oxygen-coordinated tetrahedral A sites, and the other formed by the six-oxygen-coordinated octahedral B sites. For the configuration  $[\text{A}]_4[\text{B}_2]_8\text{O}_4$  we have the so-called normal spinel structure. When the half of the cations occupying the octahedral sites B are exchanged with all cations occupying the tetrahedral sites A, the configuration  $[\text{B}]_4[\text{A}]_8\text{O}_4$  have the so-called inverse spinel structure. Spinel in which only a part of cations from octahedral sites (less than 8 in an elementary cell) is exchanged with cations of tetrahedral sites are called partially inverse spinels  $[\text{A}_{1-\lambda}\text{B}_\lambda]_4[\text{A}_\lambda\text{B}_{2-\lambda}]_8\text{O}_4$ , where  $\lambda$  is the inversion degree, e.g. for magnetite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ,  $\lambda = 7/8$ , and for a fully random distribution of cations A and B,  $\lambda = 2/3$ . The stoichiometric spinels containing copper Cu and manganese Mn are  $\text{Cu}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$  and  $\text{Cu}^{2+}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ .

Non-stoichiometric spinels (bertholides) containing two kinds of cations with different valence and oxygen anions  $\text{O}^{2-}$ , have the general formula  $\text{A}_x\text{B}_{3-x}\text{O}_4$ . The structure of the

elementary cell of a non-stoichiometric spinel is identical with the structure of the elementary cell of a stoichiometric spinel.

In the non-stoichiometric spinels containing copper Cu and manganese Mn, beside the cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ , occurring normally in stoichiometric spinels, also the cations  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  are present, which arise during the reactions



The ionic configuration of a non-stoichiometric spinel with the formula  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  and the distribution of cations between the tetrahedral A and the octahedral B sites can be written in the form  $[\text{Cu}^+_\alpha \text{Mn}^{2+}_\beta \text{Cu}^{2+}_\gamma \text{Mn}^{3+}_{1-\alpha-\beta-\gamma}]_A [\text{Cu}^{2+}_{x-\alpha-\gamma} \text{Mn}^{3+}_{3-2x-\beta+\gamma} \text{Mn}^{4+}_{x+\alpha+\beta-1}]_B \text{O}_4$ .

When the spinel additionally contains zinc cations  $\text{Zn}^{2+}$  and has the formula  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ , the ionic configuration becomes  $[\text{Cu}^+_\alpha \text{Mn}^{2+}_\beta \text{Cu}^{2+}_\gamma \text{Zn}^{2+}_y \text{Mn}^{3+}_{1-\alpha-\beta-\gamma-y}]_A [\text{Cu}^{2+}_{x-\alpha-\gamma} \text{Mn}^{3+}_{3-2x-y-\beta+\gamma} \text{Mn}^{4+}_{x+y+\alpha+\beta-1}]_B \text{O}_4$ .

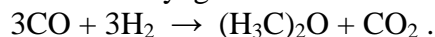
In the ionic configurations given above, the following conditions are fulfilled: sum of Cu atoms = x, sum of Mn atoms = 3 - x, sum of cations in tetrahedral A positions = 1, sum of cations in octahedral B positions = 2, sum of positive charges of cations = +8. The cations  $\text{Mn}^{4+}$  are preferring the location in octahedral B sites, and the cations  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  in tetrahedral A sites (Verwey and Heilmann [3]). The cations  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  can be located in A and B sites.  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  are typical Jahn-Teller cations ( $\text{Mn}^{3+}$ , high-spin- $d^4$ ,  ${}^5D_0$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $d^9$ ,  ${}^2D_{5/2}$ ), which are responsible for the lowering of the symmetry of the structure of spinels from cubic to tetragonal.

Vandenbergh and Robbrecht [4] have stated that metastable cubic spinels can be only obtained for the fraction range  $1.06 \leq x \leq 1.5$  at room temperature and the stoichiometric cubic  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  cannot exist as a single phase. In the spinel  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  the tetrahedral  $\text{Cu}^+$  cations are stable in the presence of octahedral  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  cations. Gillot, Buguet, and Kester [5] investigating the high-temperature compounds  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (tetragonal) and  $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (cubic), excluded the occurrence of  $\text{Cu}^{2+}$  cations in tetrahedral A sites. Wei, Bieringer, Cranswick, and Petric [6] cleared some inconsistencies existing in the literature on this subject. They compared results on investigating high-temperature  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  spinels and quenched samples and stated that spinels with continuous composition between  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{MnO}_4$  have cubic symmetry at high temperatures and quenching of samples and increasing of Cu content leads to lowering the symmetry of the spinel structure. The authors came to the conclusion that copper Cu prefers the tetrahedral sites and manganese Mn the octahedral sites.

Cu-Mn mixed oxides show a high catalytic activity near room temperature in the oxidation of CO (e.g. hopcalite), in the low temperature reduction of NO with  $\text{NH}_3$ , and other chemical processes.

Fierro, Morpurgo, Lo Jacono, Inversi, and Pettiti [7] have performed a preparation and characterization of different Cu-Zn-Mn oxides based catalysts.

It has also been reported in the works of Fei, Yang, Hou, and Zheng [8] and of Fei, Hou, Zhu, Lou and Zheng [9] that HY zeolite supported Cu-Mn-Zn oxides are active catalysts for dimethyl ether (DME) synthesis from syngas via direct CO hydrogenation



One of the components of these catalysts is the non-stoichiometric spinel  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  beside other Cu-Mn-Zn oxides.

There are not numerous papers devoted to the study of compounds containing copper Cu and manganese Mn, where the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy was used. Bandyopadhyay [10] studying the interaction between copper Cu and manganese Mn cations in soda-borate glass found that there exist an interaction between these elements giving rise to exchange coupled  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  cation pairs. Bennur, Srinavas, and Ratnasamy [11] investigated the structural basis of copper Cu and manganese Mn Schiff base complexes in NaY zeolite. The EPR method has allowed distinguishing the neat and surface-adsorbed complexes from the encapsulated complexes in the supercages of NaY zeolite. Santiago-



Teodoro *et al.* found in  $\text{CaMnO}_3$  by EPR the formation of a mixed valence state of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  [12]. Similar exchange interactions between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  were found by Najafpour *et al.* [13].

In the present study, commercial NaY (Katalistik) and HY zeolites modified by copper Cu, manganese Mn, and zinc Zn containing compounds were prepared according to the procedure given in [9]. The amount of Cu-Mn-Zn mixed oxides on zeolites was 5 and 10 wt.%. The catalysts were characterized by the use of XRD, UV-Vis, IR spectroscopy. However, the main technique applied in this study was the EMR spectroscopy.

The XRD and IR studies confirm that the crystal structure of the zeolites was maintained. XRD investigations for the catalysts show that beside the diffraction peaks from zeolites, additional two reflections at  $2\theta = 35.7^\circ$  and  $36.4^\circ$  appeared.

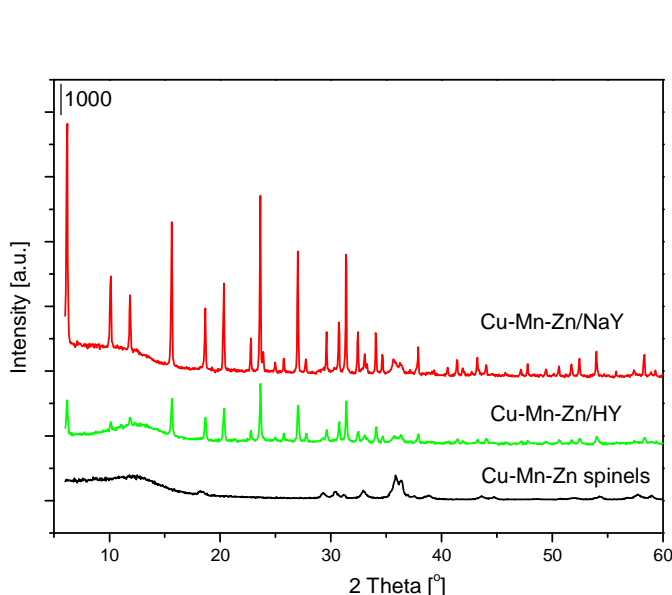


Fig. 1. XRD pattern of Cu-Mn-Zn mixed oxides on NaY and HY zeolites

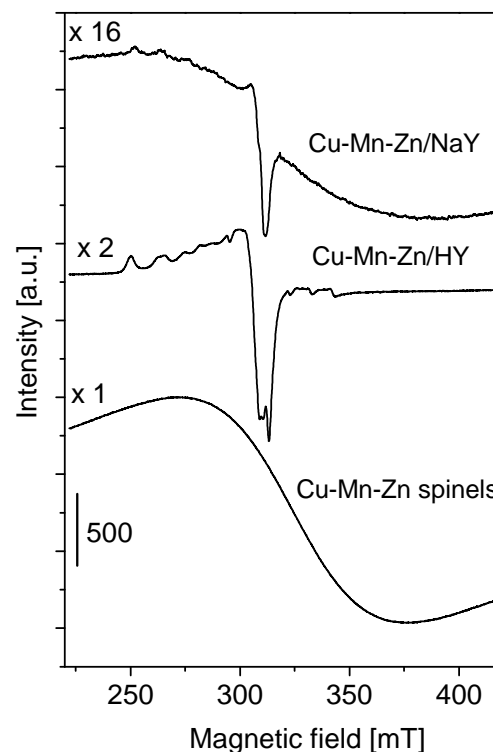


Fig. 2. EMR spectra of Cu-Mn-Zn mixed oxides on NaY and HY zeolites recorded at 293 K.

Comparison of the XRD profiles of modified zeolites (10 wt.%) and the precursor annealed at  $450^\circ\text{C}$  (Fig. 1) with the database JCPDS-International Centre for Diffraction Data has allowed these two reflections to assign to  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  or/and  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . The  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  binary oxide has a spinel structure with lattice constant  $a = 8.305 \text{ \AA}$  and space group  $\text{Fd-}3\text{m}(227)$ . The second reflection at  $2\theta = 36.4^\circ$  can be attributed to  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  or/and  $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , both having a spinel structure. It has tetragonal symmetry with space group  $\text{I}41/\text{amd}(141)$ . However, in this case a direct distinction between zinc and copper-zinc manganite due to the very similar values of network parameters  $a = 5.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.25 \text{ \AA}$  and  $a = 5.72 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.23 \text{ \AA}$  is very difficult. The zinc and copper-zinc manganite spinels are present in a smaller amount.

The EMR measurements were carried out with an X-band EPR spectrometer type SE/X 2547 RADIOPAN. The operating microwave frequency was in the range 8.9 GHz with a magnetic field modulation of 100 kHz. For all samples being under investigation the spectra were recorded at room temperature (293 K) and at liquid nitrogen temperature (77 K).

The EMR measurements of the NaY and HY zeolite supported with the Cu-Mn-Zn mixed oxides (10 wt.%) gave EMR spectra, consisting of four types of EMR lines (Fig. 2.):

- A very broad EMR line for which with lowering the temperature its intensity was strongly increasing and the linewidth was decreasing. This line we have attributed to the antiferromagnetic spinel  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ .
- A characteristic powder spectrum with anisotropy of the  $g$ -factor and the hyperfine splitting  $a$  consisting of four hyperfine structure (hfs) lines, which could be attributed to a paramagnetic copper  $\text{Cu}^{2+}$  complex (I). The hfs lines come from the interaction of the unpaired electron with the isotope  $^{63}\text{Cu}$  nucleus (nuclear spin  $I = 3/2$ , abundance  $A = 0.69$ ) and the isotope  $^{65}\text{Cu}$  nucleus (nuclear spin  $I = 3/2$ , abundance  $A = 0.31$ ), both isotopes having nearly equal values of nuclear magnetic moments.
- A similar spectrum to the previous one, which was attributed to a second paramagnetic copper  $\text{Cu}^{2+}$  complex (II).
- A nearly isotropic spectrum consisting of six hfs lines, attributed to a paramagnetic manganese  $\text{Mn}^{2+}$  complex, which is characteristic for the interaction of the unpaired electron with the isotope  $^{55}\text{Mn}$  nucleus (nuclear spin  $I = 5/2$ , abundance  $A = 1$ ). These lines were observed only on the Cu-Mn-Zn/HY but not on the Cu-Mn-Zn/NaY samples.

Parameters of EMR spectra for samples containing Cu-Mn-Zn spinels supported into different zeolites (fresh samples) are given in Table 1.

EMR spectra, which were recorded at liquid nitrogen temperature (77 K) differed significantly from those at room temperature (293 K). The EMR spectrum of Cu-Mn-Zn/NaY showed only one line attributed to antiferromagnetic spinel  $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  (Fig. 3). Of all the lines of Cu-Mn-Zn/HY the broad is dominant (Fig. 4)

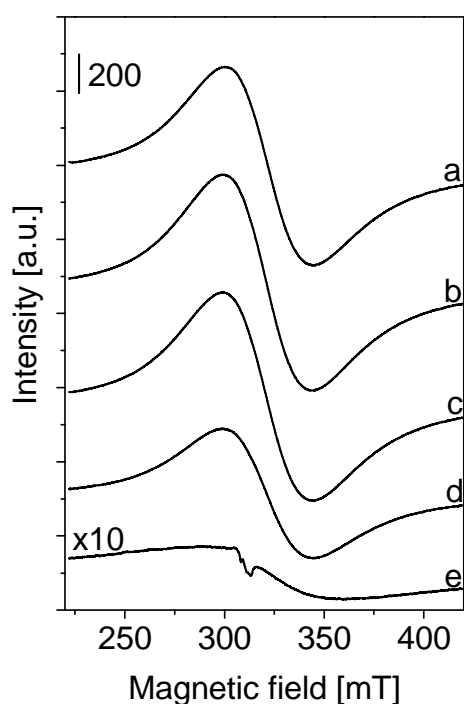


Fig. 3. EMR spectra of Cu-Mn-Zn mixed oxides on NaY zeolite after evacuation for 2h and heating at different temperatures: a-fresh sample, b-373 K, c-473 K, d-573 K, e-673 K. Spectra recorded at 77 K.

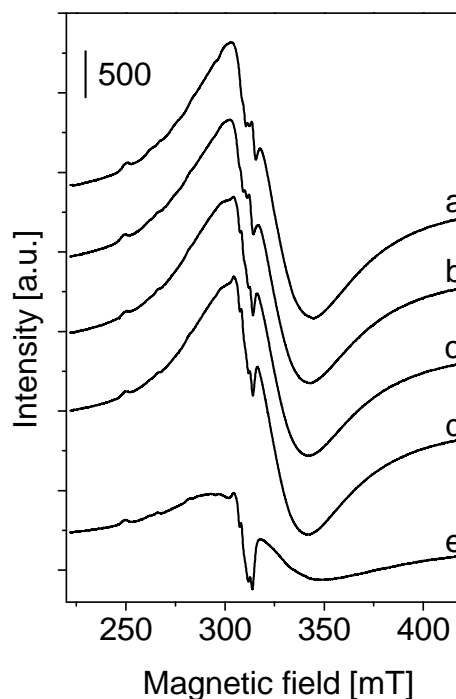


Fig. 4. EMR spectra of Cu-Mn-Zn mixed oxides on HY zeolite after evacuation for 2h and heating at different temperatures: a-fresh sample, b-373 K, c-473 K, d-573 K, e-673 K. Spectra recorded at 77 K.

Table.1. Parameters of EMR spectra (resonance fields  $B_{\text{res}}$  [mT], linewidths  $\Delta B_{\text{pp}}$  [mT],  $g$ - factors, hyperfine splittings  $a$  [mT]) for samples containing Cu-Mn-Zn spinels supported into different zeolites (fresh samples).

|                 |             |         | Cu-Mn-Zn spinels      |                             | Cu complex (I)  |                      |             | Cu complex (II) |                      |             | Mn complex |          |
|-----------------|-------------|---------|-----------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------|-------------|-----------------|----------------------|-------------|------------|----------|
| Support         | Loading [%] | $T$ [K] | $B_{\text{res}}$ [mT] | $\Delta B_{\text{pp}}$ [mT] | $g_{\parallel}$ | $a_{\parallel}$ [mT] | $g_{\perp}$ | $g_{\parallel}$ | $a_{\parallel}$ [mT] | $g_{\perp}$ | $g$        | $a$ [mT] |
| NaY zeolite     | 10          | 293     | -                     | -                           | 2.36            | 12.3                 | ~2.06       | -               | -                    | ~2.06       | -          | -        |
|                 |             | 77      | 322.5                 | 43.8                        | -               | -                    | -           | -               | -                    | -           | -          | -        |
| HY zeolite      | 5           | 293     | -                     | -                           | 2,37            | 12,4                 | ~2.08       | 2.33            | 15.7                 | ~2.08       | 2.002      | 9.5      |
|                 |             | 77      | 320.3                 | 41.3                        | -               | -                    | -           | -               | -                    | -           | -          | -        |
|                 | 10          | 293     | -                     | -                           | 2.37            | 12.5                 | ~2.08       | 2.33            | 15.6                 | ~2.08       | 2.001      | 9.6      |
|                 |             | 77      | 321.,2                | 47.0                        | -               | -                    | -           | -               | -                    | -           | -          | -        |
| without support | 100         | 293     | 325.0                 | 103.1                       | -               | -                    | -           | -               | -                    | -           | -          | -        |
|                 |             | 77      | -                     | -                           | -               | -                    | -           | -               | -                    | -           | -          | -        |

Additionally, the samples Cu-Mn-Zn/NaY and Cu-Mn-Zn/HY were evacuated at different temperatures. The EMR spectra recorded at room temperature do not show significant changes of the lineshape and the line intensity. But at liquid nitrogen temperature (77 K) for samples heated and evacuated at 673 K the EMR spectrum became much lowered in its intensity. It is worth noting that for the sample Cu-Mn-Zn/NaY the line intensity was lowered by one order of magnitude. This indicates to existence of different strength of interaction between the zeolites and the Cu-Mn-Zn mixed oxides caused by differences in acidity of the NaY and HY zeolites.

### Bibliography

- [1] Brański W., Second Polish Conference on Radiospectroscopy and Quantum Electronics, Poznań, 25-28 April 1966, pp. 182-185.
- [2] Najder-Kozdrowska L., Wojtowicz W., Więckowski A.B., XX International Seminar RAMIS'03, Poznań, 24-26 April, 2003, Abstracts, P-12.
- [3] Verwey E.J.W., Heilmann E.L., J. Chem. Phys., 1947, 15, 174.
- [4] Vandenberghe R.E., Robbrecht G.G., Brabers V.A.M., Mater. Res. Bull., 1973, 8, 571.
- [5] Gillot B., Buguet S., Kester E., J. Mater. Chem., 1997, 7, 2513.
- [6] Wei P., Bieringer M., Cranswick L.M.D., Petric A., J. Mater. Sci., 2010, 45, 1056.
- [7] Fierro G., Morpurgo S., Lo Jacono M., Inversi M., Pettiti I., Appl. Catal. A-Gen., 1998, 166, 407.
- [8] Fei J.H., Yang M.X., Hou Z.Y., Zheng X.M., Energy Fuels, 2004, 18, 1584.
- [9] Fei J.H., Hou Z.Y., Zhu B., Lou H., Zheng X.M., Appl. Catal. A-Gen., 2006, 304, 49.
- [10] Bandyopadhyay A.K., J. Mater. Sci., 1980, 15, 1605.
- [11] Bennur T.H., Srinivas D., Ratnasamy P., Micropor. Mesopor. Mat., 2001, 48, 111.
- [12] Santiago-Teodoro M., Hernandez-Cruz L., Montiel-Sanchez H., Alvarez-Lucio G., Flores-Gonzalez M.A., Legorreta-Garcia F., J. Mex. Chem. Soc., 2011, 55, 204.
- [13] Najafpour M.M., Kompany-Zareh M., Zahraei A., Sedigh D.J., Khoshkam M., Britt R.D., Casey W.H., Dalton Trans., 2013, 42, 14603.

Komunikat  
**BADANIE MECHANIZMÓW DEGRADACJI POLIMEROWYCH MEMBRAN  
 PROTONOPRZEWODZĄCYCH METODĄ ELEKTRONOWEGO  
 REZONANSU PARAMAGNETYCZNEGO**

**Łukasz Łańcucki<sup>1,2</sup>, Krzysztof Kruczala<sup>2</sup>**

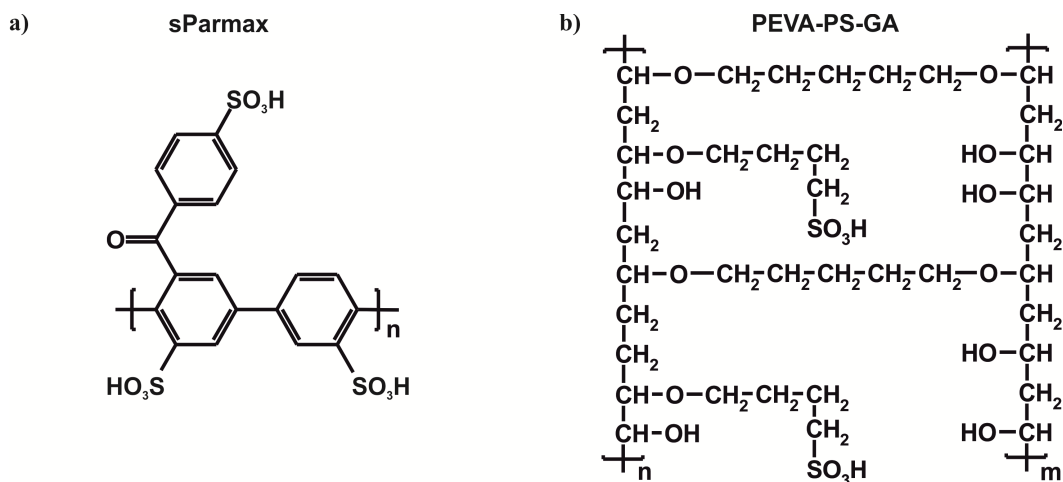
<sup>1</sup>Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo Hutnicza im Stanisława Staszica, Kraków, Polska

<sup>2</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska

e-mail: kruczala@chemia.uj.edu.pl

Poprawa stabilności polimerów protonoprzewodzących w agresywnych warunkach typowych dla pracy ogniw paliwowych (FC) to jeden z najważniejszych celów badawczych w aspekcie rozwoju FC opartych na membranach jonomerowych. Podjęcie tej tematyki wynika z rosnącego zainteresowania ogniwami paliwowymi, w których rolę elektrolitu pełni polimer protonoprzewodzący (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEM FC). Ogniwami te są niezwykle obiecującym alternatywnym źródłem energii do zastosowań w przemyśle samochodowym, oraz jako mobilne generatory energii [1]. Membrany w trakcie pracy ogniwa paliwowego są wystawione na erozyjne działanie środowiska. Są one poddane działaniu utleniających reakcji zachodzących po stronie katody jak również wykazującej silne właściwości redukujące anody. Dodatkowo produktami ubocznymi reakcji elektrodowych są hydrokso ( $\text{HO}^\bullet$ ) i hydroperokso ( $\text{HOO}^\bullet$ ) rodniki, które mogą degradować PEM. To właśnie chemiczna degradacja polimerów protonoprzewodzących pod wpływem ataku rodników powstających w trakcie pracy ogniwa jest uważana za główny czynnik powodujący degradację membran. Dlatego też obecnie prowadzone badania skierowane są na poszukiwanie metod umożliwiających syntezę oraz stabilizację polimerów, które będą w stanie wytrzymać wysoce erozyjne środowisko pracy PEM FC [2].

Dokładne określenie mechanizmów degradacji ma istotne znaczenie w kontekście zwiększenia stabilności membran używanych w ogniwach paliwowych. Z uwagi na nie ekologiczny proces produkcji fluorowanych jonomerów, zbadano stabilność węglowodorowych polimerów [3] mogących znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych na przykładzie komercyjnego polimeru Parmax oraz poli(alkoholu winylo-co-etylenowego) funkcjonalizowanych grupami sulfonowymi.



Rys. 1 Schemat budowy polimerów protonoprzewodzących (a) sParmax i (b) PEVA-PS-GA

Membrany otrzymane z sulfonianu poli(benzoiloparafenyleny) (sParmax, rysunek 1a) metodą odparowania rozpuszczalnika charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką zawartością grup sulfonowych i dobrymi parametrami sorpcyjnymi. Ekspozycja polimeru na degradujący wpływ podwyższonej temperatury wskazała na jego odpowiednią stabilność termiczną do zastosowań w ogniwach paliwowych. Na podstawie wyników uzyskanych metodą analizy termogravimetrycznej stwierdzono, że pierwsze etapy degradacji polegają na odszczepianiu się grup sulfonowych od łańcucha polimeru. Niemniej jednak zakresy temperaturowe, w których takie procesy zachodzą są znacznie powyżej temperatur proponowanych jako optymalne do pracy ogniw paliwowych. Badania przy użyciu spektroskopii FTIR również potwierdziły wysoką odporność termiczną sulfonowanego Parmaxu. Pierwsze oznaki degradacji polimeru obserwowano dla próbek degradowanych w temperaturach powyżej 200 °C. Dodatkowo zaobserwowano również, że dla próbek degradowanych w zakresie temperatur od 100 do 350 °C procesy odszczepiania grup sulfonowych oraz degradacji łańcucha polimeru będą równoległe względem siebie. Dzięki zastosowaniu metody pułapkowania spinowego (DMPO) w połączeniu z eksperymentami *in situ*, wykonywanymi na mikroogniwie paliwowym pracującym bezpośrednio we wnęce rezonansowej spektrometru EPR, opracowano model początkowych etapów degradacji polimeru. Badania te umożliwiły detekcje i rozróżnienie poszczególnych rodników powstających w trakcie pracy FC zarówno po stronie anody jak i katody. Zaobserwowana obecność rodników  $H^\bullet$  ( $D^\bullet$ ) tworzących się po stronie katody świadczy o dyfuzji tych gazów przez medium membrany. Istotnym jest również fakt braku obserwacji rodników mogących pochodzić od zdegradowanego polimeru w trakcie prowadzenia badań *in situ*. W celu wykrycia rodnikowych produktów przejściowych degradacji sPARMAX przeprowadzono eksperymenty *ex situ* wodnej dyspersji sParmaxu otrzymanej przez poddanie membrany działaniu par nadtlenu wodoru co doprowadziło do przyspieszonej degradacji (rys.2).

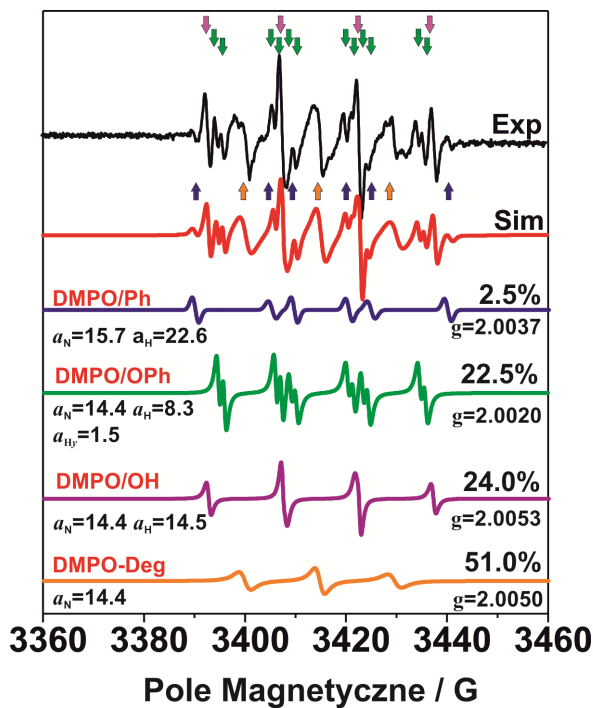
Z tak zdegradowanego polimeru otrzymano roztwór (deg sParmax) o stężeniu 1 % wag, który poddawano następnie działaniu rodników  $HO^\bullet$  i  $HOO^\bullet$  w obecności pułapki spinowej DMPO. Rodniki były generowane na drodze fotolizy  $H_2O_2$ . Widma EPR otrzymane na podstawie tak prowadzonych eksperymentów przedstawiono na rysunku 2. Na podstawie analizy parametrów spektralnych obserwowanych adduktów przyporządkowano je spułapkowanym rodnikom  $Ph^\bullet$  i  $PhO^\bullet$ . Przeprowadzone eksperymenty *ex situ* umożliwiły obserwacje tworzenia się rodników  $Ph^\bullet$  i  $PhO^\bullet$ . Zaproponowano mechanizm degradacji tego polimeru, który prowadzi do powstawania rodników fenoksylowych i jest wynikiem eliminacji wody, który następuje pod wpływem ataku rodnika  $HO^\bullet$  na łańcuch polimeru (rys.3).

Wykonane badania pozwoliły dowieść, iż sulfonowany sParmax jest bardzo dobrym kandydatem na elektrolit w polimerowych ogniwach paliwowych [4].

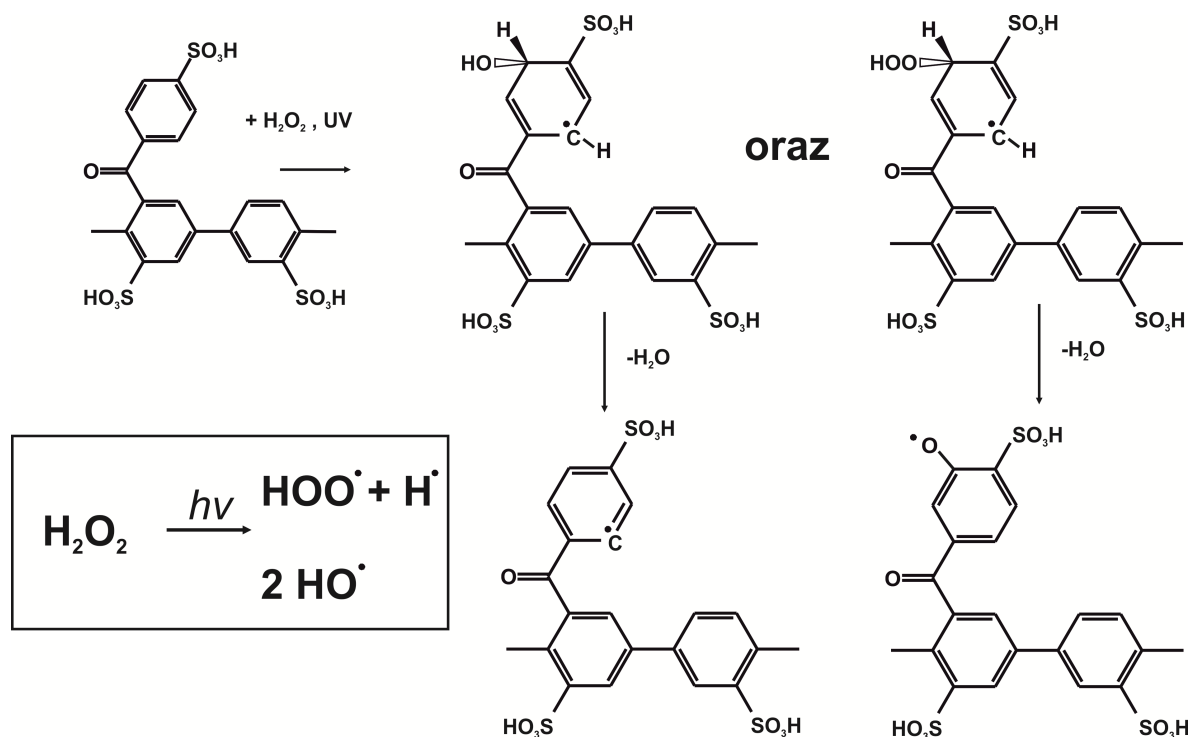
Drugą badaną membraną była membrana otrzymana na bazie PEVA. Ponieważ węglowodorowe polimery alifatyczne przeważnie charakteryzują się stosunkowo małą stabilnością chemiczną i termiczną konieczne jest znalezienie metody ich stabilizacji aby mogły znaleźć zastosowanie jako elektrolity w PEM FC.

Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych oraz wnikliwej analizie doniesień literaturowych zaproponowano dodatek jonów metali przejściowych, jako potencjalnych stabilizatorów. Badanie wpływu jonów  $Mn^{2+}$  i  $Ce^{3+}$  na szybkość degradacji jonomerów prowadzono na próbkach otrzymanych na bazie dwuetapowej modyfikacji kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego (rysunek 1b). Membrany otrzymane PEVA-PS-GA charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką zawartością grup sulfonowych i dobrymi parametrami sorpcyjnymi. Badania przy użyciu technik termogravimetrycznych, analizy elementarnej oraz FTIR pozwoliły na monitorowanie kolejnych etapów modyfikacji polimeru oraz ocenę jego przydatności, jako membrany protonoprzewodzącej. Zastosowanie techniki EPR pozwoliło na zbadanie wpływu jonów  $Mn^{2+}$  oraz  $Ce^{3+}$  jako potencjalnych wygaszaczy rodników  $HO^\bullet$ . Eksperymenty

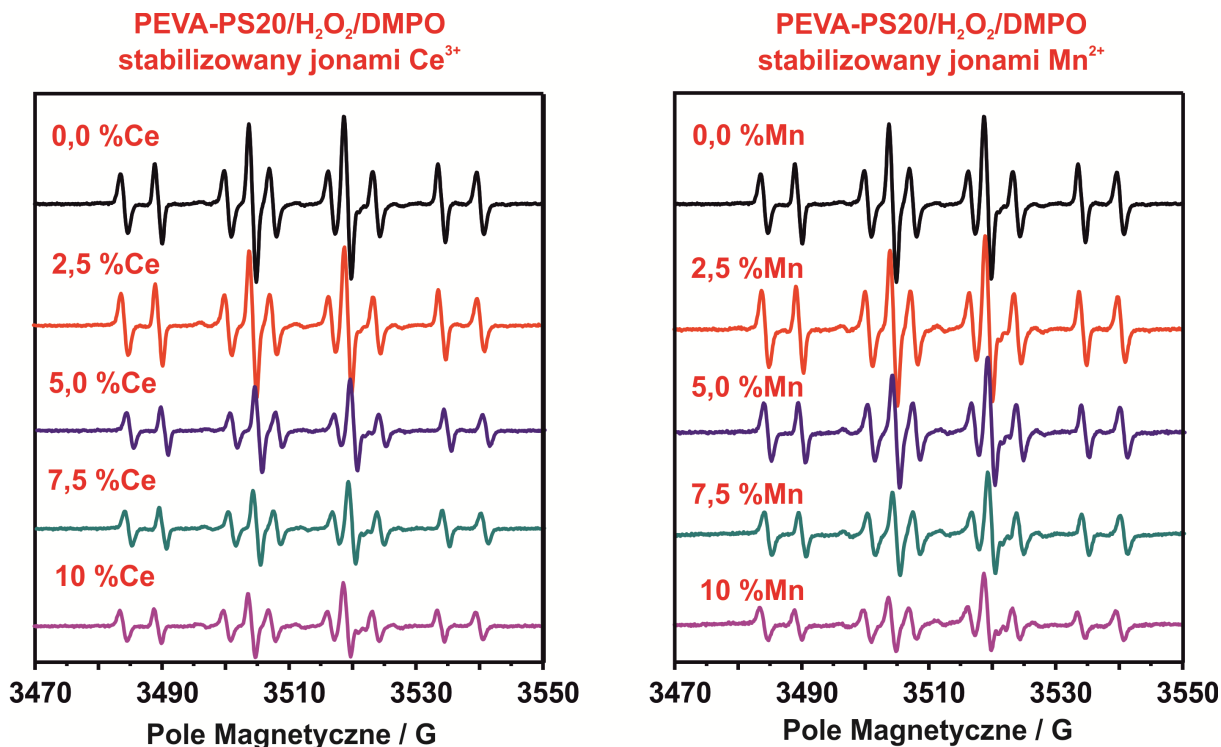
przeprowadzone z wykorzystaniem techniki pułapkowania spinowego, zastosowaniem DMPO, pozwoliły na określenie wpływu tych jonów na ilość rodników hydroksylowych powstających w trakcie fotolizy nadtlenku wodoru. Testy przeprowadzone z wykorzystaniem wodnych roztworów polimeru PEVA-PS stabilizowanych jonami  $Mn^{2+}$  oraz  $Ce^{3+}$  wykazały, że dodatek tych jonów zmniejsza ilość adduktów DMPO/CR generowanych podczas degradacji polimeru rodnikami hydroksylowymi (rys.4) [5].



Rys.2. Eksperymentalne i symulowane widma EPR spułakowanych rodników obserwowanych w układzie degradowany SParmax/DMPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> naświetlanym promieniowaniem UV. Addukty spinowe oznaczone strzałkami odpowiadają: ↓ DMPO/OPh; ↓ DMPO/OH; ↑ DMPO/Ph; ↑ zdegradowana pułapka spinowa.



Rys.3. Schemat formowania się rodników w sulfonowanym Parmaxie w wyniku degradacji chemicznej.



Rys.4. Eksperymentalne widma sputakowanych rodników obserwowanych w układach PEVA-PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DMPO domieszkowanych jonami manganu (II) oraz ceru (III) naświetlanych promieniowaniem UV.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przeprowadzone badania dowiodły, że sulfonowany Parmax jest bardzo dobrym kandydatem na elektrolit w polimerowych ogniwach paliwowych oraz udowodniono, że w warunkach zbliżonych do panujących w pracującym ogniwie, domieszki jonów Ce<sup>3+</sup> i Mn<sup>2+</sup> mają pozytywny wpływ na trwałość membran protonoprzewodzących otrzymanych w wyniku dwuetapowej modyfikacji kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego.

#### Literatura

- [1] T. Koppel, The Ballard Fuel Cell and the Race to Change the World, John Wiley & Sons(1999).
- [2] F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G. G. Scherer. *Electrochimica Acta*, 1995, 40, 345.
- [3] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath *Chemical Reviews*, 2004, 104, 4587
- [4] L.Lancucki, S. Schlick, M. Danilczuk, F. D. Coms, K. Kruczala, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 3-11.
- [5] L. Lancucki, K. Kruczala, Development of Stabilized PEVA Based Protonconducting Membranes for PEM FC Application, *Polymer Degradation and Stability* - submitted

#### Podziękowania

Badania finansowano z grantu Narodowego Centrum Nauki: 2011/01/N/ST5/03306 „Otrzymanie stabilizowanej membrany protonoprzewodzącej na bazie poli(alkoholu winylowego) do zastosowań w polimerowych ogniwach paliwowych.”

## Komunikat

**ANALYSIS AND MODELING OF ZERO-FIELD SPLITTING PARAMETERS FOR Gd<sup>3+</sup> IONS AT TRICLINIC SITES IN CsSrCl<sub>3</sub>****I. Stefaniuk**

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigoia 1, 35-959 Rzeszow, Poland

e-mail: istef@ur.edu.pl

The zero-field splitting parameter (ZFSP) datasets for transition ions in crystals must reflect the local site symmetry of a given  $ML_n$  complex, where M is a metal ions and L – the surrounding n-ligands. At triclinic symmetry sites the ZFSPs should include for a given rank ( $k = 2, 4, 6$ ) all components  $-k \leq q \leq +k$ . If the local site symmetry axes do not coincide with the crystallographic axis system (CAS), then the model calculations of ZFSPs, which usually employ the CAS centred at the transition ion, should consider the triclinic-like ZFSP datasets. Closer analysis is required in order to distinguish the actual low symmetry effects from the apparent ones. In the paper [1] authors proposed a comprehensive approach to analysis of the low symmetry effects inherent in EMR data for transition ions at triclinic and monoclinic symmetry sites. The EMR study of Fe<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> ions in monoclinic zirconia has been revisited [2]. In this study we analyze EMR data [3,4] for Gd<sup>3+</sup> ions at different triclinic sites in CsSrCl<sub>3</sub>, which exhibits different phases. Our approach comprises four methods: (i) modeling ZFSPs using the superposition model and their correlation with structural data using the computer program based on superposition model - Monte Carlo calculations (SPM-MC)[5,6], (ii) finding the principal values of the various 2nd-rank SH terms and the orientation of the respective principal axis systems w.r.t. the laboratory or crystallographic axis system, (iii) extending the cubic/axial pseudosymmetry axes method [2] to lower symmetry cases and finding the pseudosymmetry axis system for the 4th-rank ZFSPs, and (iv) employing the closeness factors C and the norms ratios  $R = NA/NB$  for quantitative comparison of theoretical and experimental ZFSP datasets. Our considerations enable better understanding of the low symmetry effects as well as correlation of the principal axis systems and/or the pseudosymmetry axis systems with the symmetry-adapted axis systems, which may be approximately related to the respective metal ion - ligands bonds. The equivalence between various physically equivalent ZFSP datasets generated by the second and third method, especially those transformed to the standard range by proper rotations of the axis systems, is also studied. This equivalence may be utilized in the multiple correlated fitting technique to improve the reliability of the fitted results. The final standardized ZFSPs are best to be used as the starting parameters for simulations and fittings of the EMR spectra for transition ions in structurally similar hosts. Importantly, the four methods proposed here may be also applied to the crystal field parameters studied by optical spectroscopy.

The major aim of this study is to provide a comprehensive approach to the triclinic ZFSP sets by using the four computational methods. This approach may help experimentalists: (i) to better interpret & analyze EMR data, (ii) to extract useful structural information, and (iii) to consider the low symmetry effects [LSE] in EMR.

Major points in this work concern the usage of the computational methods worked out and the computer packages developed for the following purposes: (i) diagonalization of the 2nd-rank ZFSPs [3DD] [1], (ii) extension of pseudosymmetry axis method [PAM] [2], (iii) superposition model for ZFSPs [SPM] [7] and computer program superposition model-Monte Carlo (SPM-MC) [5,6], and (iv) closeness factors & norms ratios [cfs] [1].



---

**SUMMARY & CONCLUSIONS**

- ⇒ Standardization idea extended to triclinic symmetry using the 3DD method
- ⇒ Orthorhombic & monoclinic standardization useful ⇒ large "non-standard"  $\lambda'$  ( $\lambda$ ) does NOT indicate "LARGE" orthorhombic distortions in crystals
- ⇒ Pseudosymmetry axis method (PAM) extended from TEII & TGII to MO, OR, TEI, TGI ⇒  $(\alpha, \beta, \gamma)$  defining the PAM axes have structural interpretation
- ⇒ Comparison of the PAM results for various approximations enables extracting useful structural information
- ⇒ EMR data for CsSrCl<sub>3</sub>: Gd<sup>3+</sup> (triclinic) analyzed
  - 3DD method, pseudosymmetry axis method & SPM proved useful
  - Additional advantages of our comprehensive approach = several physically equivalent ZFSP sets from 3DD & PAM may be used for the multiple correlated fitting technique (MCFT) to increase accuracy & reliability of final fitted ZFSPs

**ACKNOWLEDGEMENTS**

Thanks are to Prof. Cz. Rudowicz and Dr P. Gnutek for your help and discussions providing initial incentive and materials for this study and helpful comments.

**REFERENCES:**

- [1] Gnutek P, Rudowicz C., Optical Materials 2008, 31, 391–400.
- [2] Rudowicz C. and Gnutek P., Physica B 2008, 403, 2349–2366
- [3] Vazhenin V.A., Starichenko K.M., Artemov M.Yu. and Nikiforov A.E., Phys. Solid State 1994,36, 1470–1472.
- [4] Vazhenin V.A. and Artemov M.Yu., Phys. Solid State 1997, 39, 323–328.
- [5] Stefaniuk I., Rudowicz C. , Current Topics in Biophysics 2010, vol. 33 (suppl A), 217-220
- [6] Stefaniuk I, Rudowicz C, Nukleonika 2013,58(3),397–400.
- [7] Newman D.J. and Ng B., Rep. Prog. Phys. 1989, 52, 699–762.

Komunikat  
**MAGNETIC TRANSFORMATION IN HEUSLER NiMnIn ALLOYS**

**M. Kuźma<sup>1</sup>, W. Maziarz<sup>2</sup>, I. Stefaniuk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigonia St. 1, 35-959 Rzeszow, Poland

<sup>2</sup> Institute of Metallurgy and Materials Science, Polish Academy of Science 30-059 Krakow, Reymonta St. 25, Poland

e-mail: kuzma@ur.edu.pl

The metamagnetic Hauser NiMnIn – type alloys are compounds with coupled magnetic and structural phase transformations [1]. With this phenomena is connected colossal magnetocaloric effect [2,3]. Therefore, these materials are promising for magnetic cooling devices [4]. The Ni-Co-Mn-In alloys seems to be perspective for optimization of magnetocaloric effect in this group of materials [1,2]

In this work we report on temperature dependence of electron spin resonance in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>In<sub>14,5</sub> (NMI). The samples were prepared in the shape of ribbon. The morphology and composition was controlled by SEM using Vega Tescan electron microscopy equipped with EDX system.

The magnetic properties of the samples were obtained from ESR data measured on X-band Bruker spectrometer (9.43 GHz) in the temperature range of 100 – 335K. The external magnetic field was perpendicular to the surface of the sample. The ESR spectra are collected in Fig.1.

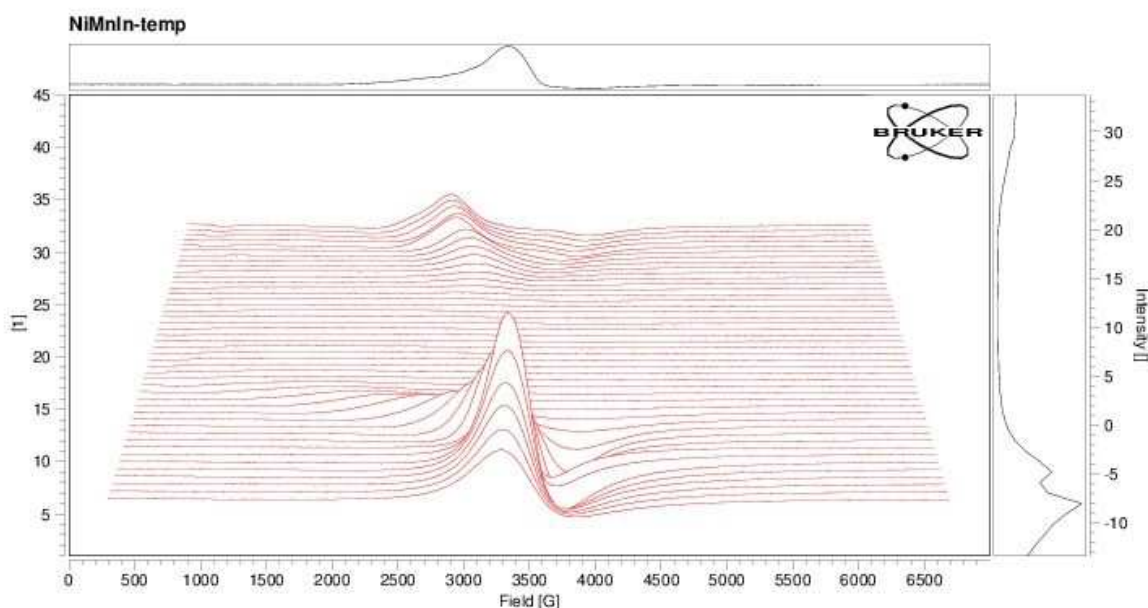


Fig.1. Temperature dependence of ESR spectra of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35,5</sub>In<sub>14,5</sub>. The first line is recorded at temperature 335K, the consecutive lines are recorded with gradually decreasing temperature with step of 5K. The last line (upper) relates to 100K.

The shape of ESR spectra is of Dyson type with a great asymmetry parameter of the resonance line  $C = A/B = 2.48$  at room temperature. The temperature dependence of the resonance lines indicates that in the temperature range of 270 – 150K the resonance lines are very wide or disappear at all.

The angular dependence of the resonance field at room temperature was measured as well. The Curie temperature is around 200 K what is far below of structural transition temperature  $T_s = 225 - 300$  K determined by Khovaylo et al. in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  [5].

There are two types of resonance lines in Fig.1, above the Curie temperature, with resonance field  $B_r = 345$  mT and line width  $\Delta B_{pp} = 25$  mT at room temperature. These lines are shifted toward lower resonance field until  $B_r = 260$  mT at 250 K. Their linewidth increase considerably with temperature decreasing reaching the value 240 mT at 250 K. The second type of resonance line appears below Curie temperature at 170 K. The resonance field and linewidth of these lines decreases with temperature decrease whereas, the intensity of the lines increases.

#### References:

- [1] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata & K. Ishida, *Nature*, 2006, 439, 957
- [2] V. Khovaylo, Magnetocaloric Effect in Heusler alloys-a retrospective and perspectives, Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications, Donostia-San Sebastian, 2013, Abstracts Book, p.83.
- [3] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, O. Gutfleisch, *Nature Materials*, 2012, 11, 620
- [4] A. M. Tishin, Y. I. Spichikin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, Institute of Physics, Bristol, Taylor & Francis UK 2003.
- [5] V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, R. Burriel, *Physical Review B*, 2010, 81, 214406.



**MAGcomp**  
**SESJA TEORETYCZNA I SPEKTROSKOPII**  
**KOMPUTEROWEJ**



Wykład plenarny  
**EMR RELATED PROBLEMS AT THE INTERFACE BETWEEN THE  
CRYSTAL FIELD HAMILTONIANS AND THE ZERO-FIELD SPLITTING  
SPIN HAMILTONIANS**

**Czesław Rudowicz<sup>1</sup>, Mirosław Karbowski<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Physics, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastów 17, 70–310 Szczecin, Poland

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

e-mail: crudowicz@zut.edu.pl

The *physical* free ion Hamiltonians together with the crystal field (CF) Hamiltonians, or equivalently the ligand field (LF) Hamiltonians [ $H_{CF}$  ( $H_{LF}$ )], are fundamental in optical spectroscopy [1-8], whereas the *effective* spin Hamiltonians (SH), which include the zero-field splitting (ZFS) Hamiltonians [ $H_{SH}$  ( $H_{ZFS}$ )], are fundamental in electron magnetic resonance (EMR or equivalently EPR/ESR) [9-15] and magnetism [16-22] of transition ions in crystals as well as their clusters. Importantly, these Hamiltonians are basic tools for interpretation of magnetic and spectroscopic properties of the single-ion complexes in crystals as well as the magnetic systems based on the transition-metal (TM) or rare-earth (RE) ions. Yet, the interface between the two physically distinct types of Hamiltonians, denoted CF (LF)  $\leftrightarrow$  SH (ZFS), has become a specific danger zone, especially for junior researchers. The present situation regarding the definitions of the crucial notions, their interrelationships, and the operators existing in the EMR and optical spectroscopy area may be described as a maze difficult to follow not only by experimentalists. To alleviate this situation we have set ourselves the very challenging task to bring order to the zoo of different Hamiltonians, especially those describing or parameterizing crystal fields and zero-field splittings, with the aim of correcting sloppy or incorrect usage.

For this purpose, first in a specialized review the examples of conceptual problems and related terminological confusions that occur at the interface CF (LF)  $\leftrightarrow$  SH (ZFS), which have been revealed by survey of recent literature, will be summarized and elucidated. This review will prepare grounds for an extensive general review, in which the notions pertinent for single transition ions and exchange coupled systems will be systematically defined and their logical interrelationships outlined. The two reviews would help to simplify the navigation through the maze of the complex web of interrelated notions involved in this interface, which has become entangled over the years.

This presentation is a preview of our ongoing work and provides a brief summary of the EMR related problems occurring at the interface CF (LF)  $\leftrightarrow$  SH (ZFS). It may serve as an advanced warning for EMR practitioners. Several key aspects are outlined in the nutshell. This includes: basic forms of Hamiltonians and definitions of the associated parameters, distinct properties of the Stevens and Wybourne CF (LF) parameters and implications for conversion relations, distinctions and interrelationships between the CF (LF) and SH (ZFS) Hamiltonians and parameters, conversion relations for the Stevens and conventional ZFS parameters, and orthorhombic standardization. For visualization of the CF (LF)  $\leftrightarrow$  SH (ZFS) interface for single transition ions as well as the interrelationships and distinctions between the pertinent crucial notions, a concept map is provided in Fig. 1. The focus is on the single-ion complexes in crystals, however, the single molecule magnets or molecular nanomagnets based on the RE and TM ions and other exchange coupled complexes will be also briefly discussed.

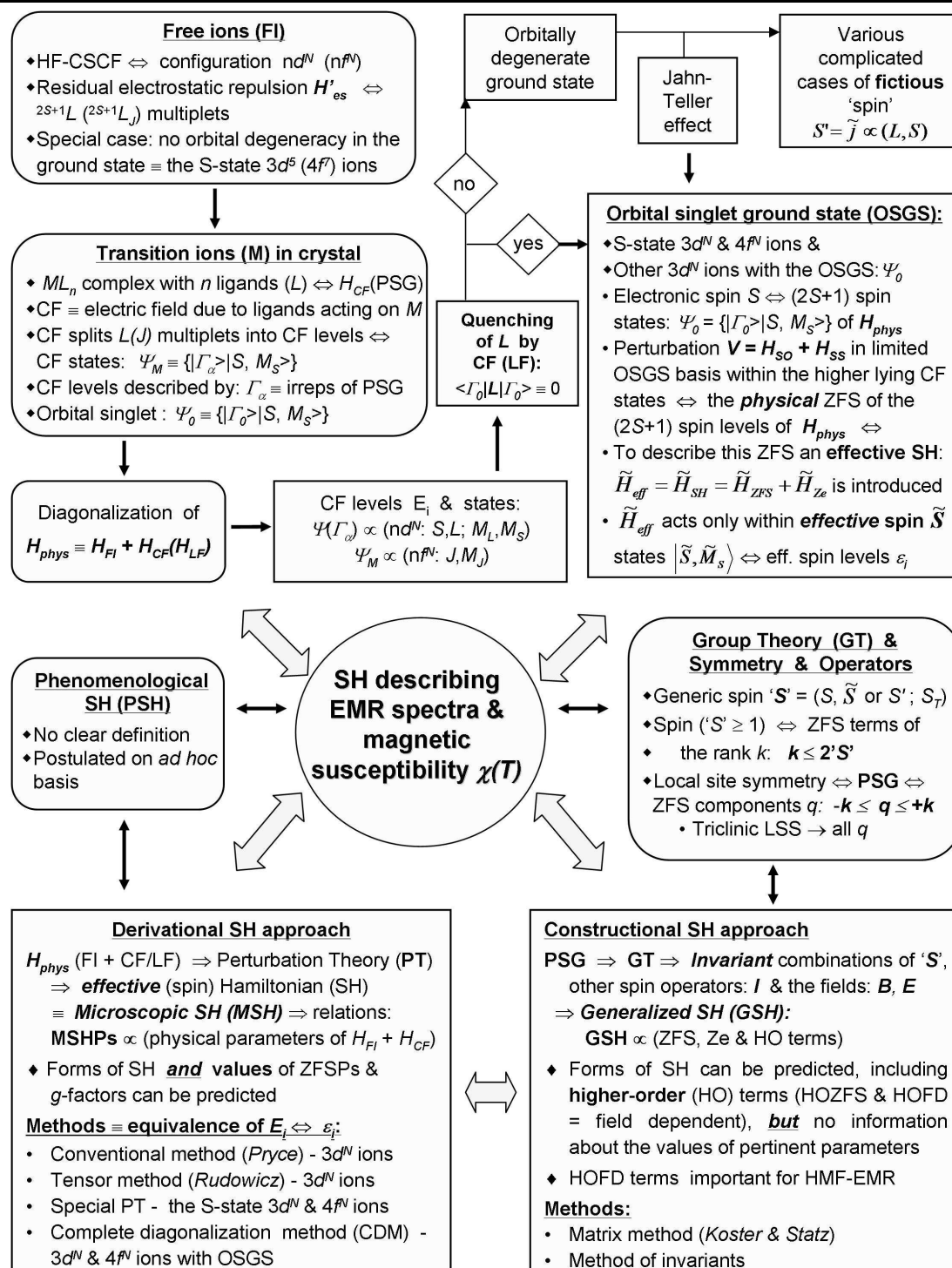


Fig. 1. Concept map for the notions pertinent for single transition ions (M) in the  $ML_n$  complex of  $n$  ligands (L).

The pertinent examples of various types of terminological confusions identified in the recent textbooks (see, e.g. [21]), review articles (see, e.g. [23]), and regular papers dealing with the single molecule magnets (see, e.g. [24]) and EMR studies of transition ions in crystals (see, e.g. [25]) are briefly outlined and the nature of confusion is elucidated. The detrimental consequences of the problems in question include misinterpretation of data from a wide range of experimental techniques and, most recently, the pitfalls and errors of substance bearing on understanding of physical properties as discussed in [26,27]. The elucidation of problems arising from misinterpretations of the operators' definitions and the crucial notions exposed



here may stimulate EMR researchers to look more deeply into the intricacies involved. Clarification of the incorrect terminology may prevent further proliferation of the problems and confusions in literature. In longer terms, a better understanding of the physical principles as well as the major intricacies involved in the CF (LF)  $\leftrightarrow$  SH (ZFS) interface may be achieved within the scientific community.

### References

- [1] R.C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer, New York, 1998.
- [2] B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [3] B. Henderson, R.H. Bartram, *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- [4] J. Mulak, Z. Gajek, *The Effective Crystal Field Potential*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [5] D.J. Newman, B. Ng, (eds.) *Crystal Field Handbook*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- [6] M. Wildner, M. Andrut, C. Rudowicz, in: A. Beran, E. Libowitzky (eds.) *Spectroscopic Methods in Mineralogy - EMU Notes Mineralogy*. Vol. 6, p. 93, Eötvös Univ. Press, Budapest, 2004.
- [7] G. Liu, B. Jacquier (eds.) *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Tsinghua University Press and Springer, Berlin, 2005.
- [8] B.G. Wybourne, L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007.
- [9] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, 1970; Dover, New York, 1986.
- [10] S. Altshuler, B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, Wiley, New York, 1974.
- [11] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance, Elemental Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 1994; J.A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance, Elemental Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, 2007.
- [12] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, 1990.
- [13] J.R. Pilbrow, *Transition-Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [14] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition-Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [15] S.K. Misra, Ed., *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [16] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [17] K.W.H. Stevens, *Magnetic Ions in Crystals*, Princeton Univ. Press, Princeton, 1997.
- [18] R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [19] K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic, New York, 2003.
- [20] R. Boča, *Magnetic parameters and magnetic functions in mononuclear complexes beyond the spin-Hamiltonian formalism*, *Struct. Bond.*, 2006, 117, 1.
- [21] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford Univ Press, Oxford, 2006.
- [22] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 2008.
- [23] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3092.
- [24] J.J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, A. Palií, *J. Comput. Chem.*, 2013, 34, 1961.
- [25] S. Pandey, R. Kripal, *Acta Phys. Polonica A*, 2013, A123, 101.
- [26] M. Karbowski, C. Rudowicz, *Acta Phys. Polonica A*, 2014 - in press.
- [27] M. Karbowski, C. Rudowicz, *J. Comput. Chem.*, 2014 - in press.

Wykład  
**SPEKTROSKOPIA ESR I 2H NMR - PODOBIENSTWA I RÓŻNICE**

**Danuta Kruk**

Faculty of Mathematics and Computer Science, University of Warmia and Mazury in Olsztyn,  
Słoneczna 54, PL-10710 Olsztyn, Poland

e-mail: danuta.kruk@matman.uwm.edu.pl

**Acknowledgements**

This work was partially supported by the Polish National Centre of Science Grant No. DEC-2012/05/B/ST3/03190.

Komunikat  
**INTERPRETACJA MOLEKULARNA PARAMETRÓW WIDM EPR  
ZA POMOCĄ RELATYWISTYCZNYCH OBLICZEŃ DFT**

**Piotr Pietrzyk, Tomasz Mazur, Katarzyna Podolska-Serafin, Zbigniew Sojka**

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

e-mail: pietrzyk@chemia.uj.edu.pl

Jony niku(I) tworzą reaktywne kompleksy bionieorganiczne zdolne do naśladowania aktywności wybranych enzymów w reakcjach z prostymi cząsteczkami dwuatomowymi takimi jak  $H_2$  [1],  $O_2$  [2],  $CO$  [3] i  $NO$  [4]. Kompleksy takie charakteryzują się najczęściej dużą reaktywnością wynikającą z niskiej liczby koordynacyjnej i stosunkowo niskiego potencjału jonizacyjnego, co pozwala na tworzenie efektywnej pary redoksowej Ni(I)/Ni(II) [1,2]. Analogiczne układy można otrzymywać na bazie nośników mineralnych, w szczególności zeolitów [2,3,4]. Są to krystaliczne glinokrzemiany o strukturze kanałowej, których rozmiary odpowiadają wielkościom typowym dla cząsteczek gazowych. Ze względu na ujemny ładunek sieci zeolity wykazują właściwości jonowymienne, co pozwala na wprowadzanie jonów metali przejściowych w pozycje wewnątrzkanałowe. Tworzone w ten sposób centra są aktywne w szeregu reakcji katalitycznych, takich jak selektywna katalityczna redukcja  $NO_x$ , dla których  $O_2$ ,  $CO$  i  $NO$  są typowymi reagentami. Badanie struktury powstających w trakcie reakcji katalitycznych adduktów jest utrudnione ze względu na niskie ich stężenie, specjację, duże rozmiary komórki elementarnej zeolitów i niską symetrię komórki. Dlatego też częściej od metod bezpośrednich (dyfrakcyjnych) w badaniach tego typu stosuje się metody pośrednie oparte na technikach spektroskopowych. Wsparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi parametrów spektroskopowych, badania takie pozwalają na identyfikację adduktów, interpretację molekularną uzyskanych widm oraz dogłębną analizę mechanizmu wiązania cząsteczek z centrami aktywnymi. Dzięki nowoczesnym metodom relatywistycznych obliczeń DFT takich jak ZORA, SOMF, DK, parametry EPR mogą być obliczane dla względnie dużych układów zawierających jony metali przejściowych z akceptowalną dokładnością [5]. Molekularna natura tensora  $g$  może być ilustrowana na podstawie diagramów sprzężeń magnetycznych pomiędzy spin-orbitalami pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego uzyskiwanych z wykorzystaniem skalarnego hamiltonianu Pauliego.

W pracy tej przedstawiono wyniki badań nad strukturą wewnątrz-kanałowych kompleksów niku(I) z  $O_2$  i  $CO$  powstających na skutek adsorpcji gazów na metalozeolicie Ni-BEA. Widma EPR kompleksów adsorpcyjnych tworzonych *in situ* w ampułkach próżniowych rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Elexsys 580. Adsorpcja gazów prowadzona była po uprzedniej aktywacji termicznej próbek zeolitów w temperaturze 773 K pod ciśnieniem  $10^{-4}$  mbar i ich redukcji w atmosferze  $CO$ . Etap ten prowadził do powstawania izolowanych centrów Ni(I) na skutek reakcji z oksoklastrami niku ( $Ni^{2+}ONi^{2+} + CO = 2Ni^+ + CO_2$ ), które formowały się na drodze wymiany jonowej w roztworze wodnym. Pomiary impulsowe prowadzono w temperaturze 5 – 10 K. Echo spinowe generowano za pomocą dwu-impulsowej sekwencji  $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -echo o długościach impulsów mikrofalowych równych  $t_{\pi/2} = 16$  ns i  $t_{\pi} = 32$  ns oraz czasie opóźnienia równym  $\tau = 200$  ns. Eksperymenty HYSORE prowadzono z wykorzystaniem cztero-impulsowej sekwencji  $\pi/2-\tau-\pi/2-t_1-\pi-t_2-\pi/2-\tau$ -echo o parametrach  $t_{\pi/2} = 16$  ns i  $t_{\pi} = 16$  ns. Czasy  $t_1$  i  $t_2$  zmieniano z krokiem równym 16 ns zaczynając od 96 ns, a kończąc na 3296 ns. W celu uniknięcia efektu „blind-spot”

widma rejestrowano dla różnych wartości czasu  $\tau$  a uzyskane widma zostały zsumowane po wykonaniu transformaty Fouriera. Uzyskane widma symulowano za pomocą programu EasySpin.

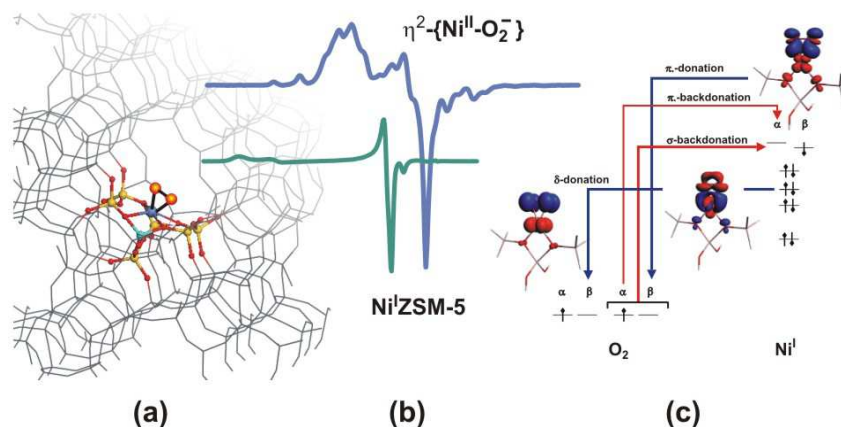
Modelowanie DFT przeprowadzono dla klasterów zeolitowych zbudowanych z różnej liczby atomów T (T = Al, Si) wyciętych z sieci zeolitu BEA (Materials Studio, Accelrys). Zerwane wiązania takich klasterów zostały terminowane atomami wodoru, których położenia w trakcie procesu optymalizacji pozostawały zamrożone. Jako centrum wymiennej sieci zeolitu BEA zastosowano klaster o stechiometrii  $[\text{Si}_6\text{AlO}_8(\text{OH})_{12}]^-$ , oznaczony jako **M7**. W obliczeniach właściwości spektroskopowych wykorzystywano także klaster o mniejszym rozmiarze, symetryzowany (grupa punktowa  $C_s$ ),  $[\text{Si}_2\text{AlO}_2(\text{OH})_6]^-$ , oznaczony jako **I3**. Geometrie klasterów  $\text{Ni}^I[\text{Si}_6\text{AlO}_8(\text{OH})_{12}]$ ,  $[\text{CO-Ni}^I][\text{Si}_6\text{AlO}_8(\text{OH})_{12}]$  oraz  $[\text{O}_2\text{-Ni}^I][\text{Si}_6\text{AlO}_8(\text{OH})_{12}]$  optymalizowano za pomocą programu Gaussian09 [6] z zastosowaniem potencjału korelacyjno-wymiennej B3LYP i baz funkcyjnych typu 6-311G(d,p). Proces optymalizacji oparto na analitycznym obliczeniach gradientów i algorytmie Berny'ego używając metodę GEDIIS. Analiza wibracyjna prowadzona była w przybliżeniu harmonicznym z drugimi pochodnymi obliczanymi numerycznie (dwa kroki o wielkości przesunięcia z pozycji równowagowej równej 0.001 Å).

Wartości tensorów  $\mathbf{g}$  zostały obliczone w programie ORCA [7]. Przy optymalizacji funkcji falowej wykorzystano przybliżenie ZORA, podczas gdy operator oddziaływania spinowo-orbitalnego przybliżono metodą SOMF. Pozwala ona na uwzględnienie zarówno oddziaływania momentu magnetycznego elektronowego z własną orbitą jak i z sąsiednimi orbitami. Diagramy sprzężeń magnetycznych wykonano za pomocą jednokomponentowej metody opartej na hamiltonianie Pauliego (program ADF). Obliczenia parametrów oddziaływania nadsubtelnego i kwadrupolowego wykonano na podstawie wzorów perturbacyjnych opartych na dipolowych i kontaktowych przyczynkach oddziaływania gęstości spinowej z momentem magnetycznym i gradientem pola elektrycznego jądra.

Wgląd w mechanizm wiązania centrum metalicznego z cząsteczkami gazowymi oraz interpretację fizyczną obliczonych parametrów spektroskopowych uzyskano na podstawie analizy populacyjnej w bazie orbitali naturalnych dla wartościowości chemicznej (NOCV) połączonej z metodą Zieglera-Rauka podziału energii oddziaływania ETS-NOCV [8] (program ADF). Analiza ETS-NOCV pozwala na separację i ilościowe określenie w wiązaniu chemicznym udziałów kanałów transferu gęstości elektronowej pomiędzy oddziałującymi fragmentami [cząsteczka]<sub>frag</sub> i  $[\text{Ni}^I\text{M7}]_{\text{frag}}$ . Orbitale naturalne dla wartościowości chemicznej NOCV ( $\Psi_{-k}, \Psi_k$ ) pozwalają na faktoryzację różnicowej gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  
$$\Delta\rho(r) = \sum_{k=1}^{M/2} v_k [-\psi_{-k}^2(r) + \psi_k^2(r)],$$
 gdzie  $v_k$  i  $M$  oznaczają odpowiednio wartości własne NOCV i liczbę funkcji bazy. Dla układów otwartopowłokowych sumowanie gęstości elektronowej  $\alpha$  i  $\beta$  musi być prowadzone oddzielnie dla orbitali wykazujących analogiczną symetrię orbitalną. Takie sumy interpretowane są jako kanały przepływu gęstości elektronowej o symetrii  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$  z rozdzielczością spinową.

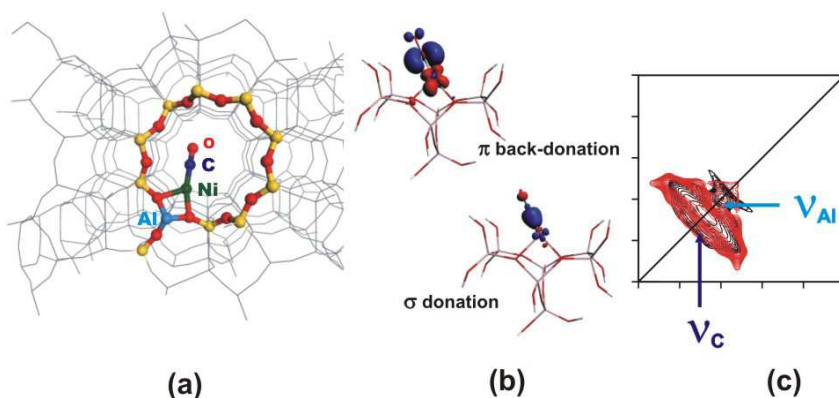
Na podstawie analizy widm CW-EPR adsorpcji  $^{16}\text{O}_2$  i  $^{17}\text{O}_2$  ( $I = 5/2$ ) ustalono, że oddziaływanie cząsteczki  $\text{O}_2$  ze zredukowanymi centrami Ni(I) prowadzi do powstania adduktu o geometrii typu bocznego, koordynacja  $\eta^2$  (Rys. 1a). W rezultacie powstający addukt ma charakter rodnika ponadtlenkowego związanego z centrum niklowym. Analiza molekularna parametrów tensorów  $\mathbf{g}$  i  $\mathbf{A}$  ( $^{17}\text{O}$ ) ( $g_{xx} = 2.0635$ ,  $g_{yy} = 2.0884$ ,  $g_{zz} = 2.1675$  oraz  $|A_{xx}| \sim 1.0$  mT,  $|A_{yy}| = 5.67$  mT,  $|A_{zz}| \sim 1.3$  mT) wsparta obliczeniami kwantowo-chemicznymi ujawniła niezwykle strukturę magnetyczną adduktu charakteryzującą się nietypową sekwencją parametrów  $g_{zz}(g_{\max}) > g_{yy}(g_{\text{mid}}) > g_{xx}(g_{\min})$  oraz największą wartością rozszczepienia O-17 wzdłuż osi  $g_{\text{mid}}$ . Jest to pierwszy przykład tego typu adduktu w układach

mineralnych [2]. Jego strukturę magnetyczną najlepiej opisuje równomierna delokalizacja trójkątna gęstości spinowej pomiędzy trzy atomy jednostki  $\eta^2\text{-}\{\text{NiO}_2\}^{11}$ . Ta metalo-rodnikowa jednostka jest związana z siecią zeolitu za pomocą dwóch wiązań z sieciowymi atomami tlenu. Orbital SOMO powstaje poprzez kowalencyjne nakładanie orbitalu  $2p(\pi_g^*)$  tlenu z orbitalem  $3d_{x^2-y^2}$  niklu o symetrii  $\delta$ . Obliczenia ETS-NOCV (Rys. 1c) pokazały obecność trzech kanałów przepływu gęstości elektronowej związanych z nakładaniem o symetriach  $\sigma$ ,  $\pi$  i  $\delta$ . Największy efekt energetyczny związany jest z przepływem kanałem  $\pi$ , który w głównej mierze odpowiada za transfer gęstości spinowej od metalu do cząsteczki  $\text{O}_2$ .



Rys. 1. (a) Struktura adduktu Ni(I)-O<sub>2</sub> w kanale zeolitu BEA, (b) odpowiadające jej widmo EPR adduktu niklu(I) z <sup>17</sup>O<sub>2</sub> oraz widmo izolowanych centrów Ni(I) oraz (c) kontury NOCV obrazujące przepływ gęstości elektronowej (niebieski obszar – przyływ, czerwony – odpływ) pomiędzy cząsteczką O<sub>2</sub> i centrum Ni(I).

Drugim analizowanym przykładem jest oddziaływanie Ni(I) z nieredoksydowanym ligandem karbonylowym CO. Przy niskich ciśnieniach CO (<sup>12,13</sup>CO,  $p_{\text{CO}} < 1$  Torr) oddziaływanie to prowadzi do powstawania adduktów monokarbonylowych. Obliczenia DFT wskazują, że addukty te charakteryzują się geometrią typu  $\eta^1\text{-C}$  o kształcie w formie litery T z trójkrotną koordynacją jonu niklu(I) [3] (Rys. 2a). Widmo CW-EPR charakteryzuje jedynie anizotropia czynnika  $g$ , dlatego też ze względu na znikomą przewidywaną gęstość spinową na jądrze węgla <sup>13</sup>C pomiary oddziaływania nadsubtelnego i kwadrupolowego (jądro glinu <sup>27</sup>Al) przeprowadzono z wykorzystaniem techniki HYSORE. Uzyskane charakterystyczne parametry spektroskopowe dla adduktu Ni(I)-CO to częstotliwość drgania  $\nu_{\text{CO}} = 2109 \text{ cm}^{-1}$ , składowe tensorów  $g$  i  $A$  (<sup>13</sup>C) równe  $g_{xx} = 2.018$ ,  $g_{yy} = 2.380$ ,  $g_{zz} = 2.436$ ,  $A_{xx} = +1.0 \pm 0.3$  MHz,  $A_{yy} = -3.6 \pm 0.9$  MHz,  $A_{zz} = -1.6 \pm 0.3$  MHz, oraz parametry oddziaływania kwadrupolowego  $Q$  (<sup>27</sup>Al) wynoszące  $e^2Qq/h = -13$  MHz i  $\eta = 0.8$ . Dla zoptymalizowanej geometrii modelu struktury adduktu wykonano obliczenia parametrów metodami relatywistycznymi hamiltonianu Pauli'ego i ZORA-SOMF/B3LYP. Analiza NOCV ujawniła, że wiązanie Ni-CO powstaje na skutek nakładania  $\pi$  pomiędzy nisko leżącymi stanami  $\pi(2p)$  CO z orbitalami  $3d_{xz}$  i  $3d_{yz}$  jonu niklu wzmocnione małym udziałem nakładania orbitalu  $\sigma(2p+2s)$  CO z pojedynczym maksimum gęstości elektronowej orbitalu  $3d_{xz}$  niklu. Taki mechanizm oparty jest na dwóch kanałach przepływu (nakładanie  $\sigma$  i  $\pi$ ) przedstawionych na Rys. 2b. Batochromowe przesunięcie częstości drgania CO w stosunku do częstości charakteryzującej swobodną cząsteczkę wynika z dominacji efektu przepływu kanałem  $\pi$  (donacja wsteczna). Natomiast polaryzacyjna natura izotropowej stałej rozszczepienia nadsubtelnego <sup>13</sup>C wynika z niewspółbieżnego przepływu gęstości spinowej  $\alpha$  i  $\beta$  w kanałach  $\sigma$  i  $\pi$ .



Rys. 2. (a) Struktura adduktu Ni(I)-CO w kanale zeolitu BEA, (b) kontury NOCV obrazujące przepływ gęstości elektronowej (niebieski obszar – przyływ, czerwony – odpływ) pomiędzy cząsteczką CO i centrum Ni(I) w kanałach  $\pi$  i  $\sigma$ , oraz odpowiadające strukturze adduktu przykładowe widmo HSCORE ( $\nu = 9.7$  GHz,  $B = 292.0$  mT) pokazujące sygnały będące efektem dipolowego oddziaływania nadsubtelnego z jądrem  $^{13}\text{C}$  i oddziaływania kwadrupolowego z jądrem  $^{27}\text{Al}$ .

W pracy przeanalizowano mechanizm oddziaływania cząsteczek  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}$  z paramagnetycznymi jonami niklu(I) w matrycy zeolitu BEA. Podstawowych informacji o oddziaływaniu dostarczyła spektroskopia EPR i HSCORE z wykorzystaniem znakowanych izotopowo reagentów  $^{17}\text{O}_2$  i  $^{13}\text{CO}$ . Sens fizyczny uzyskanych parametrów oraz ilościowy opis przepływu gęstości elektronowej pomiędzy oddziałującymi reagentami uzyskano dzięki relatywistycznym obliczeniom DFT i ETS-NOCV. W przypadku liganda redoksoowego typ geometrii adduktu został ustalony na podstawie struktury nadsubtelnej widma EPR. Wykazano powstawanie mieszanego układu metaliczno-rodnikowego o nietypowych cechach magnetycznych wynikających z obecności kanału przepływu o symetrii  $\delta$ . W przypadku liganda nieredoksoowego kluczowe informacje na temat mechanizmu wiązania dostarczyła spektroskopia HSCORE. Tworzenie wiązania przebiega poprzez dwa kanały o symetriach  $\sigma$  i  $\pi$ , z których jeden odpowiada za obniżenie częstości drgania związanej cząsteczki CO (kanał  $\pi$ ), natomiast kompensujący się efekt polaryzacji ( $\pi$ ) i delokalizacji ( $\sigma$ ) powoduje minimalną polaryzację gęstości spinowej wokół atomu węgla i niewielki (rzędu kilku MHz) efekt rozszczepienia nadsubtelnego.

### Literatura

- [1] S. J. Tereniak, E. E. Marlier, C. C. Lu, Dalton Trans. 2012, 41, 7862.
- [2] P. Pietrzyk, K. Podolska, T. Mazur, Z. Sojka, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 19931.
- [3] P. Pietrzyk, T. Mazur, K. Podolska-Serafin, M. Chiesa, Z. Sojka, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 15467.
- [4] P. Pietrzyk, K. Podolska, Z. Sojka, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 13008.
- [5] P. Pietrzyk, K. Podolska, Z. Sojka, Molecular Interpretation of EPR Parameters - Computational Spectroscopy Approaches, Electron Paramagnetic Resonance, B. C. Gilbert, D. M. Murphy, V. Chechik (Eds.), Vol. 23, 264–311, 2013, RSC Publishing.
- [6] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] Neese, F. ORCA – An *ab initio*, Density Functional and Semiempirical Program Package, Version 2.8, (Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Bonn, 2011).
- [8] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 1933.

### Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt numer IP2011 041871.

Komunikat  
**APPLICATION OF THEORETICAL METHODS TO G MATRIX OF  
 PHOSPHINYL RADICALS**

**Maciej Witwicki**

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14 50-383 Wrocław

e-mail: maciej.witwicki@chem.uni.wroc.pl

Organic free radicals continuously draw researchers' attention as they play increasingly important roles in modern material science and biochemistry [1-4]. Many classes of radical species based on the first-row elements (C, N, O) are known, some of them, like Gomberg's radical  $\cdot\text{CPh}_3$  [5] or Fremy's salt  $\text{K}_2\{\cdot\text{ON}(\text{SO}_3)_2\}$  [6], since the 19<sup>th</sup> century. In general, radicals of the heavier main group elements are less common [7]. Among them the phosphorus centred species constitute an interesting class, mainly because of their role of reactive intermediates in phosphorus chemistry [8]. The four main subclasses of the phosphorus radicals can be distinguished [8]: (a) phosphonyl ( $\text{R}_2\text{P}=\text{O}$ ), (b) phosphoniumyl ( $\text{R}_3\text{P}^+$ ), (c) phosphoranyl ( $\text{R}_4\text{P}$ ), and (d) phosphinyl ( $\text{R}_2\text{P}$ ) radicals. In the case of  $\text{R}_2\text{P}$  the phosphorus atom, in addition to an unpaired electron, incorporates a lone electron pair. Although the short-living  $\text{R}_2\text{P}$  radicals have been known since the second half of the 60's of the past century [9-11], the persistent  $\text{R}_2\text{P}$  with kinetic or resonance stabilization have been intensively reported lately [12-14], but the stable  $\text{R}_2\text{P}$  radicals that do not dimerize in the solid state still remain quite rare. Except for the radical synthesized by Ishida et al. [15] these stable  $\text{R}_2\text{P}$  have at least one heteroatomic substituent to the phosphorus what can affect the electronic properties of the radical centre. Therefore, theoretical methods were employed by us to determine relation between the molecular and electronic structure of  $\text{R}_2\text{P}$  and the g matrix. To accomplish this goal a series of the variously substituted phosphinyl radicals (shown in Figure 1) was studied with the use of DFT and highly correlated MRCI method. The performing of in-depth theoretical analysis of the phosphinyl radicals g matrix should be beneficial as experimental data are to a certain extent controversial. The major interpretative problem lies in extracting the principal  $g_x$  and  $g_y$  (perpendicular) components of the g matrix and therefore, although in case of  $\text{R}_2\text{P}$  g is not axial [11], the two perpendicular components have been often reported as one effective " $g_{\perp}$ " value.

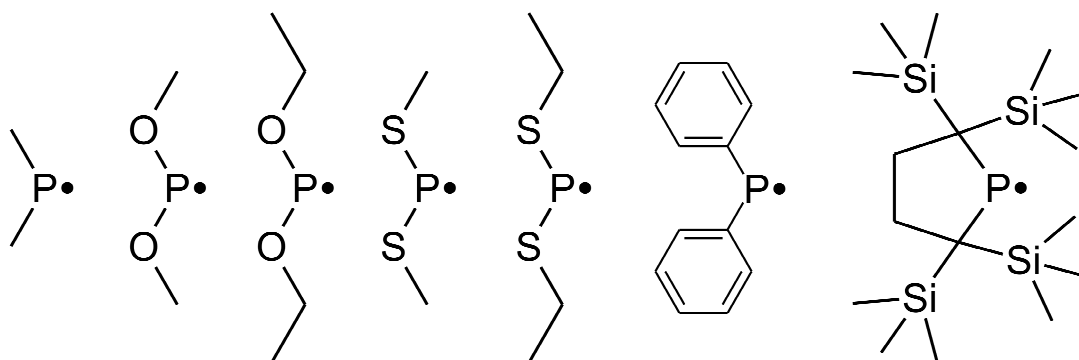


Fig.1. Schematic structures of the phosphinyl radicals under investigation

**Acknowledgments**

This work was financed from the National Science Centre (NCN) funds allocated on the basis of decision DEC- 2011/03/B/ST5/01742. The computations were performed using the computers belonging to the Wrocław Center for Networking and Supercomputing (Grant No. 47).

**Bibliography**

- [1] N. L. Bauld, Radicals, ion radicals, and triplets, Wiley-VCH, Weinheim: 1997.
- [2] Z. V. Todres, Organic ion radicals: chemistry and applications, Marcel Dekker, New York: 2003.
- [5] M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 22 (1900) 757.
- [6] E. Freymy, Ann. Chim. Phys. 1845 (2015) 459.
- [7] P.P. Power, Chem. Rev. 103 (2003) 789.
- [8] S. Marque, P. Tordo, Top. Curr. Chem. 250 (2005) 43.
- [9] G. Kokoszka, F.E. Brinckm, Chem. Commun. (1968) 349.
- [10] M.S. Wei, J.H. Current, J. Gendell, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1592.
- [11] B.W. Fuiiam, S.P. Mishra, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 20 (1974) 2145.
- [12] S. Ito, M. Kikuchi, M. Yoshifuji, A.J. Arduengo, T.A. Konovalova, L.D. Kispert, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 4341.
- [13] T. Sasamori, E. Mieda, N. Nagahora, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Takagi, S. Nagase, N. Tokitoh, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 12582.
- [14] M. Scheer, C. Kuntz, M. Stubenhofer, M. Linseis, R.F. Winter, M. Sierka, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 2600–2604.
- [15] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 12968.



Komunikat  
**STANY SPINOWE METALI PRZEJŚCIOWYCH I ICH ZNACZENIE DLA  
PROCESU WIĄZANIA TLENKU AZOTU (NO). MODELOWANIE METODAMI  
DFT I OPARTYMI NA FUNKCJI FALOWEJ**

**Mariusz Radoń**

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

e-mail: mradon@chemia.uj.edu.pl

Wiarygodne przewidywanie energetyki stanów spinowych w kompleksach metali przejściowych jest dużym wyzwaniem dla metod chemii kwantowej. W obliczeniach metodami teorii funkcjonałów gęstości (DFT) względne energie stanów spinowych są silnie zależne od wyboru funkcjonału korelacyjno – wymiennego. Nie sposób przy tym wskazać jednego uniwersalnego funkcjonału, który dawałby poprawne wyniki dla różnych kompleksów, a czasem nawet dla różnych stanów spinowych w ramach jednego kompleksu [1 – 2]. Głównym czynnikiem determinującym energetykę stanów spinowych w obliczeniach DFT jest domieszka dokładnej wymiany w funkcjonale korelacyjno – wymiennym. Jej wpływ jest szczególnie istotny dla przejść spinowych zmieniających obsadzenie orbitalu o charakterze  $\sigma^*(M-L)$  (czyli takich przejść, które modulują korelację statyczną i charakter kowalencyjny we wiązaniu metal – ligand). Wpływ domieszki dokładnej wymiany jest natomiast znacznie mniejszy dla przejść spinowych polegających na redystrybucji elektronów wyłącznie między niewiążącymi orbitalami d metalu [3]

Przewidywania metod DFT mogą być uściślone dzięki zastosowaniu metod opartych na funkcji falowej — np. metody sprzężonych klastrów na poziomie CCSD(T). Obliczenia CCSD(T), mimo iż bardzo wiarygodne, charakteryzują się jednak wysoką złożonością numeryczną ( $\sim N^7$ ), przez co były do niedawna wykonywalne jedynie dla bardzo małych układów modelowych. Dla usprawnienia obliczeń CCSD(T) dla kompleksów metali, opracowano protokół obliczeniowy będący hybrydą metodologii jawnie skorelowanej (CCSD-F12) i tradycyjnej ekstrapolacji energii korelacji do bazy zupełnej [4]. Zaproponowany protokół charakteryzuje się rozsądnym kompromisem między dokładnością a złożonością obliczeń, przez co udało się go zastosować nie tylko do małych układów modelowych, ale również do stosunkowo dużych kompleksów:  $Fe^{II}P$ ,  $Fe^{III}P(Cl)$  i  $[M^{III}(en)_3]^{3+}$  (gdzie P = porfina, en = etylenodiamina, M = Fe, Mn). Z kolei dla tych kompleksów hemowych, które są w dalszym ciągu zbyt duże, aby wykonać dla nich bezpośrednio obliczenia CCSD(T), zaproponowano procedurę ekstrapolacyjną opartą na ich małych modelach (tzw. „mimikach” – z uproszczonymi ligandami chelatującymi zamiast porfiry). Procedura ta umożliwi oszacowanie energetyki CCSD(T) dla pełnego układu na podstawie wyników dla małego modelu oraz zależności między wynikami DFT dla obu układów [4]. Uzyskane w ten sposób energetyki CCSD(T) (obliczone wprost lub estymowane) wykorzystano do kalibracji metod DFT dla wybranych centrów metali przejściowych, w tym modeli o znaczeniu biologicznym.

W dalszej części komunikatu pokazane zostanie, w jaki sposób współistnienie alternatywnych stanów spinowych może wpływać na proces wiązania liganda NO (tlenek azotu) do porfiryńowych centrów Mn(II) i Co(II) [5]. Okazuje się, że obliczenia DFT — mimo wykorzystania różnych funkcjonałów i uwzględnienia korekty dyspersyjnej Grimme’go (DFT-D3) — nie potrafią w sposób spójny odtworzyć eksperymentalnych energii wiązań Mn–NO i Co–NO w badanych kompleksach. Większość metod DFT, w tym te które dają poprawną energię wiązania Co–NO, przewiduje iż  $E(Mn-NO) > E(Co-NO)$ , co jest w ewidentnej sprzeczności z eksperymentem. Paradoks można wyjaśnić zauważając, że o ile w przypadku

Co(II) wiązanie liganda NO jest prostą rekombinacją dwóch rodników, to w przypadku Mn(II) wiązanie NO zachodzi z dwukrotną zmianą stanu spinowego. Konieczność zmiany stanu spinowego ma oczywiście konsekwencje kinetyczne. Co więcej, ma też konsekwencje termodynamiczne: okazuje się bowiem, że większość funkcjonałów (w tym te, które dobrze opisują wiązanie Co–NO) wykazuje duży błąd we względnych energiach stanów spinowych dla porfiryny Mn(II), który to błąd przekłada się na znaczne zawyżenie energii wiązania Mn–NO. Skorygowanie tego błędu w energetyce stanów spinowych pozwala uzyskać zgodne z eksperymentem energie wiązań metal–NO dla obu metali równocześnie. Godnym uwagi jest również fakt, iż wiązanie Mn–NO ma mniejszą energię dysocjacji niż wiązanie Co–NO, mimo że to pierwsze wiązanie jest ciaśniejsze w sensie geometrycznym. Jest to spektakularny przykład naruszenia typowej korelacji między geometrią a energią wiązania, co wynika ze znacznego wkładu energii konwersji stanu spinowego Mn do energii dysocjacji wiązania Mn–NO.

### Literatura

- [1] M. Swart, *Int. J. Quantum Chem.*, **2013**, 113, 2 – 7
- [2] M. Radoń, E. Broclawik, „Electronic properties of iron sites and their active forms in porphyrin-type architectures” w: *Computational methods to study the structure and dynamics of biomolecules and biomolecular processes – from bioinformatics to molecular quantum mechanics* (pr. zbiorowa pod red. A. Liwo), Springer, Berlin, **2014**, str. 711 – 782.
- [3] M. Radoń, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, w druku (nr DOI: 10.1039/C3CP55506B).
- [4] M. Radoń, *J. Chem. Theory Comput.*, **2014**, w druku (nr DOI: 10.1021/ct500103h).
- [5] M. Radoń, w przygotowaniu.

Podziękowania dla Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant IP2011 044471), jak również dla Akademickiego Centrum Komputerowego CYFRONET (klaster Zeus) i Wrocławskiego Centrum Sieciowo – Superkomputerowego (WCSS; grant obliczeniowy nr 181) oraz dla projektu POWIEW (Projekt Obliczeń Wielkich Wyzwań Nauki i Techniki). Część pracy jest również wspierana przez akcję COST CM1305 ECOSTBio (*Explicit Control Over Spin-states in Technology and Biochemistry*).

## **SESJA BIOLOGICZNA**



Wykład  
**JAK INFORMACJE UZYSKANE Z WIDM ZNACZNIKÓW SPINOWYCH  
POZWALAJĄ NA INTERPRETACJĘ ZJAWISK ZACHODZĄCYCH W  
BŁONACH BIOLOGICZNYCH**

**Tomasz Walski<sup>1,2</sup>, Karolina Grzeszczuk-Kuć<sup>1,2</sup>, Katarzyna Gałęcka<sup>1,2</sup>,  
Małgorzata Komorowska<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Politechnika Wroclawska

Instytut Inżynierii Biomedycznej i Pomiarowej

<sup>2</sup>Wojewódzki Szpital Specjalistyczny we Wrocławiu

Ośrodek Badawczo Rozwojowy.

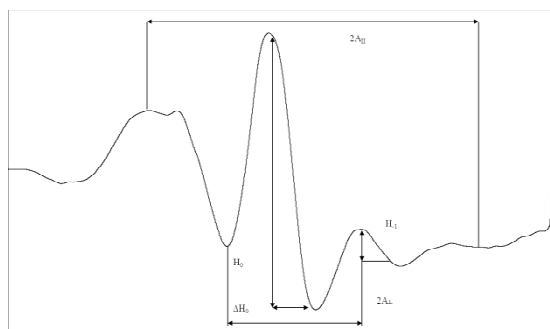
e-mail: malgorzata.komorowska@pwr.wroc.pl

Znaczniki lub sondy spinowe są to stabilne, wolnorodnikowe cząsteczki, których widmo różnicuje się w zależności od środowiska. Istotną cechą tych cząsteczek jest zdefiniowana lokalizacja w badanych strukturach biologicznych, przy czym sondy dyfundują w ściśle określone struktury a znaczniki wiążą się z wybranymi centrami. Bardzo interesującą techniką jest ukierunkowane znakowanie spinowe (site directed spin labelling). Stosuje się także połączenie spektroskopii fluorescencyjnej ze znakowaniem spinowym. Sondy/znaczniki spinowe - są to różne typy związków paramagnetycznych, których parametry widm EPR zmieniają się w zależności od struktury, lepkości czy polarności środowiska. Wbudowując się w badane struktury są w stanie odzwierciedlić zmianę uporządkowania – np. przejścia fazowe. Rejestrują obecność oksydantów w mierzonym środowisku. Najczęściej używanymi sondami są znaczniki posiadające grupy >NO. Te cechy powodują, że jest to bardzo wartościowa technika pogłębiająca wiedzę o biologicznych układach na poziomie molekularnym. W prezentowanej pracy zostały przedstawione wyniki badań metodą znaczników spinowych błon biologicznych i modelowych oraz związków uzyskanych wyników z procesami fizykochemicznymi zachodzącymi w tych obiektach. Zaobserwowane zmiany ukierunkowały zastosowanie innych metod badawczych w celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w błonach biologicznych i modelowych.

Badania w naszej grupie koncentrują się wokół fotochemicznego działania promieniowania NIR na krew. Czynnikiem ten działa ochronnie na krew w procesach pozaustrojowego krążenia krwi: wspomaganie oddychania, płucoserce czy hemodializa. W przypadku badań nad efektami działania promieniowania NIR na krew, jako początkową metodę zastosowaliśmy znakowanie spinowe błon erytrocytarnych i błon liposomowych. Są to przykłady jak obserwowane zmiany w strukturze błon komórkowych i modelowych pozwoliły na interpretację zjawisk zachodzących pod wpływem NIR a w konsekwencji zastosowanie metod bezpośrednio potwierdzających hipotezy.

Materiałem badawczym były koncentraty krwinek czerwonych pobranych z Dolnośląskiego Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa we Wrocławiu, krwi wołowej i lipidów wyekstrahowanych z błon erytrocytarnych. Zostały zastosowane znaczniki spinowe: Tempo-Palmitynian (TP), kwas 5 doksylo-stearynowy (5DSA), kwas 16-doksylostearynowy (16DSA), iso-tiocyjano-TEMPO (ISO). TP, 5DSA, 16DSA są sondami dyfundującymi w środowisko dwuwarstwy lipidowej błon biologicznych –, przy czym TP znajduje się dokładnie w obszarze główek polarnych lipidów, 5DSA na poziomie 5 węgla łańcuchów węglowodorowych a 16DSA w połowie dwuwarstwy lipidowej. Pochodna TEMPO – ISO wiąże się z dostępnymi grupami SH aminokwasów. Na rys. 1 przedstawione zostały widma EPR i parametry mierzone z widm, które pozwalają śledzić właściwości fizykochemiczne badanych obiektów. Rys. 2 ilustruje dynamikę zmian parametru uporządkowania w

zależności do czasu ekspozycji.  $S$  definiuje parametr uporządkowania, definiujący stopień uporządkowania struktur, w których otoczeniu znajduje się sonda. Sonda, ze względu na kształt i własności cząsteczki zbliżonej do struktury lipidów przyjmuje uporządkowanie identyczne z uporządkowaniem dwuwarstwy lipidowej. W obszarze poniżej główek polarnych, na poziomie 5 węgla łańcucha węglowodorowego, struktura łańcuchów jest bardzo uporządkowana i widmo sondy spinowej wykazuje właściwości anizotropowe. Ze względu na symetrię osiową cząsteczek i ich uporządkowanie z widma można wyodrębnić dwie wartości stałej sprzężenia nadsubtelnego  $A_{\parallel}$  i  $A_{\perp}$ .  $A_{XX}$  i  $A_{ZZ}$  są stałymi sprzężenia nadsubtelnego wyznaczonego dla monokryształów sondy spinowej. Parametr uporządkowania przyjmuje wartość 1 dla struktur krystalicznych natomiast jego wartość dla sond zlokalizowanych w błonie erytrocytów waha się od 0,4 – 0,7. Dla cząsteczek sondy w środowisku gdy jej ruch jest swobodny i szybki, stałe sprzężenia nadsubtelnego jak i współczynnika  $g$  ulegają uśrednieniu. Widmo wtedy ma charakter izotropowy i wyznacza się izotropowy czas korelacji  $\tau_c$  definiowany przez równanie (2). Czas korelacji jest wielkością bezpośrednio związaną z lepkością środowiska, w którym znajduje się sonda. Wartość izotropowej stałej sprzężenia nadsubtelnego jest miarą polarności środowiska, w którym znajduje się sonda spinowa

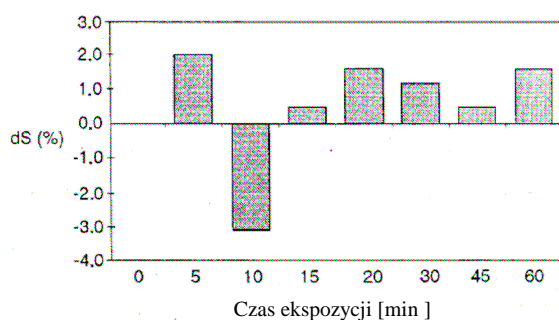


$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{ZZ} - A_{XX}} \frac{a_{izo}}{a_{izo}} \quad (1)$$

$$\tau_c = K \Delta H_0 \left[ \left( \frac{H_0}{H} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2)$$

$$a_{izo} = \frac{1}{3} (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (3)$$

Rys. 1 Przykładowe widmo EPR znacznika spinowego 5DS wbudowanego w błonę erytrocytów. Obok rysunku zdefiniowane zostały parametry wyznaczane z widm znaczników.



Rys. 2 względne zmiany parametru uporządkowania wyznaczonego dla sondy 5DS w zależności od czasu ekspozycji na promieniowanie NIR.

Analiza zmian pokazuje jak silnie reaguje błona erytrocytów na promieniowanie. Główne efekty widoczne są w czasie pierwszych 15 minut ekspozycji. Początkowo widoczny jest wzrost parametru uporządkowania, aby natychmiast parametr ten zmalał i ostatecznie stabilizując się na jego bardzo niewielkim wzroście. Odpowiada to początkowemu zmniejszeniu płynności błony aby po zwiększonej płynności ustabilizować się na poziomie lekko usztywnionej strukturze. Dane uzyskane z analizy widm EPR przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. wyniki uzyskane z analizy widm EPR znaczników wbudowanych w struktury błony biologicznej erytrocytów oraz odpowiadające im właściwości fizykochemiczne badanego materiału.

| Wyniki uzyskane z widm EPR komórek naświetlanych promieniowaniem NIR [1-6]   | Hipotetyczne przyczyny obserwowanych zmian   | Potwierdzenie hipotez  |
|--|--|--|
| Zmiana płynności błony erytrocytów w obszarze główek polarnych i łańcuchów węglowodorowych dwuwarstwy lipidowej. Charakter zmian wykazuje dynamiczne zmiany płynności. Procesy zachodzą w ciągu ograniczonego czasu do około 15 minut  | Możliwe dwa procesy:<br>1. Zmiana kształtu erytrocytów.<br>2. Duże zmiany w głębi łańcuchów węglowodorowych wskazują na zwiększone oddziaływanie pomiędzy błoną biologiczną a białkami.  | Badania mikroskopowe potwierdziły zmianę kształtu komórek. Mikroskopia AFM wykazała także konformacje głównego białka błonowego erytrocytów – białka AE <sub>1</sub> . Analiza szybkości hemolizy oraz ładunku zeta potwierdziły dynamikę obserwowanych zmian płynności błony.   |
| Na zewnątrz błony erytrocytów pojawił się silny czynnik utleniający: wygaszanie sondy spinowej TP. Znakowanie hemolizatów erytrocytów znacznikiem spinowym wiążącym się z grupami SH wykazało zmianę w dostępności tych grup w cząsteczce hemoglobiny po ekspozycji na promieniowanie. | Może mieć to związek z transformacją oxy-hemoglobiny w deoksy-hemoglobinę czemu powinna towarzyszyć zmiana pH wewnątrz –komórkowego, co z kolei powinno aktywować enzymy antyoksydacyjne. Powinno także zachodzić modyfikacja struktury hemoglobiny. | Badania spektroskopią Ramana hemolizatów wykazały zmiany konformacyjne cząsteczki hemoglobiny, redukcję ilości methemoglobiny. Pomiarzy za pomocą sond fluorescencyjnych potwierdziły obniżenie pH wewnątrz-komórkowego. Konsekwencją tego faktu jest zmiana konformacji białka AE <sub>1</sub> oraz zwiększona aktywność enzymów antyoksydacyjnych. W obniżonym pH aktywuje się peroksyredoksyna wiążąc się z wewnętrzną powierzchnią błony komórkowej. Musi temu towarzyszyć dehydratacja komórki. |
| Zmniejszenie polarności na powierzchni błony komórkowej  | Dehydratacja komórki   | Aktywacja peroksyredoksyny wywołuje dehydratację komórki, zmianę jej objętości oraz kształtu.  |
| Badania na znakowanych modelowych błonach lipidowych (liposomach) pozwoliły na potwierdzenie obserwowanych efektów na błonach biologicznych  |  |  |

**Literatura**

- [1] M. Komorowska and H. Czyżewska, Nukleonika, vol. 42, no. 2, pp. 379–386, 1997.
- [2] M. Komorowska and A. Czarnołęski, Colloids and Surfaces B, vol. 20, no. 4, pp. 309–314, 2001.
- [3] M. Komorowska, A. Cuissot, A. Czarnołęski, and W. Białas, Journal of Photochemistry and Photobiology B, vol. 68, no. 2-3, pp. 93–100, 2002.
- [4] L. Chludzińska, E. Ananicz, A. Jarosławska, and M. Komorowska, Blood Cells, Molecules, and Diseases, vol. 35, no. 1, pp. 74–79, 2005.
- [5] U. Cytłak, M. Dzik, T. Walski, K. Gałęcka, and M. Komorowska, Current Topics in Biophysics, vol. 33 (suppl. A), pp. 33–37, 2010.
- [6] T. Walski, L. Chludzińska, M. Komorowska, W. Witkiewicz, Biomed Research International, vol. 2014; 2014.

Praca powstała w ramach projektu WROVASC- Zintegrowane Centrum Medycyny Sercowo-Naczyniowej współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz budżetu państwa (Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 Priorytet 1.1 Nr projektu 01.01.02-02-001/08-00).

## Wykład

## EPR SPECTROSCOPY OF THE REDUCED FORMS OF Fe-PORPHYRINS

**K. Dziliński, T. Kaczmarzyk, I. Rutkowska**

Institute of Physics, Częstochowa University of Technology, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

e-mail: dzil@wip.pcz.pl

Reduced forms of iron porphyrins play essential role in the reduction-oxidation bioprocesses which involve some cytochromes, peroxidases and catalases. Iron porphyrins are interesting objects for coordination chemistry because of variety of oxidation and spin states of the central Fe atom (the red ball in Fig. 1), coordinated with the porphyrin ring and different axial ligands. The EPR spectroscopy is an appropriate experimental technique to investigate reduced forms of Fe-porphyrins because it gives fairly detailed information concerning the electronic structure of systems having unpaired electrons.

We consider, in this report, electronic structures of Fe-complexes obtained as products of the

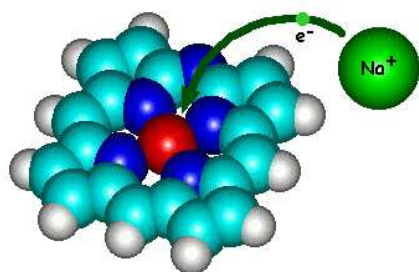


Fig. 1. Schematic presentation of the reduction process of iron porphyrins by the chemical method.

reduction reactions, as a result of the decrease of oxidation states of Fe ions in porphyrin compounds. Special attention is focused on results obtained from EPR spectroscopy and DFT calculations. Reduced complexes were prepared chemically by contact of tetrahydrofuran (THF) or dimethoxyethan (DME) solutions with a sodium mirror (Fig. 1.). THF and DME solvents were carefully degassed by freeze-thaw cycles. The reduction process was controlled step-by-step by means of electronic absorption spectra. The reduction products are air sensitive and the reduction reaction was carried out on a vacuum line using a special cuvette.

The reduction process was usually started from Fe(III)-porphyrins. At the first stage of the reduction process the axial ligands (one or two) are removed from the Fe(III)-porphyrins and divalent iron Fe(II)- complexes appear. Spin state of the Fe(II) ions is usually equals to  $S=1$ , however in some cases interaction of the Fe(II)-porphyrin complex with THF solvent leads to the high spin ( $S=2$ ) state. Although the Fe(II)-complexes show paramagnetic properties at the mentioned above spin states, EPR spectra are not detected because of a very high value of the zero field splitting parameter  $D$  (approximately  $70 \text{ cm}^{-1}$ ). DFT calculations indicate some changes in molecular structure, in particular, Fe-N bonds become shorter by about 5% in comparison with the same bonds in Fe(III)-complexes.

A successive step of the reduction leads to the univalent Fe(I)-porphyrin complexes. These complexes have been not often investigated so far. Based on magnetic measurements, Mössbauer spectroscopy and EPR spectra of these complexes ( $g_{\perp} = 2.20 \div 2.30$  and  $g_{\parallel} = 1.90 \div 1.95$ ), with  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , a spin state of  $S = 1/2$  is widely accepted, with the electron configuration ( $d_{xy}^2, d_{xz}^2, d_{yz}^2, d_{z^2}^1$ ). This configuration corresponds to the results of DFT calculations.

Electronic structures of the complexes obtained at next stages of the reduction process have not been unambiguously identified and remain open to further studies and discussion.



Komunikat  
**AKTYWACJA TROMBOCYTÓW – POMIARY METODĄ ZNACZNIKÓW  
SPINOWYCH**

**Katarzyna Galecka<sup>1,2</sup>, Małgorzata Komorowska<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Politechnika Wrocławska

Instytut Inżynierii Biomedycznej i Pomiarowej

<sup>2</sup>Wojewódzki Szpital Specjalistyczny we Wrocławiu

Ośrodek Badawczo Rozwojowy.

e-mail: katarzyna.galecka@pwr.wroc.pl

Badania literaturowe wykazały, że płynność błony komórkowej płytek zmienia się w czasie aktywacji płytek [1]. Płynność błony maleje po aktywacji tych komórek. Jednocześnie znany jest fakt, że w zetknięciu z powierzchnią szkła płytki ulegają aktywacji. Związane to jest przede wszystkim z odczynem pH szkła (wysokie). Aktywacja płytek na szkle jest odwracalna. W pierwszym etapie obserwuje się uwalnianie wapnia w komórkach płytek. Stężenie wapnia rośnie w komórce ale nie dochodzi do wzrostu jego stężenia na zewnątrz komórek [2]. Po około 15 minutach stężenie wapnia w komórce płytki wraca do stężenia początkowego. Ilustruje to Rys 1.

Celem naszych badań była obserwacja zmian zachodzących w błonie płytek w czasie aktywacji wywołanej kontaktem ze szkłem. W tym celu zwirowane płytki znakowane były kwasem 16-doksylo stearynowym, znacznikiem spinowym dyfundującym do dwuwarstwy lipidowej błony komórkowej (grupa reporterska znajduje się w połowie dwuwarstwy).

## Wyniki

Przykładową krzywą kinetyczną ilustruje Rys. 2 a i b. Pokazana jest także procedura oznaczania charakterystycznych parametrów istotnych do opisu procesów zachodzących w czasie aktywacji płytek w zetknięciu z powierzchnią szkła.

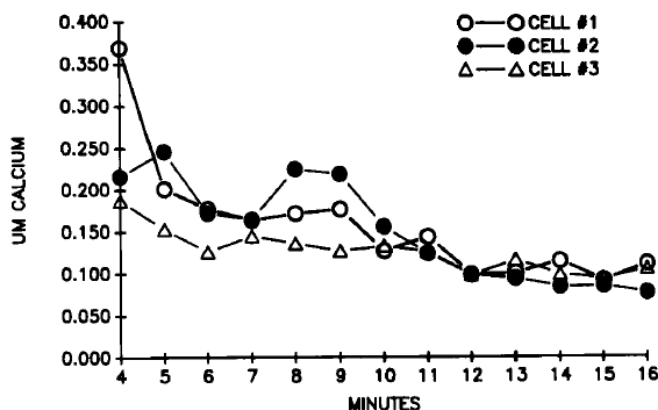
Jednocześnie do pomiarów kinetycznych prowadzone były obserwacje kształtu płytek w czasie aktywacji na powierzchni szkła a przedstawione na Rys 3. Obserwacji mikroskopowych aktywacji płytek w preparatach PRP w kontakcie ze szkłem dokonano przy użyciu mikroskopu optycznego z kontrastem fazowym i obiektywem immersyjnym ( $\times 100/1.25$ ). Dla każdego z badanych preparatów wykonywano 6-7 zdjęć. Jak wynika z naszych obserwacji, płytki w kontakcie ze szkłem wykazują dwa główne etapy zmian kształtu. Pierwszy z nich to tworzenie małych komórek z pseudopodiami. Drugi etap to całkowicie przylegające komórki do powierzchni szkła.

### Wyznaczane parametry z widm:

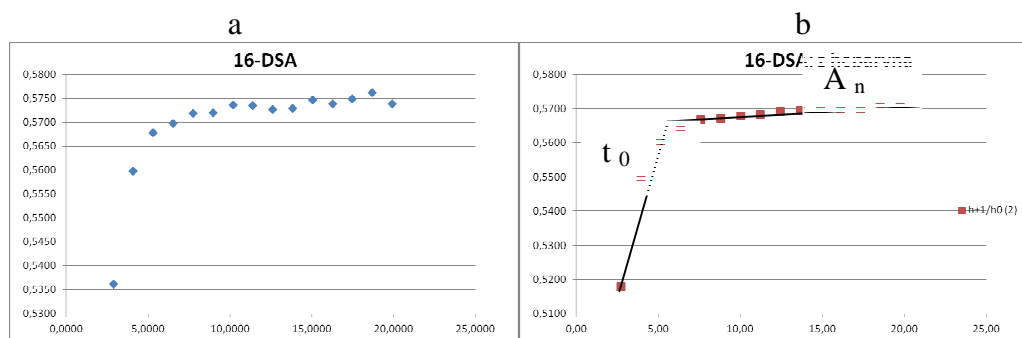
Kształt widma EPR jest bardzo charakterystyczny. Jest to tryplet charakteryzujący obecność niesparowanego elektronu w pobliżu magnetycznego jądra  $N^{14}$ . Jako parametr wyznaczano stosunek amplitudy sygnału niskopolewego  $h_{+1}$  do amplitudy sygnału centralnego  $h_0$ . Wzrost tego parametru świadczy o wzrastającej ruchliwości znacznika w dwuwarstwie lipidowej co oznacza wzrost płynności błony komórkowej płytek. Zmiany tego parametru w czasie kontaktu koncentratu płytek uzyskanych z Dolnośląskiego Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa we Wrocławiu przedstawiono na wykresie i z wykresu oznaczano dwa istotne parametry:

1. Wartość stosunku  $h_+/h_0$  po osiągnięciu przez płytki stanu równowagi (powrót stężenia wapnia do stanu początkowego)  $A_n$ .
2. Czas  $t_0$  w jakim komórka osiąga stan równowagi.

Parametry określone były na podstawie najlepszego dopasowania dwóch prostych do punktów pomiarowych ze zminimalizowanym RMS (Root mean square). Dodatkowo zostało przetestowane, czy dwuliniowe dopasowanie jest lepsze niż liniowe przy użyciu testu LLR (log likelihood ratio test) – funkcja opracowana w środowisku MatLab autorstwa R. Iskandera



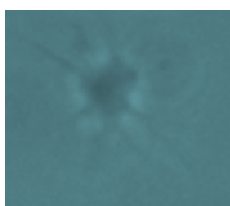
Rys.1. Stężenie wapnia mierzone było metodą sond fluorescencyjnych. Maksymalne stężenie wapnia obserwuje się w bardzo krótkim czasie (rzędu mikrosekund). Powrót do stężenia początkowego jest znacznie wolniejszym procesem i początkowy poziom wapnia komórka osiąga w czasie około 15 minut [2].



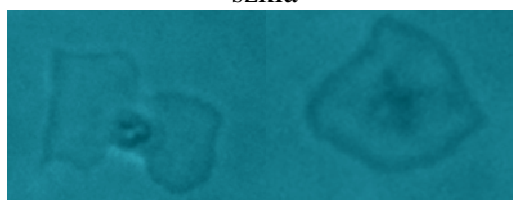
Rys.2a Krzywa zależności parametru  $h_{+1}/h_0$  od czasu kontaktu płytek z powierzchnią szkła, 2b Na krzywej kinetycznej zaznaczone są parametry ilościowo opisujące proces aktywacji

Jednocześnie do pomiarów kinetycznych prowadzone były obserwacje kształtu płytek w czasie aktywacji na powierzchni szkła a przedstawione na Rys 3. Obserwacji mikroskopowych aktywacji płytek w preparatach PRP w kontakcie ze szkłem dokonano przy użyciu mikroskopu optycznego z kontrastem fazowym i obiektywem immersyjnym ( $\times 100/1.25$ ). Dla każdego z badanych preparatów wykonywano 6-7 zdjęć. Jak wynika z naszych obserwacji płytki w kontakcie ze szkłem wykazują dwa główne etapy zmian kształtu. Pierwszy z nich to tworzenie małych komórek z pseudopodiami. Drugi etap to całkowicie przylegające komórki do powierzchni szkła.

1 forma pseudopodia



2 forma – całkowita adhezja do powierzchni szkła



Rys. 3. Obserwowane formy aktywnych komórek w zetknięciu z powierzchnią szkła

Zaletą zaproponowanej metody jest jej prostota. Jedynym używanym agonistą jest powierzchnia szkła. Agoniści używani do pomiarów metoda agregometryczną: kolagen, ADP czy kwas arachidonowy są bardzo drogie. Obserwowana kinetyka koreluje z badaniami agregometrycznymi oraz z wyznaczonym poziomem nukleotydów. Ich stężenie rośnie w czasie aktywacji płytek.

Zaproponowana metoda została zastosowana do badań aktywacji płytek w czasie hemodializy w modelu zwierzęcym.

#### **Literatura**

- [1] Schootemeijer A., Van Beekhuizen A.C E., Tertoolen L. G. J., De Laat S. W., Akkerman J. N., Eur. J. Biochem. 224, 423-430 (1994)
- [2] Gundu H. R. Rao, Gines E., White J. G, Annals of The New York Academy of Sciences, (1994), 714, 297-299

Praca powstała w ramach projektu WROVASC- Zintegrowane Centrum Medycyny Sercowo-Naczyniowej współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz budżetu państwa (Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007-2013 Priorytet 1.1 Nr projektu 01.01.02-02-001/08-00).

Komunikat  
**WPLYW ROZPUSZCZALNIKÓW NIEPOLARNYCH NA DYNAMICZNE  
 WŁAŚCIWOŚCI BŁON LIPOSOMÓW. BADANIA EPR**

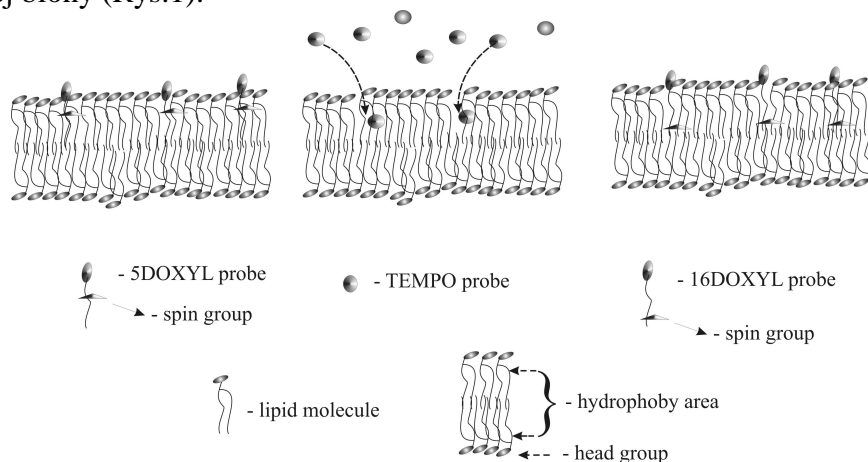
**Dariusz Man<sup>1</sup>, Barbara Pytel<sup>2</sup>, Anna Kawecka<sup>2</sup>, Ryszard Olchawa<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski. <sup>2</sup> Doktorantka, Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski

e-mail: dariusz.man@uni.opole.pl

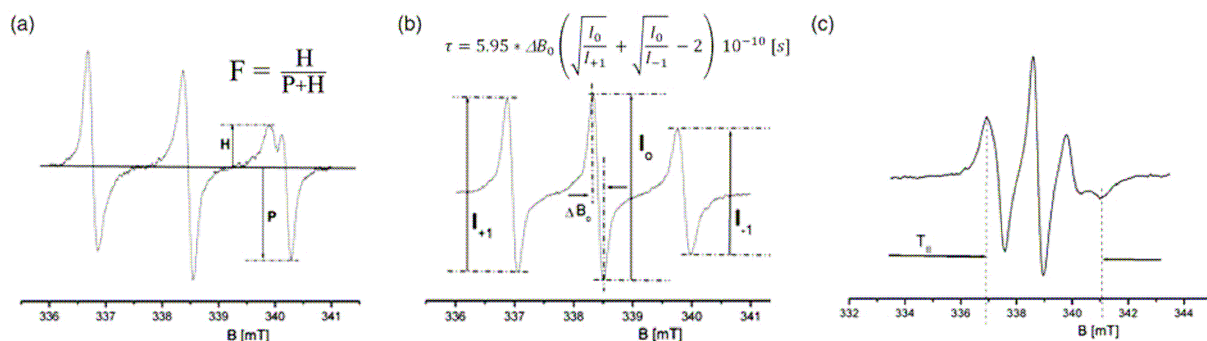
Liposomy odgrywają coraz ważniejszą rolę w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Stanowią również, dobry model błony komórkowej, dzięki czemu są wykorzystywane do badań wpływu substancji aktywnych biologicznie, na błony rzeczywiste i modelowe [1,2]. Wiele substancji stosowanych w technice, przemyśle spożywczym, farmacji i przemyśle kosmetycznym, silnie modyfikuje właściwości błon biologicznych. Zmiany te mogą mieć charakter pożądany, ale mogą również wywoływać nieprzewidziane, negatywne skutki. Dlatego, ważne jest badanie wpływu różnych substancji, w szczególności rozpuszczalników, na modele błon biologicznych. Dobrą metodą pomiarową, w analizie płynności błon, jest technika EPR, wykorzystująca sondy spinowe [3,4]. Ponieważ większość substancji biologicznych jest diamagnetyczna, nadają się one do badań, z wykorzystaniem znaczników spinowych. W przypadku badania błon, najlepsze rezultaty dają sondy z grupy DOXYL, ponieważ ich budowa została oparta o kwasy tłuszczowe, przypominające swoim kształtem cząsteczki fosfolipidów błonowych, np. lecytyny.

W pracy przedstawiono wyniki badań, wpływu wybranych rozpuszczalników niepolarnych (benzenu, chloroformu, THF, ), na dynamiczne właściwości błon liposomów. Liposomy otrzymano w procesie sonikacji lecytyny naturalnej (EYL), w środowisku wodnym. Do badań dynamiki błon zastosowano elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR), wykorzystując technikę sond spinowych. Sondy dobrano w taki sposób, aby penetrowały różne obszary błony, w jej przekroju poprzecznym. W badaniach zastosowano trzy, różniące się miejscem ulokowania w błonie liposomów, sondy spinowe: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine -1- oxyl (TEMPO), 2-ethyl-2-(15-methoxy-15-oxopentadecyl)-4,4-dimethyl-3-oxazolidinyloxy (16-DOXYL-stearic acid) i 2-(4-Methoxy-4-oxobutyl)-4,4-dimethyl-2-tridecyl-3-oxazolidinyloxy (5-DOXYL-stearic acid methyl ester). Sonda TEMPO rozpuszcza się zarówno w części hydrofobowej błon jak i w środowisku wodnym (Rys.1), sonda 5-DOXYL penetruje warstwę powierzchniową, lokując się pod polarną częścią cząsteczek lecytyny (Rys.1), natomiast sonda 16-DOXYL lokuje się głęboko, w warstwie hydrofobowej błony (Rys.1).



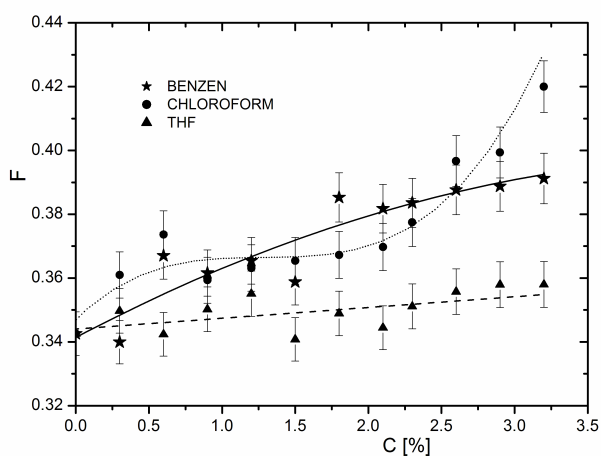
Rys.1 Schemat lokowania się sond spinowych, w dwuwarstwie lipidowej błon liposomów

Na podstawie widma EPR sondy TEMPO, wyznaczano jej spektroskopowy parametr podziału (F), pomiędzy błonę i środowisko wodne (Fig.2a). Miarą parametru F, jest stosunek amplitudy wysokopolowej linii (P), w widmie sondy (rozpuszczonej w środowisku wodnym) do amplitudy linii niskopolowej (H), pochodzącej ze środowiska lipidowego. Wartość parametru F związana jest m.in. z płynnością błony [5]. Na podstawie widma sondy 16-DOXYL-stearic acid, wyznaczano spektroskopowy parametr  $\tau$  (Rys.1b). Wartość tego parametru zależy m.in. od stopnia płynności błony i jest tym większa im sztywniejsze (bardziej uporządkowane) jest otoczenie, w którym znajduje się sonda [6]. W środowisku izotropowym parametr  $\tau$  jest czasem korelacji rotacyjnej sondy. Na podstawie widma sondy 5-DOXYL-stearic acid, wyznaczano spektroskopowy parametr  $T_{II}$  (Rys.2c). Wzrost wartości tego parametru, oznacza rosnące uporządkowanie w warstwie powierzchniowej błony [7].



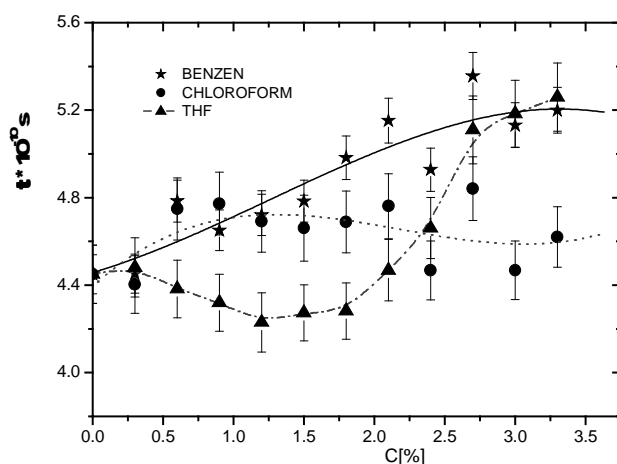
Rys.2 Przykłady widma EPR sond spinowych, oraz ich współczynników spektroskopowych: a- sonda TEMPO, b- sonda 16-DOXYL-stearic acid methyl ester, c- sonda 5-DOXYL-stearic acid methyl ester. Sondy rozpuszczone zostały w dyspersji wodnej liposomów uformowanych z lecytyny EYL.

Na Rys.3, przedstawiono wykresy ilustrujące wpływ stężenia rozpuszczalników, na parametr spektroskopowy F sondy TEMPO, umieszczonych w dyspersji wodnej liposomów EYL. Rozpuszczalniki dodawano stopniowo zwiększając ich stężenie. Każdorazowo po dodaniu porcji rozpuszczalnika, próbka była wytrząsana 5 min, a następnie umieszczona w komorze spektrometru EPR. Pomiar przeprowadzono trzykrotnie, czas przemiatania pojedynczej serii wynosił 128 s. Wzrost parametru F wskazuje na wzrost płynności błon liposomów. Najmniejsze zmiany, w badanym przedziale stężeń, wywołał rozpuszczalnik THF, co wskazuje na słabe oddziaływanie z błonami liposomów. Największe zmiany parametru F, zaobserwowano dla chloroformu, w przedziale stężeń od 2.5% do 3.5%. W przedziale stężeń od 0 do 2.5%, wpływ chloroformu i benzenu był zbliżony.



Rys.3. Wykres zależności współczynnika spektroskopowego F sondy TEMPO, rozpuszczonej w wodnej zawieszynie liposomów EYL, od stężenia rozpuszczalników. Wartości procentowe stężeń, podano w odniesieniu do wody.

Na Rys.4, przedstawiono wykresy ilustrujące wpływ stężenia rozpuszczalników, na parametr spektroskopowy  $\tau$ , sondy 16-DOXYL, umieszczonej w środku dwuwarstwy liposomów EYL. Wzrost parametru  $\tau$ , wskazuje na zmniejszenie płynności błon liposomów (czas rotacji sondy rośnie). Najmniejsze zmiany parametru  $\tau$ , zaobserwowano dla chloroformu, wprowadzonego do dyspersji wodnej liposomów, co wskazuje na słabe oddziaływanie tego rozpuszczalnika, z środkową częścią błon liposomów w badanym przedziale stężeń. Największe zmiany parametru  $\tau$ , zaobserwowano dla benzenu, który powodował niemal monotoniczny wzrost jego wartości w badanym. Natomiast, najbardziej dynamiczne zmiany parametru  $\tau$ , wywoływał rozpuszczalnik THF. W początkowej fazie domieszkiowania, powodował zmniejszenie wartości parametru, dopiero powyżej stężenia 2% nastąpił silny jego wzrost. Świadczy to o dwustopniowym działaniu rozpuszczalnika THF na środkową część dwuwarstwy lipidowej. W pierwszej fazie, następowało upłynnienie, natomiast powyżej 2% zwiększanie sztywności środkowej części błony.

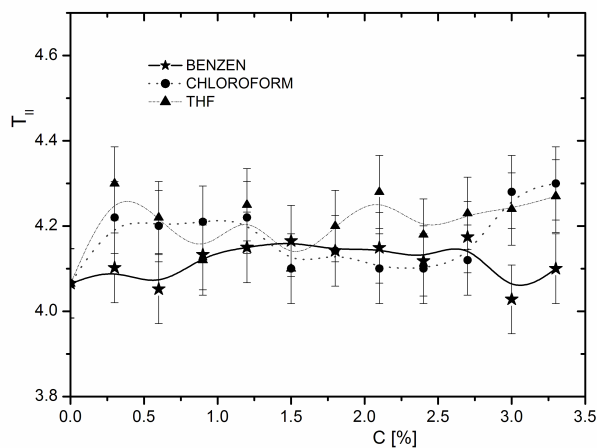


Rys.4. Wykres zależności współczynnika spektroskopowego  $\tau$  sondy 16-DOXYL, rozpuszczonej w dwuwarstwie liposomów EYL, od stężenia rozpuszczalników. Wartości procentowe stężeń, podano w odniesieniu do wody.

Na Rys.5, przedstawiono wykresy ilustrujące wpływ stężenia rozpuszczalników, na parametr spektroskopowy  $T_{II}$ , sondy 5-DOXYL, umieszczonej w powierzchniowej części dwuwarstwy liposomów EYL. Wzrost parametru  $T_{II}$ , wskazuje na zmniejszenie płynności błon liposomów (wzrasta uporządkowanie lipidów w błonie). Najmniejsze zmiany parametru  $T_{II}$ , zaobserwowano dla domieszki benzenu, wprowadzonego do dyspersji wodnej liposomów. wskazuje to na słabe oddziaływanie tego rozpuszczalnika, z częścią powierzchniową błony, w jej hydrofobowym obszarze. Pozostałe rozpuszczalniki nieznacznie usztywniają powierzchniowy obszar błony.

Na podstawie analizy zmian parametrów spektroskopowych, zastosowanych w pomiarach sond spinowych, można wyciągnąć następujące wnioski:

- Największe zmiany, wywołane wpływem rozpuszczalników na błony liposomów, zaobserwowano w warstwie powierzchniowej, dla benzenu i chloroformu - znaczne zmiany współczynnika  $F$  dla sondy TEMPO (Rys.3).
- Największy wpływ na warstwę środkową błony, zaobserwowano dla rozpuszczalników benzenu i THF - znaczące zmiany współczynnika  $T_{II}$  dla sondy 16-DOXYL (Rys.4)
- Wpływ rozpuszczalników na warstwę powierzchniową błon liposomów był odmienny aniżeli na część środkową (hydrofobową). Co sugeruje rozluźnianie struktury, na styku woda - główki polarne i usztywnienie struktury wewnątrz środka dwuwarstwy lipidowej.



Rys.5. Wykres zależności współczynnika spektroskopowego  $T_{II}$  sondy 5-DOXYL, rozpuszczonej w dwuwarstwie liposomów EYL, od stężenia rozpuszczalników. Wartości procentowe stężeń, podano w odniesieniu do wody.

### Literatura

- [1] Man D., J. Lipo. Res. 18, 2008, 18., 225-234.
- [2] Mitrus S., Man D., J. Biochem. Molec. Toxicol, 2012, 26 (4), 162-167.
- [3] Man D., Słota R., Broda M.A., Mele G., Li J., J. Biol. Inor. Chem, 2011, 16(1), 173-181.
- [4] Man D., Pisarek I., Brackowski M., NUKLEONIKA, 2013, 58(3), 439-442.
- [5] Shimshick E.J., McConnell H.M., Biochemistry, 1973, 12., 2351-2360.
- [6] Hemminga M.A., Chem. Phys. Lipids, 1983, 32., 323-383.
- [7] Schreier S., Polnaszek C.F., Smith I.C.P., Biochim. Biophys. Acta, 1978, 515., 375-436.

Komunikat  
**CONTINUOUS WAVE AND PULSE EPR STUDY OF MAGNETIC  
INTERACTIONS OF RIESKIE CLUSTER IN RHODOBACTER  
CAPSULATUS CYTOCHROME BC1**

**Marcin Sarewicz, Małgorzata Dutka, Sebastian Pintscher, Wojciech Froncisz and Artur Osyczka**

Department of Molecular Biophysics,  
Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology,  
Jagiellonian University, Kraków, Poland

e-mail: malgorzata.dutka@uj.edu.pl

Cytochrome  $bc_1$  complex is an essential part of several respiratory and photosynthetic electron transport systems. This multicomponent transmembrane protein contains four redox-active, metal centres: a Rieske iron-sulphur cluster (2Fe-2S) embedded in iron-sulphur protein (ISP), two hems  $b$  of low and high redox potential ( $b_L$  and  $b_H$ , respectively) embedded cytochrome  $b$  subunit and  $c$ -type hem in the cytochrome  $c_1$  subunit. The enzyme catalyzes electron transfer between membrane pool of ubiquinones and water-soluble cytochrome  $c$  pool and couples this process with proton translocation across the membrane. The intriguing part of the catalysis is, first, the unique reaction of electronic bifurcation that takes place in the  $Q_o$  catalytic site and, second, the large-scale movement of the extrinsic domain of ISP subunit. This movement is necessary to shuttle electrons from ubiquinol bound in  $Q_o$  to cytochrome  $c_1$ .

The interactions of the reduced Rieske cluster ( $S=1/2$ ) with other cofactors of cytochrome  $bc_1$ , possessing magnetic properties in certain redox states, can be investigated with electron paramagnetic resonance continuous wave (CW) and pulse spectroscopy. In particular, we applied pulse EPR to examine the interaction between the reduced (2Fe2S) cluster and hem  $b_L$  (spin  $S=1/2$  in oxidised state), that takes place within the range of approximately 2.6-3.6 nm. We identified the relaxation process in which the magnetic interactions between those centres are manifested, and explained the results using a diffusion-based mode of the (2Fe2S) head domain movement [1]. The interactions between the centres were manifested as the enhancement of phase relaxation of the (2Fe2S) cluster induced by the relaxation of hem  $b_L$ . We found that the treatment of cytochrome  $bc_1$  with inhibitors lead to the changes in the enhancement, when compared to the non-inhibited enzyme. This method provided a direct experimental description of changes in dipolar coupling between the (2Fe2S) cluster and heme  $b_L$  of cytochrome  $bc_1$ .

In other type of experiments with the use of CW EPR measurements, we detected a new EPR signal associated with the enzymatic activity of cytochrome  $bc_1$ . This  $g = 1.94$  signal was assigned as one originating from semiquinone generated at  $Q_o$  (denoted  $SQ_o$ ) coupled to the Rieske cluster (2Fe2S) by spin-spin exchange interaction. By analysing the Q- and X-band EPR spectra of this coupled system, we estimated the 3500 MHz value of the isotropic exchange coupling constant,  $|J_o|$ , which is strong enough to create the  $SQ_o-(2Fe2S)$  triplet state at the lower magnetic field [2]. Recognition of stable  $SQ_o$ , reflected in  $g = 1.94$  signal offers a new perspective on understanding the mechanism of  $Q_o$  site catalysis.

### **References**

- [1] M. Sarewicz, M. Dutka, W. Froncisz, and A. Osyczka, *Biochemistry* (2009), 48, 5708
- [2] M. Sarewicz, M. Dutka, S. Pintscher, and Artur Osyczka, *Biochemistry* (2013), 52, 6388



---

Wykład  
**MELANIN - AN UNIQUE BIOLOGICAL REDOX SYSTEM.  
EPR AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS**

**Zenon Matuszak**

Department of Medical Physics and Biophysics, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Krakow, Poland

e-mail: Zenon.Matuszak@fis.agh.edu.pl

Redox properties of melanins have been considered as important for many years. The detection of melanin in biological samples is based on its ability to reduce the silver ions to metallic silver. The many investigations have shown that the basic redox properties of the polymer can be qualitatively described in terms of the redox properties of melanin monomer subunits (quinone) but no quantitative data were provided to characterize the fundamental thermodynamic parameters of redox activity of melanins such as redox potential. It is known, the quinones can be involved in several electron (ET) and proton (PT) transfer processes. Additionally, melanins reveal an unique property among the biopolymers, they possess the stable paramagnetism of free radical origin (persistent semiquinones) and melanins have an easily detected ESR signal. These features make melanins the convenient object for study ET and PT transfers using both EPR spectroscopy and electrochemical methods. In the study, using ESR spectroscopy and potentiometry (redox and acid-base titration), the values of two important thermodynamic parameters were estimated for DOPA melanin (DM): the apparent standard redox potential  $E_0$  (about 700 mV vs. NHE) and  $E_{m7}$ , midpoint potential at pH=7 (about 300 mV). An approximate  $E_H$ -pH diagram for DM was also constructed and discussed.

It was found, that quinone groups of melanin indeed determine its ET and PT properties, melanin has a huge electron capacity and that redox reactions between DM and strong oxidants (cerium and permanganate ions) have a cooperative character.

---

Komunikat  
**THREE-DIMENSIONAL IMAGING OF MURINE TUMORS  
USING EPR, MRI AND US**

**Martyna Elas<sup>1</sup>, M. Gonet<sup>1</sup>, A. Drzal<sup>1</sup>, K. Jasinska<sup>1</sup>, M. Krzykawska<sup>1</sup>, T. Skórka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Department of Biophysics, Jagiellonian University, Krakow, Poland

<sup>2</sup>Department of Magnetic Resonance Imaging, Institute of Nuclear Physics PAS, Kraków, Poland

e-mail: martyna.elas@uj.edu.pl

We propose to use ultrasonography (US), Magnetic Resonance Imaging techniques such as angiography visualization by Time of Flight (TOF), Dynamic Contrast Enhanced (DCE) and Diffusion Weight Imaging (DWI), as well as EPR imaging to assess tumor development, tumor vasculature development and their response to therapy.

Lewis Lung Carcinoma tumors were grown in C57bl/J6 mice. Vasculature was estimated by ultrasonography with Doppler and PW mode (VEVO 2100), Laser Doppler Perfusion Imaging, EPR spatial-spectral imaging of carboxyproxyl (CP) and immunohistochemistry. EPR imaging was performed using Bruker 540 L-band imager, whereas MRI measurements were obtained on 9.7T MRI system (Bruker Biospin).

Morphology of the tumor, the exact tumor location as well as structure of tumor vasculature and tumor-surrounding vasculature was evaluated using US. Angiography both by TOF and by US showed a decrease in vessel density with tumor growth. Tumor microenvironment and vasculature parameters such as diffusion, perfusion and blood flow, as well as distribution of CP density, reflected deterioration in tumor vasculature function during tumor growth.

**Acknowledgements**

National Science Center, Poland, grant no. 2012/07/B/NZ4/01657.

Komunikat  
**DYNAMIKA WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ BŁON LIPIDOWYCH:  
 MODEL KOMPUTEROWY I BADANIA EPR**

**Ryszard Olchawa<sup>1</sup>, Dariusz Man<sup>1</sup>, Barbara Pytel<sup>2</sup>**

1- Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-052 Opole.

2 - Doktorantka Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-052 Opole.

e-mail: rolch@uni.opole.pl

W pracy przedstawiono model komputerowy dynamiki warstwy powierzchniowej błon lipidowych. Model ten zorientowany był na badanie parametrów błony, które korespondują z wynikami pomiarów wykonywanych metodą EPR [1]. W szczególności badania te były ukierunkowane na wyznaczeniu zmian sztywności błony w obecności różnych domieszek. W czasie badań do warstwy powierzchniowej błony, wprowadzane były domieszki posiadające ładunek elektryczny (punktowy lub liniowy) który oddziaływał z główkami polarnymi fosfolipidów. Oddziaływania te, oraz wzajemne oddziaływania polarnych główek, w znacznym stopniu determinują dynamikę błony. Istotny wpływ na zachowanie błony ma także oddziaływanie polarnego środowiska, oraz oddziaływania łańcuchów stowarzyszonych z główkami polarnymi. Główki polarne fosfolipidów w tym modelu są reprezentowane przez dipole elektryczne. Każdy z dipoli posiada trzy stopnie swobody: pierwszy to ruch rotacyjny wokół osi prostopadłej do płaszczyzny błony i przechodzącej przez środek symetrii dipola, dwa pozostałe związane są z ruchem postępowym w płaszczyźnie warstwy. Przemieszczanie środka dipola w powierzchni warstwy jest ograniczane przez związane z nim łańcuchy węglowodorowe, w efekcie dipol zachowuje się jak cząstka uwięziona w pewnej przestrzeni za pomocą tego łańcucha. W prezentowanym modelu, ograniczenie to uwzględniono w hamiltonianie układu przez wprowadzenie pewnego hipotetycznego oddziaływania ( $V$ ) posiadającego następujące cechy:

- potencjał posiada minimum w punkcie wyznaczonym przez położenie stowarzyszonego z nim łańcucha,
- potencjał ten zapobiega nakładaniu się dipoli, tzn. rośnie do nieskończoności przy bardzo małych odległościach pomiędzy dipolami.

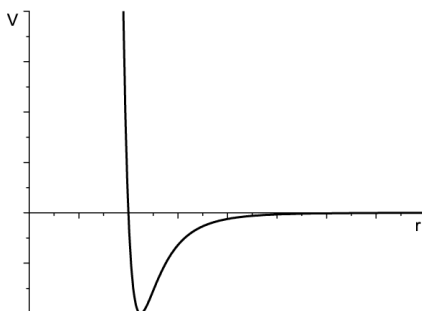
Powyższe warunki spełnia dobrze znany fenomenologiczny potencjał Lenarda – Jonesa (L-J) .

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

gdzie:

- $r$  jest odległością pomiędzy środkami dipoli,
- $\varepsilon$  – parametr od wartości którego zależy głębokość potencjału,
- $\sigma$ - wartość tego parametru określa miejsce zerowe potencjału-położenie minimum potencjału.

ależność takiego potencjału od odległości  $r$  przedstawia Rys. 1.



Rys.1. Potencjał Lenarda – Jonesa  $V=f(r)$ .

W niskich temperaturach warstwa lipidowa przyjmuje strukturę krystaliczną o stałych sieciowych  $d_0$  których wartości znane są z literatury. Wartość ta pozwala na wyznaczenie parametru  $\sigma$  w potencjale L-J

$$\sigma = 2^{\frac{1}{6}} d_0 \quad (2)$$

Natomiast parametr  $\varepsilon$  (głębokość potencjału) był parametrem symulacji dobieranym eksperymentalnie.

W prezentowanym modelu, hamiltonian układu można przedstawić go jako sumę trzech składników:

$$H = H_1 + H_2 + H_3$$

Składnik  $H_1$  opisuje obrotowy stopień swobody i oddziaływanie pomiędzy dipolami elektrycznymi

$$H_1 = \sum_{(i)} \frac{L_i^2}{2I} + \sum_{(i<j)} U_{ij},$$

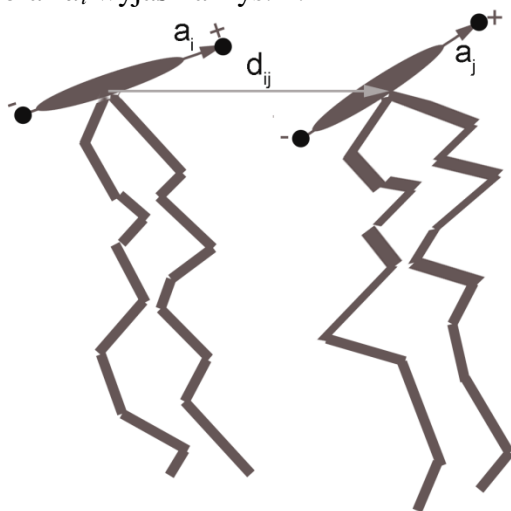
$L$  – moment pędu dipola,

$I$  – moment bezwładności dipola,

$U_{ij}$  - energia potencjalna oddziaływania dipoli.

$$U_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left( \frac{1}{|\vec{d}_{ij} + \vec{a}_j - \vec{a}_i|} - \frac{1}{|\vec{d}_{ij} - \vec{a}_j - \vec{a}_i|} + \frac{1}{|\vec{d}_{ij} - \vec{a}_j + \vec{a}_i|} - \frac{1}{|\vec{d}_{ij} + \vec{a}_j + \vec{a}_i|} \right) \quad (5)$$

Znaczenie parametrów  $d_{ij}$  oraz  $a_i$  wyjaśnia Rys. 2:



Rys. 2. Parametry opisujące wzajemne położenie pary dipoli

Część  $H_2$  hamiltonianu stopnie swobody związane z ruchem postępowym i zawiera wspomniane oddziaływanie L-J

$$H_2 = \sum_{(i)} \frac{Mv_i^2}{2} + \sum_{(i<j)} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6)$$

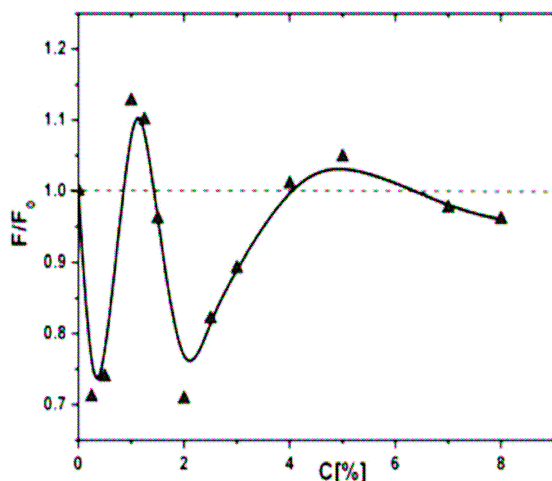
gdzie:

$M$  - masa efektywna opisującą bezwładność ruchu główki lipidowej wraz z łańcuchem.

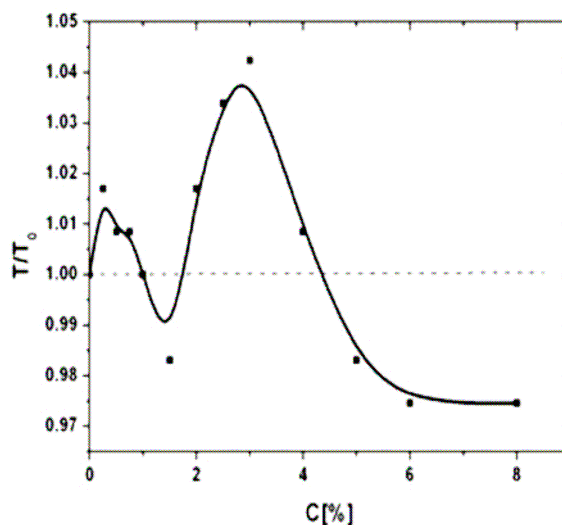
Wprowadzenie hipotetycznego potencjału L-J nie uwzględnia w pełni wpływu łańcuchów na warstwę powierzchniową, ponieważ same łańcuchy nie są nieruchome lecz podlegają własnej dynamice wynikającej z oddziaływań van der Waalsa. W prezentowanym modelu ten dodatkowy wpływ na warstwę powierzchniową oznaczony jest przez  $H_3$  składnik ten zawiera również energie oddziaływania środowiska. W modelu ten człon został uwzględniony

w postaci oddziaływań o charakterze stochastycznym jako zaburzenia oddziaływań  $H_1+H_2$ . Wielkość tego zaburzenia jest proporcjonalna do temperatury. Ze względu na losowy charakter oddziaływań środowiska oraz warstwy wewnętrznej na dipole w warstwie powierzchniowej, do symulacji komputerowej posłużono się metodami Monte Carlo, wykorzystującą algorytm Metropolis'a [2].

Przeprowadzone symulacje komputerowe w połączeniu z pomiarami EPR pozwoliły określić i zinterpretować szereg własności błon lipidowych. Jednym z ciekawszych wyników było określenie zachowania się cząstek AmB umieszczonych na powierzchni błony w zależności od ich koncentracji. Przeprowadzane pomiary EPR bardzo wyraźnie wskazały na istnienie dwóch ekstremów (związanych ze sztywnością błony) w rejestrowanym widmie EPR w czasie zwiększania koncentracji cząstek AmB (Rys. 3,4).

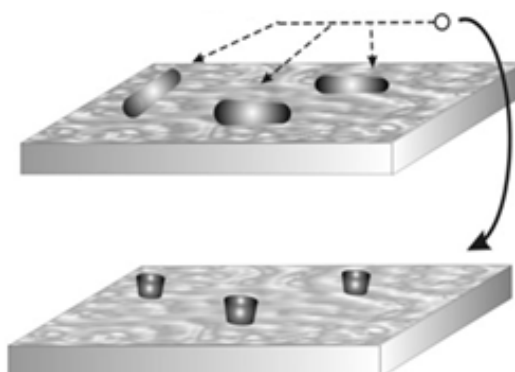


Rys. 3. Zależność spektroskopowego parametru  $F/F_0$  ( $F_0L0.24$ ) od koncentracji domieszek AmB.



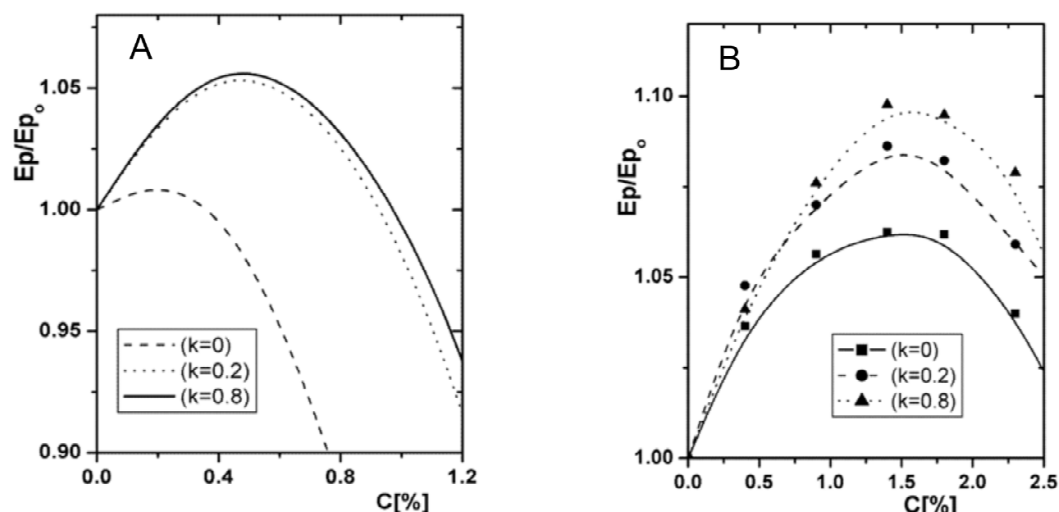
Rys. 4. Zależność spektroskopowego parametru  $Tk/Tk_0$  ( $Tk_0L4.051$  mT) od koncentracji domieszek AmB.

Pomiary przeprowadzono przy użyciu sond, które lokują się zarówno wewnątrz warstwy jak i przy powierzchni warstwy. W przypadku sondy ulokowanej wewnątrz warstwy, jedno z ekstremów było zdecydowanie większe, co sugerowało większy wpływ domieszki na wnętrze warstwy. Aby to zjawisko wyjaśnić przeprowadzono symulacje, w których rozpatrzono dwie możliwe orientacje cząstki AmB, w pierwszym przypadku cząstka leży na powierzchni błony w drugim rotuje i ustawia się pionowo, częściowo wnikać do wnętrza warstwy Rys 5.



Rys. 5. Możliwe orientacje cząstki AmB względem warstwy błony.

Przeprowadzone symulacje wykazały poprawność takiej interpretacji. Według symulacji w przypadku cząstek AmB prostopadłych do powierzchni błony ekstremum sztywności błony, wynikające z energii wiązania, powinno wystąpić przy koncentracji ok. 0,5% (Rys. 6A), natomiast dla AmD leżących na powierzchni błony przy około 1, 7% (Rys.6B).



Rys. 6. Symulacje zmiany energii wiązania A - dla cząstek AmB prostopadłych do powierzchni błony, B – dla cząstek AmD leżących na powierzchni błony

Takie właśnie ekstrema występują w pomiarach EPR i w przypadku A otrzymujemy dobrą zgodność położenia ekstremum także w sensie ilościowym. W przypadku cząstki leżącej na powierzchni błony pomiary EPR wskazują na nieco wyższe wartości koncentracji, przy której występuje maksymalne usztywnienie błony, przekraczające 2%. Te różnice mogą wynikać z przyjętego w modelu liniowego rozkładu ładunku wzdłuż cząstki AmB, który jest istotniejszy w przypadku cząstki leżącej na powierzchni. Przedstawione tu rezultaty zostały opublikowane w pracy [3].

#### Literatura

- [1] Man D., Słota R., Broda M.A., Mele G., Li J., J. Biol. Inor. Chem, 2011,16(1)., 173-181.
- [2] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. Teller E., J Chem Phys, 1953, 21, 1087–1092.
- [3] Man D., Olchawa R., J. Liposome Res., 2013, 23, 327–335.

Komunikat  
**ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE JONÓW METALI CIĘŻKICH  
 Z SEMICHINONAMI**

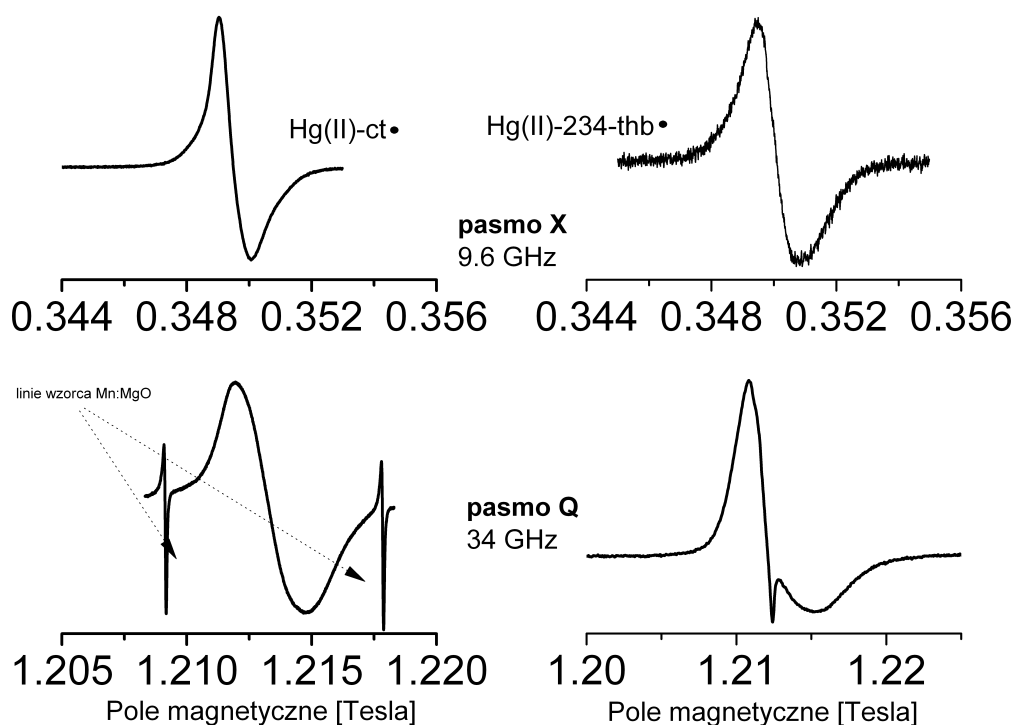
**Maria Jerzykiewicz, Maciej Witwicki**

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski  
 e-mail: maria.jerzykiewicz@chem.uni.wroc.pl

Przeprowadzono systematyczne badania oddziaływań jonów metali ciężkich z rodnikami semichinowymi zawartymi w naturalnych materiałach organicznych, między innymi w substancjach huminowych. Reakcje tych jonów z kwasami huminowymi i fulwowymi różnego pochodzenia oraz kwasem taninowym prowadziły do powstawania nowych rodników [1]. Wyznaczony z widm EPR parametr *g* nowopowstałego rodnika jest bardzo obniżony i sięga wartości niższych niż dla swobodnego elektronu.

Stężenie nowopowstałych rodników wzrasta ze wzrostem stężenia wbudowanego jonu metalu, natomiast stężenie pierwotnego rodnika semichinonowego pozostaje bez zmian [2].

W celu określenia struktury i mechanizmu tworzenia się rodników wskutek oddziaływania jonów metali ciężkich z układami chinon/hydrochinon przebadano układy modelowe. Właściwymi modelami semichinonów naturalnych naśladującymi jednostki strukturalne obecne w kwasach huminowych i fulwowych okazały się rodniki powstające przez utlenianie kwasów di- i trihydroksykarboksylowych oraz di- i trihydroksybenzenów. Zbadano kwasy hydroksybenzoesowe i hydroksobeznony o różnych ilościach i pozycjach grup OH.



Rys.1. Widma EPR kompleksu rodnika otrzymanego dla jonów Hg(II) z katecholu - Hg(II)-ct• oraz kwasu 234 trihydroksybenzoesowego Hg(II)-234-thb•

Powstawanie nowych rodników pod wpływem oddziaływania z Pb(II) z powyższymi związkami modelowymi było obserwowane tylko dla układów posiadających grupę karboksylową oraz co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Dodatkowo wzajemne położenie grup OH okazało się być szczególnie ważne, bowiem tylko grupy w położeniu *orto* umożliwiały utworzenie się rodników.

W przeciwieństwie do oddziaływania z jonami Pb(II), jony Hg(II) powodowały powstanie kompleksów rodników o charakterystycznie obniżonym parametrze  $g$  niezależnie od posiadania przez modelowe związki grupy karboksylowej, tak więc trwałe rodniki o niskim parametrze  $g$  powstawały również dla katecholu czy pirogalolu. Podobnie jak dla jonów ołowiu(II), jony rtęci(II) selektywnie tworzyły rodniki z kwasami posiadającymi grupy hydroksylowe w pozycji *orto*.

Otrzymane widma EPR w paśmie X (9.3 GHz) miały niesymetryczny kształt i sugerowały strukturę anizotropową lub/i powstanie więcej niż jednego rodnika. Widma w paśmie Q (35 GHz) [3] ujawniły anizotropowy charakter widma i umożliwiły odczytanie parametrów  $g$  – rysunek 1.

Generowanie rodników pod wpływem rtęci(II) było procesem bardziej efektywnym niż to było obserwowane dla Pb(II). W przypadku ligandu rodnikowego, pochodzącego z kwasu galusowego stężenie rodników uzyskanych w wyniku stosowania jonów Pb(II) wynosiło  $1,9 \cdot 10^{17}$  spinów na gram, a w przypadku jonów Hg(II) aż  $9,8 \cdot 10^{17}$  spinów na gram badanego kompleksu – tabela 1.

**Tabela 1.** Główne składowe macierzy  $g$ , otrzymane przez symulację widm EPR w paśmie Q (34 GHz), stężenia spinów zostały wyliczone na podstawie widma w paśmie X. Jako wzorzec stężenia spinów zastosowano kwas huminowy z leonardytu (zakupiony w International Humic Substances Society) oraz pastylkę alaniny firmy Bruker. Tabela przedstawia kompleksy Hg(II) z rodnikami otrzymanymi z: ta - kwasu taninowego, ga - galusowego, ella – elagowego, pyro – pirogalolu, ct - katecholu

|              | $g_x$  | $g_y$  | $g_z$  | $g_{iso}$ | Stężenie spinów.<br>$\times 10^{17}$ (spinów/g) |
|--------------|--------|--------|--------|-----------|---|
| Hg(II)-ta•   | 2.0037 | 2.0020 | 1.9987 | 2.0015    | 5.2   |
| Hg(II)-ga•   | 2.0050 | 2.0028 | 1.9978 | 2.0019    | 9.8   |
| Hg(II)-ella• | 2.0038 | 2.0023 | 1.9987 | 2.0015    | 12.0  |
| Hg(II)-pyro• | 2.0040 | 2.0015 | 1.9990 | 2.0015    | 5.0   |
| Hg(II)-ct•   | 2.0038 | 2.0024 | 1.9985 | 2.0016    | 22.2  |

Proponowane schematy powstawania rodników o obniżonej wartości parametru  $g$  dla Hg(II) i Pb(II) różnią się. Dla jonów ołowiu mechanizm reakcji powstawania rodnika o parametrze  $g$  niższym od elektronowego jest oparty na dwóch etapach. Pierwszym jest powstanie diamagnetycznego kompleksu w którym jon Pb(II) jest skoordynowany przez grupę karboksylową a następnie utworzenie paramagnetycznego kompleksu przez utlenienie jednej z grup hydroksylowych tlenem z powietrza. Taka dwuetapowa koordynacja jest korzystniejsza energetycznie, utlenienie skomplexowanego hydrochinonu jest łatwiejsze.

W przypadku jonów Hg(II) reakcja utleniania polifenolu pod zachodzi prawdopodobnie głównie pod wpływem jonów metalu a nie tlenu atmosferycznego, utlenianie może więc wyprzedzać proces kompleksowania. Nie jest wykluczone jest również że iż oba te procesy zachodzą równocześnie.

#### Podziękowania

Praca finansowana przez NCN 2011/03/B/ST5/01742

#### Literatura

- [1] M. Jerzykiewicz, Chemosphere, 2013, 92, 445–450
- [2] M. Jerzykiewicz, Geoderma, 2004, 122, 305–309
- [3] M. Witwicki, M. Jerzykiewicz, A. Ożarowski w przygotowaniu



Komunikat  
**THE CHARACTERIZATION OF FACTORS INFLUENCING  
THE FORMATION OF THE  $g=2$  SIGNAL IN EPR SPECTRA  
OF ANIMAL BLOOD**

**Antonina Chmura-Skirińska<sup>1</sup>, Bartosz Proniewski<sup>1</sup>, Andrzej Fedorowicz<sup>1</sup>, Ryszard J. Gurbiel<sup>1,2</sup>, Wojciech Froncisz<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Jagiellonian Center for Experimental Therapeutics, Jagiellonian University, Kraków, Poland

<sup>2</sup> Department of Molecular Biophysics, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Kraków, Poland

e-mail: antonina.chmura@jcet.eu

**Abstract:**

Hemoglobin can be regarded as a natural spin trap which allows NO (nitric oxide) measurement with high selectivity using EPR spectroscopy. We have shown that hemoglobin is very sensitive to the presence of NO as well as reactive oxygen species (ROS), therefore from the EPR spectra of blood it is possible to monitor both nitric oxide and reactive oxygen species.

EPR spectra of blood show additional signal at  $g=2$  which partly overlays the nitrosylhemoglobin signal. It was shown, that the intensity of the  $g=2$  signal strongly depends on the details of the sample preparation. Among many factors are: the method of anesthesia, the parameters of sample centrifugation and – obviously – the concentration of oxygen and other ROS. The relative amplitude of the  $g=2$  and HbNO signals defines the parameter which can be used to describe the functional condition of endothelium in various animal models. The aim of our study was to investigate the possibility of analyzing both nitric oxide and reactive oxygen species formation from blood using a single sample.

Using parameters of an isolated " $g=2$ " signal it is possible to algebraically restore the spectrum of nitrosylhemoglobin. This enables correct determination of NO level in samples showing a significant distortion of the EPR signal caused by overlapping HbNO and  $O_2$ /ROS signals. This method can prove to be extremely useful in blood sample analysis using EPR spectroscopy.

**Acknowledgments:**

This study was supported by European Union from the resources of the European Regional Development Fund under the Innovative Economy Programme (grant coordinated by JCET-UJ, No POIG.01.01.02-00-069/09)



## **SESJA POSTEROWA**



---

Poster-1  
**EFFECT OF MICROWAVE POWER ON EPR SPECTRA OF DENTAL BIOMATERIALS**

**Jakub Adamczyk, Paweł Ramos, Barbara Pilawa**

Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland, School of Pharmacy and Laboratory Medicine, Medical University of Silesia in Katowice,

e-mail: jadamczyk@sum.edu.pl

**Abstract**

The exemplary synthetic and natural dental biomaterials applied in implantology were examined by the use of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Dental biomaterials with complex chemical structures reveal multi-component EPR spectra, which are the superposition of several component lines. The aim of this work was to determine the effect of microwave power on the shape of the spectra – the sum of different lines. The shape of the complex spectra changes with microwave power, and this effect is useful to characterize types of paramagnetic centers in dental samples.

The first-derivative spectra at room temperature were measured with an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland) and the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). Numerical acquisition of the spectra and their analysis were done by spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (USA). Microwave frequency was measured by MCM101 recorder of EPRAD Firm (Poznań, Poland). The biomaterials were placed in the thin walled glass tubes with the external diameter of 3 mm.

Double integration of experimental spectra was done to obtain free radical concentrations in the samples. Ultramarine and the ruby crystal were the references. g-Factors were calculated from the paramagnetic resonance condition. The total microwave power produced by klystron of the EPR spectrometer was 70 mW. The influence of microwave power on the shape and parameters of the EPR spectra was determined. Changes of linewidths, amplitudes, and integral intensities with increasing of microwave power in the range from 2.2 mW to 70 mW were drawn.

The EPR spectra of the exemplary dental biomaterial for the measurements with different attenuations are presented in Figure 1.

EPR spectra of all the tested biomaterials strongly changed with increasing of microwave power. The changes depend on composition of the samples. Complex character of free radical systems in the tested biomaterials was confirmed.

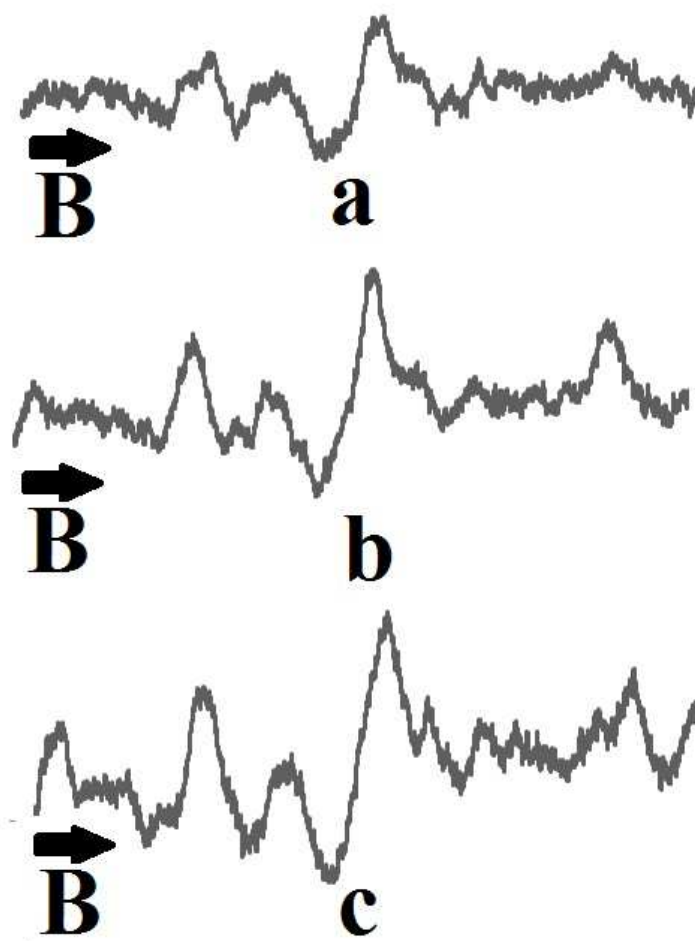


Figure 1. EPR spectra of the exemplary natural dental biomaterial recorded with attenuations (a) 10 dB, (b) 6 dB, and (c) 2 dB. B – magnetic induction.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-1-005/K/4/0

## Poster-2

**FREE RADICALS IN UV IRRADIATED NATURAL DENTAL BIOMATERIALS****Jakub Adamczyk, Paweł Ramos, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy and Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: jadamczyk@sum.edu.pl

Electron paramagnetic resonance spectroscopy was used to examine influence of UV irradiation on free radicals in natural dental biomaterials. The changes in free radical concentrations and their properties after exposition the tested samples to ultraviolet were determined. The practical application of this study is to optimize storage conditions of the analysed biomaterials.

Natural dental biomaterials were exposed to UVA. Different times of irradiation were used. The samples were irradiated during times in the range from 10 minutes to 60 minutes. The UV irradiation was done by the use of Medison 250 lamp with 4 radiators with power of 20 W. The UVA wavelengths ( $\lambda$ ) were in the range of 315-400 nm. The irradiation was performed with the lamp – sample distance of 30 cm.

The first-derivative EPR spectra for the original and UV irradiated biomaterials were compared. The studies were performed for the samples placed in the thin walled glass tubes with the external diameter of 3 mm at room temperature. The measurements were done by an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland). The Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland) was the numerical acquisition system. Spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (USA) were used during the measurements and spectral analysis. Microwave frequency was measured by MCM101 recorder of EPRAD Firm (Poznań, Poland).

Free radical concentrations in the samples were determined by the use of ultramarine as the stabile reference. g-Factor characterized localization of unpaired electrons in the dental samples was calculated from the paramagnetic resonance condition as:  $g = h\nu/\mu_B B_r$ , where:  $h$  – Planck constant,  $\nu$  – microwave frequency,  $\mu_B$  – Bohr magneton,  $B_r$  – induction of resonance magnetic field.

The changes in free radical system of the tested natural dental biomaterials caused by UV irradiated were confirmed. These effects strongly depend on composition of the samples.

**Acknowledgments**

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-1-005/K/4/0

Poster-3

**APPLICATION OF EPR SPECTROSCOPY TO EXAMINE PARAMAGNETIC CENTERS IN NATURAL DENTAL BIOMATERIALS****Jakub Adamczyk, Paweł Ramos, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy and Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: jadamczyk@sum.edu.pl

Electron paramagnetic resonance spectroscopy is useful method in medicine [1-4], pharmacy [5-8], and biotechnology [9-10]. EPR analysis is applied to characterize free radicals in major tumor cells and cells treated with antitumor drugs [1-2]. There is known EPR studies of melanin polymers and their complexes with metal ions and drugs [3-4]. EPR is applied to study the sterilized drugs [5-8]. Free radicals in biomaterials, for example in biopolymers from *Sepia officinalis* were tested by EPR method [10].

In this work different types of dental biomaterials used in implantology were studied. The tested biomaterials are important for bone regeneration [11-12]. Paramagnetic properties of these samples were not analysed so far. The aim of our work was to determine type of paramagnetic centers existing in the natural dental materials, their properties and concentrations in the samples. The knowledge about paramagnetic centers in dental biomaterials is important from the point of view of their interactions with tissues during the therapy.

EPR measurements were done by the use of an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer with magnetic modulation of 100 kHz, produced by Radiopan Firm (Poznań, Poland). The numerical acquisition of the spectra was performed by the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). Microwave frequency was measured by MCM101 recorder of EPRAD Firm (Poznań, Poland). The low microwave powers were used to avoid signal saturation. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (USA) were used. The following parameters were analysed: g-factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ). Free radical concentration (N) in the materials was determined. Ultramarine was the reference.

Paramagnetic centers exist in all the tested natural dental biomaterials. EPR spectra were observed for all the samples. The exemplary EPR spectra are presented in Figure 1.

The EPR spectra of the dental biomaterials mainly revealed the complex character, so several types of free radicals exist in the tested samples. The major free radicals interactions with tissues are expected. The differences in free radicals concentrations in the biomaterials and their consequences in implantology was discussed.



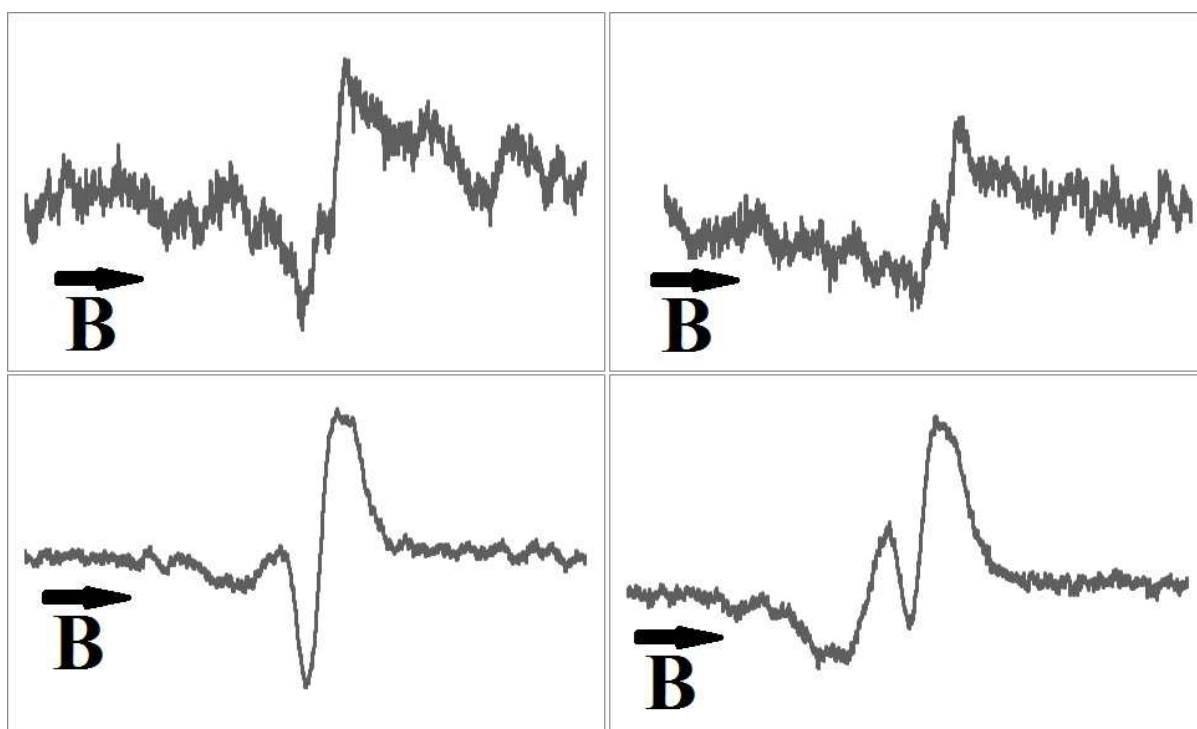


Figure 1. The exemplary EPR spectra of the tested natural dental biomaterials. The spectra were measured with attenuation of 10 dB. Total microwave power produced by klystron was 70 mW. B – magnetic induction.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number KNW-1-005/K/4/0.

#### References

- [1] Chodurek E., Zdybel M., Pilawa B. JAB, Vol. 11, no. 3, pp. 173-185.
- [2] Chodurek E., Zdybel M., Pilawa B., Dzierżewicz Z. APP-D Res.2012; Vol.69, No.6, p.1334-1341.
- [3] Beberok A., Zdybel M., Pilawa B., Buszman, E., Wrześniok D., Chem.Phys.Lett.2014; Vol.592, No.1, p.41-46
- [4] Zdybel M., Pilawa B., Buszman E., Wrześniok D., Krzyminiewski R., Kruczyński Z. Nukleonika 2013; Vol.58, No.3, p.407-411
- [5] Ramos P., Pilawa B., Stroka E. Nukleonika2013; Vol.58, No.3, p.413-418
- [6] Ramos P., Pilawa B., Krztoń A., Pharmaceut.Anal.Acta2012; Vol.3, No.9, p.1-13
- [7] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., Acta Physica Pol. A2012; Vol.121, No.2, p.514-517
- [8] Ramos P., Pilawa P., Ambrozik M., Curr.Top.Biophys.2010; Vol.33, Suppl.B, p.48-49
- [9] Ramos P., Pilawa B., Wilczyński S., Czyż K., Adamczyk J., Inż.Biomater. / Eng.Biomater. 2009; R.12, nr 87, s.7-12
- [10] Chodurek E., Czyżyk D., Pilawa B., Wilczyński S. Inż.Biomater. / Eng.Biomater. 2009; R.12, nr 86, s.28-32

Poster-4

**SINGLE CRYSTAL EPR SPECTROSCOPY OF NOVEL MONO- AND MULTINUCLEAR Cu(II) COORDINATION POLYMERS****Hassan Hosseini-Monfared<sup>1</sup>, Rahman Bikas<sup>1</sup>, Pavlo Aleshkevych<sup>2</sup>, Ritta Szymczak<sup>2</sup>, Anita M. Owczarzak<sup>3</sup>, Maciej Kubicki<sup>3</sup>, Milosz Siczek<sup>4</sup>, Tadeusz Lis<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Zanjan, 45195-313 Zanjan, Iran<sup>2</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, PL-02-668 Warsaw, Poland<sup>3</sup>Department of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland<sup>4</sup>Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, Wroclaw 50-383, Poland

e-mail: pavloa@ifpan.edu.pl

The construction of multinuclear transition metal complexes (MTMCs) remains a popular research area in the field of coordination and material chemistry. This is mainly due to the peculiar structure diversity of MTMCs and their potential application as functional materials in the fields such as catalysis, photochemistry, ion exchange, sensor technology and magnetic materials. In recent years polymetallic [2x2], [3x3] and [n x n] molecular grid systems containing conformationally rigid, tetranuclear macrocyclic ring systems with approximately 90° bond angles about each metallic corner have attracted the eyes of various research groups. Some of these clusters show strong magnetic interactions and single molecule magnet (SMM) behavior. In this context, copper(II) complexes are of particular interest because of the flexible coordination sphere of Cu(II) ion and versatile applications of its complexes in various fields such as magnetism, biology, medicine.

It is of importance to understand the nature of magnetism in the novel MTMCs clusters with symmetric ligands. The exchange clusters of magnetic ions in the MTMCs are the simplest ferromagnet or antiferromagnet where the exchange interaction between a small numbers of magnetic ions has to be taken into account. On the other hand, their magnetic properties depend strongly on the symmetry, electronic nature of the magnetic ions and structure of the nearest neighboring ligands. These factors strongly affect the EPR spectrum. The EPR technique is known to be a pivotal tool in the study of exchange clusters ensuring its effectiveness because of the high sensitivity, selectivity and big analytical background accumulated over many decades of using EPR.

The single crystals EPR studies of three novel Cu(II) coordination polymers (monomer, dimer and tetramer) are reported. The presented polymer complexes were characterized by elemental analyses and spectroscopic methods. The structures were unequivocally confirmed by X-ray diffraction, and further studied by means of EPR and magnetic susceptibility measurements.

**1. Monomer complex.**

The spectrum of two-dimensional coordination polymer  $[\text{Cu}_2(\text{L})_2(\text{NCS})_2]_n$  consists of one resonance line which is completely isotropic at room temperature. The intensity of the line is proportional to the inverse of temperature, down to the lowest temperature, available in the experiment (3.7 K). At low temperature the resonance line becomes slightly anisotropic pointing on the presence of Jan-Teller effect typical for  $\text{Cu}^{2+}$  ions in octahedral environments. This  $\text{Cu}^{2+}$  site is characterizing by isotropic g-factor equals 2.066 at room temperature while at  $T = 7$  K the g-factor varies in the range 2.060-2.062.

**2. Dimer complex (One-dimensional coordination polymer of Cu(II),  $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\mu_2-1,1\text{-OAc})_2(\mu_2-1,3\text{-OAc})_4]_n$ , where HL = (*E*)-*N'*-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene) isonicotinhydrazide, OAc = acetate anion).**

The spectrum consists of few resonance lines having different temperature behavior.

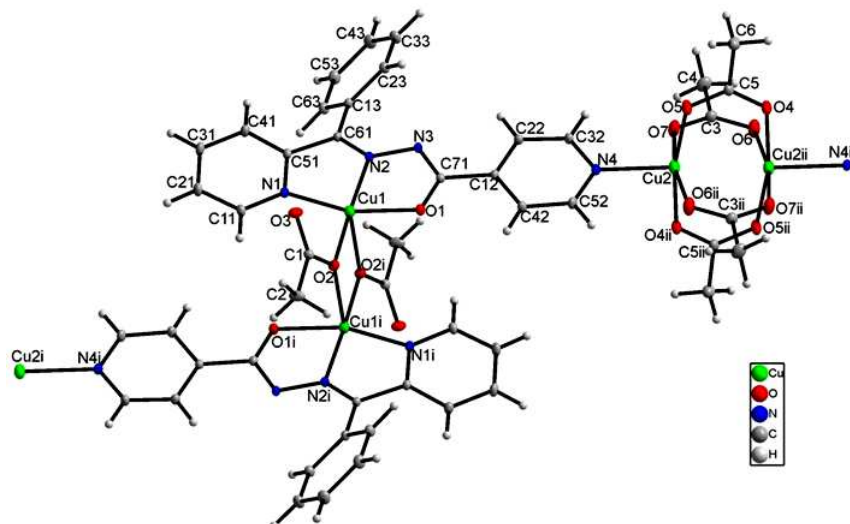


Fig. 1. Molecular structure of complex  $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-OAc})_4]_n$

The narrow asymmetric resonance line located around 3200 Oe decreases its intensity upon heating. Other resonance lines located at  $H = 2600$  Oe and  $\sim 3600$  Oe increases its intensities with temperature. The opposite temperature dependence points on the presence of various magnetic interactions between Cu atoms. The obtained experimental data were interpreted in terms of the model, that takes into account the presence of two different types of exchange coupled Cu-Cu pairs (dimers). This model is supported by crystallographic data. The first type of Cu-Cu pair with copper separation  $d = 3.213 \text{ \AA}$  is coupled ferromagnetically (FM). The energy spectrum of FM coupled pair consists of singlet and triplet spin states where the triplet state is the ground state. The second type of Cu-Cu pair with  $d = 2.627 \text{ \AA}$  is coupled antiferromagnetically (AFM). The energy levels of AFM coupled pair are reversed to the FM one and the nonmagnetic singlet becomes the ground state. The zero-field separation singlet-triplet is proportional to the isotropic part of bilinear exchange interactions  $-J$ .

At low temperature the EPR spectrum is dominated by intense signal from the FM coupled pair, whereas triplet levels of AFM pairs are depopulated. Upon heating the signal of FM pairs decreases with a faster rate than  $1/T$  as it is for paramagnetic isolated Cu ions, while triplet of AFM pair becomes populated giving rise to new resonance lines. The exchange coupling constants for both dimers were estimated from the temperature dependence of magnetic susceptibility  $\chi(T)$ .

3. Tetramer complex (tetranuclear  $[2 \times 2]$  cluster of Cu(II) with symmetric carbohydrazone based ligand,  $[\text{Cu}_4\text{L}_4] \cdot 4\text{NO}_3 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ , {where HL donates bis-[(*E*)-*N'*-(1-(pyridin-2-yl) ethylidene)] carbohydrazone}).

At low temperatures (Fig. 3) the spectrum consists of group of four intense equidistant lines associated with single ion Cu(II). The intensity of these lines decreases monotonically upon increasing temperature until complete diminishing at around 100 K. In the region of about 40-50 K a new resonance lines become visible. These lines are labeled as (1)-(4) in Fig. 3 and their intensities shows non-monotonic behavior vs. temperature. It indicates that these lines belong to the exchange coupled complex while four lines in low temperature region are due to isolated Cu(II) ions with clearly seen hyperfine structure.

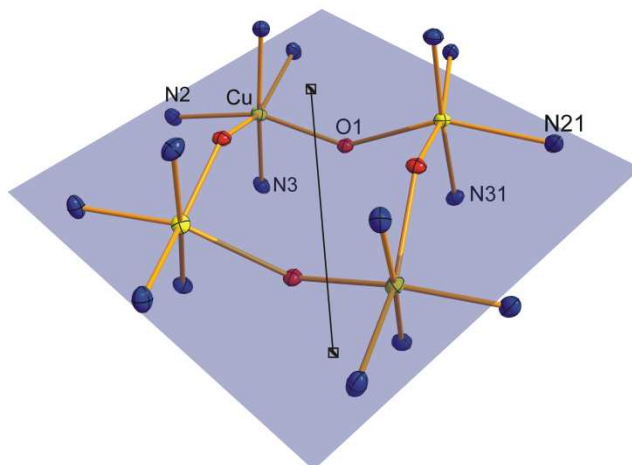


Fig. 2. coordination environment around metal cores showing that two copper atoms are above and two are below plane perpendicular to fourfold inversion axis.

The temperature dependencies of the integral intensity of all resonance lines are shown on Fig. 4. The open square symbol shows the total intensity of four lines of single Cu(II) ions that follows the Curie-like temperature dependence. On the other hand, the lines 1-4 change nonmonotonically with temperature. Line 1 reaches maximum intensity at  $\sim 115$  K, lines 2 and 3 reach maximum at  $\sim 125$  K while line 3 – at  $\sim 200$  K. The solid circles represent the total intensity of all resonance lines. The presence of maximum on temperature dependence of intensity points that corresponding resonance transition occurs between energy levels far above non-magnetic ground state thus is thermally activated. Based on crystallographic data and stoichiometry in single crystals of tetramer complex, it is anticipated that the observed resonance lines 1-4 originates from noninteracting (paramagnetic) centers of antiferromagnetically coupled Cu–Cu–Cu–Cu tetramers. According to structure, the four Cu(II) atoms form almost square with Cu···Cu distance equals  $4.070(1)$  Å.

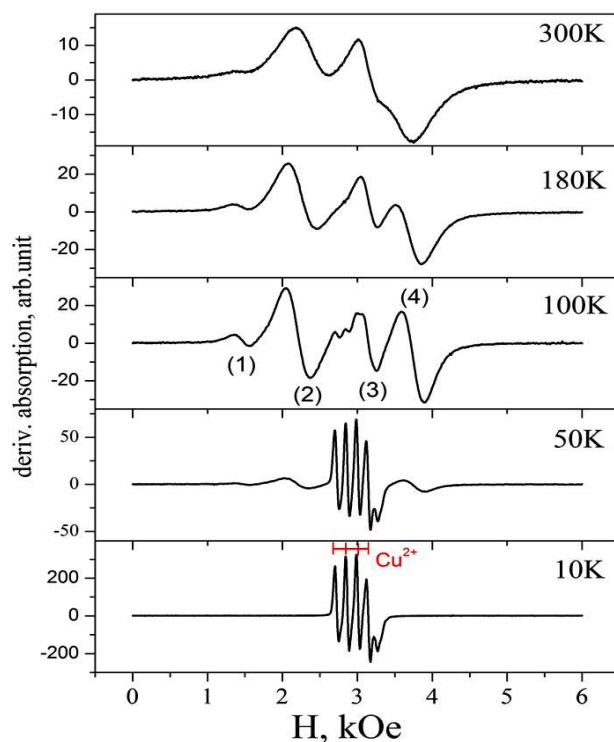


Fig. 3. Examples of EPR spectra of single crystals of tetramer. The labels (1), (2), (3), (4) mark resonance transitions of  $\text{Cu}_4$  tetramer. The group of 4 lines at 10 K shows the hyperfine structure of single  $3d^9$  Cu(II) ions

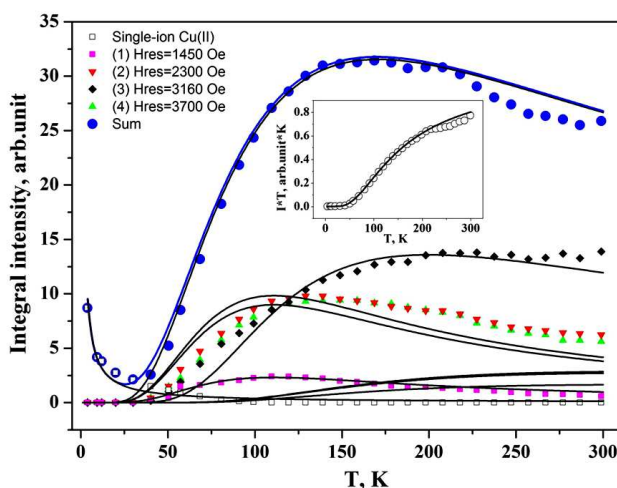


Fig. 4. The temperature dependencies of the integral intensity of all resolved resonance lines. The open square symbol represents the total intensity of four lines of single Cu(II) atoms. The solid circles represent the total intensity of all resonance lines. The solid lines show numerically calculated lines intensities vs. T for transitions within different multiplets of tetramer spectrum for  $J = 215$  K ( $149$  cm $^{-1}$ ). The blue solid line shows the sum of calculated resonance intensity of both tetramer and single Cu(II) ions. The inset show product  $T \times \text{Intensity}$  vs  $T$  and its best fit.

These data allow to assume that in the first approach and to avoid over parameterization each of the nearest Cu–Cu pair was characterized by the same exchange coupling and the following spin-Hamiltonian was used to explain the EPR results:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^4 \mu_B \tilde{H} \tilde{g}_i \hat{S}_i + \hat{S}_1 \tilde{J} \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \tilde{J} \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \tilde{J} \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \tilde{J} \hat{S}_4$$

where  $\tilde{g}_i$  – the g-tensor determined earlier for single Cu(II) ion,  $\tilde{J}$  – the second rank dyadic tensor containing all the relevant exchange parameters involves into the bilinear exchange. The magnetic coupling between copper ions is mediated via ligands bridges. It follows from the structure that there is no ligands connecting atoms through diagonal, therefore no cross-coupling is assumed. The most meaningful influence on magnetic properties of tetramer comes from diagonal elements of tensor  $\tilde{J}$  which are strictly related to the isotropic part of exchange interaction  $J = \frac{1}{3} \text{Tr}\{\tilde{J}\}$ . In case of tetramer the isotropic exchange  $J$  splits 16-fold degenerated level into four multiplets. For antiferromagnetic interaction ( $J > 0$ ) the ground state is singlet. The first excited multiplet is triplet that could be described by effective spin  $S^* = 1$ . The separation between multiplets is proportional to isotropic exchange  $J$ . The slight deviation from square to the distorted Cu $_4$  cluster does not change multiplets splitting qualitatively but may lift degeneration of multiplets and could give rise to the off-diagonal elements of tensor  $\tilde{J}$ . The  $J$  can be found by analyzing the temperature dependence of the integral intensity of resonance lines. The presence of fine structure with effective spin  $S^* = 1$  was explained by small off-diagonal elements of  $\tilde{J}$  related to anisotropic exchange. Due to high  $S_4$  symmetry of Cu $_4$  cluster, we assume that antisymmetric part of anisotropic exchange is zero ( $J_{ij} - J_{ji} = 0$ ), and in the first approach every off-diagonal elements of elements of  $\tilde{J}$  can be reduced to the single parameter  $J_{ij(i < j)} = \text{const}$ . The best agreement with experimental positions of resonance lines was achieved for  $J_{ij(i < j)} = 0.06 \pm 0.01$  K ( $0.04$  cm $^{-1}$ ).

The temperature dependences of resonance transitions intensity from different multiples of tetramer as well as isolated Cu(II) were calculated and shown as solid lines in Fig. 4. The overall intensity was a weighted sum the resonance lines of tetramer and isolated Cu(II):  $I_{\text{sum}} = (1 - \rho) I_{\text{tetramer}} + \rho I_{\text{Cu(II)}}$ . A good agreement between experimental and calculated dependencies occurs for  $J = (215 \pm 15)$  K ( $149 \pm 12$  cm $^{-1}$ ) and the fraction of isolated Cu(II) is  $\rho \approx 2.5\%$ .

Poster-5  
**COPPER (II) IMIDAZOLATE FRAMEWORKS**

**Alina Zalewska<sup>1,2</sup>, Aldona Jankowska<sup>1</sup>, Małgorzata Szyld<sup>1</sup>, Stanisław Kowalak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

<sup>2</sup> Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

e-mail: ala\_zal@wp.pl

Metal-organic frameworks (MOFs) are the youngest class of the molecular sieves and they attract a great and always growing attention of both academic and industrial investigation. The basic building blocks of these materials are metal cations (or metal cation clusters) connected with organic bridging ligands by means of coordination bonds. The resulting three-dimensional crystalline structures indicate a high porosity with a well-defined, uniform pore sizes and apertures. A huge number of described novel structures can be obtained due to great variety of potential chemical compositions and different geometry of resulted porous structures. It provides a possibility to prepare "tailor-made" materials suitable for chosen application. There are a great number of potential practical applications of these materials, although their enormously high surface area and uniform pore system makes them particularly promising for gas storage and separation of mixtures.

They are prepared by the self-organization of an initial mixture containing respective reagents and solvents. The hydrothermal and solvothermal crystallizations are most often used, but it is also possible to prepare some of them by simple grinding of solid precursors without any solvent. The preparation conditions (temperature, time, pH, etc.) are very crucial to obtain a desired structure.

One of the most interesting organic ligands used for MOF synthesis is imidazole. This five-membered heterocycle compound can be readily deprotonated to form an azolate anion which can strongly bond the transition metal cations. The resulted metal - azolate framework shows a very high thermal and chemical stability, which is important for their practical applications [1].

We obtained series of samples prepared from imidazole and various copper Cu(II) salts dissolved in water in alkaline medium [2]. The crystallization was conducted either at room or elevated temperatures for various period of time. All the resulting samples are crystalline but they show different structures as well as different coloration (pink, brown, blue, turquoise, gray, green, purple). The different crystalline structure and different coloration are attributed to different environment of copper ions – flattened tetrahedral and distorted square-planar geometry.

The aim of this study was structure characterization prepared samples by powder X-ray diffraction (XRD) and using spectroscopic methods (UV-Vis-NIR, FTIR and EPR). Because the diazolate ligands linking the metal ions are involved in a magnetic interaction between paramagnetic Cu centers [3], we hope the ESR measurement could reflect the differences in nature and structure of these complexes in particular samples. Figure 1 shows selected powder EPR spectra of the imidazolate-bridged Cu(II)-Cu(II) centers in prepared samples recorded at room temperature. There are recorded isotropic signals of about  $g = 2.087$  with the line width 32 mT and 51 mT respectively for brown and pink samples. The single line in the cases of light green ( $g = 2.052$ ) and blue ( $g = 1.956$ ) phases undergo broadening with the line width 124 mT and 147 mT respectively, and for turquoise phase almost disappears. The spectrum of purple flower-like crystal derived from separated one-spin copper ions and has a form that is characteristic for a powder crystalline sample containing a paramagnetic ion with an axially symmetric g factor with  $g_{\perp} = 2.052$  and  $g_{\parallel} = 2.234$ . The

hyperfine line is so broadened that the hyperfine structure due to dipolar interaction between ions becomes unobservable.

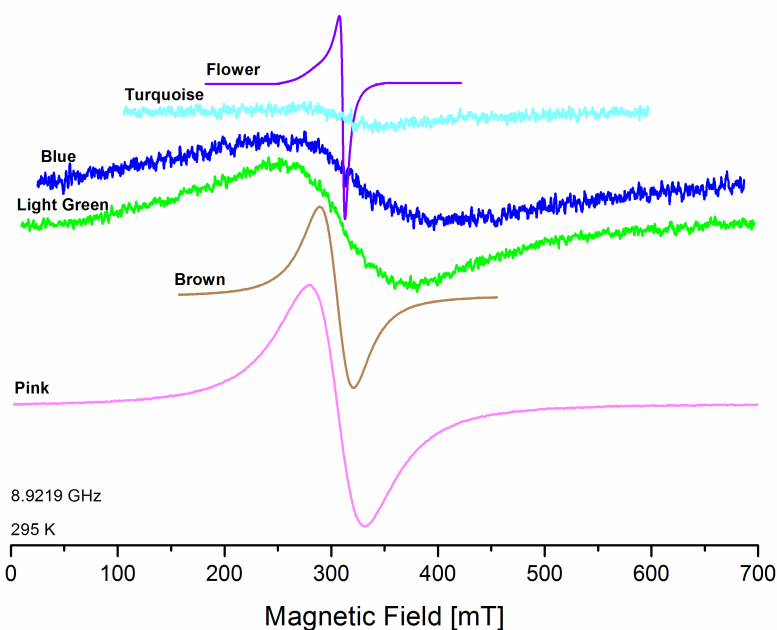


Fig.1. Experimental EPR spectra recorded at room temperature for prepared samples of copper (II) – imidazolate frameworks.

The presented preliminary results indicate that the same or similar mixtures of initial substrates (Cu and imidazole) afford the products of different structure and properties. The ESR spectra indicate various interaction between Cu cations and imidazole ligands in the samples under study.

#### Literature

- [1] Zhang, J-P., Zhang, Y-B., Lin, J-B., Chen, X-M., Chem. Rev., 2012, 112, 1001-1033.
- [2] Masciocchi, N., Bruni, S., Cariati, E., Cariati, F., Galli, S., Sironi, A., Inorg. Chem. 2001, 40, 5897-5905.
- [3] Rettig, S.J., Storr, A., Summers, D.A., Thompson, R.C., Trotter, J., Can. J. Chem., 1999, 77, 425-433.

Poster-6

**BADANIA EPR SYNTETYCZNYCH WĘGLANÓW WAPNIA  
ZNAKOWANYCH WĘGLEM <sup>13</sup>C****Jarosław Sadło<sup>1</sup>, Anna Bugaj<sup>1</sup>, Marcin Sterniczuk<sup>1</sup>, Grażyna Strzelczak<sup>1</sup>,  
Zbigniew Jaegermann<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa<sup>2</sup>Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

e-mail: a.bugaj@ichtj.waw.pl

Węglan wapnia CaCO<sub>3</sub> występuje w dwóch głównych odmianach polimorficznych jako kalcyt i aragonit. Kalcyt, krystalizujący w układzie trygonalnym, jest termodynamicznie stabilny w warunkach normalnych. Aragonit, o strukturze ortorombowej, jest mniej stabilny niż kalcyt. Aragonit jest głównym składnikiem muszli niektórych małży, pereł czy koralu, a także występuje w postaci depozytów skalnych. Pod wpływem promieniowania jonizującego w kalcycie i aragonicie powstają różne centra paramagnetyczne, których koncentracja może służyć jako miara dawki pochłoniętej. Obie formy węglanu wapnia wykorzystywane były do datowania skamielin.

W syntetycznych węglanach wapnia powstające centra paramagnetyczne zależne są od warunków syntezy. W prezentowanej pracy zbadano produkty radiolizy aragonitu i kalcytu, syntezowanego w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, oraz porównano je z wynikami dla kalcytu dostępnego komercyjnie (POCH, Specpure). Aragonit porównano z białym korałem.

Badane próbki napromieniowano w różnych temperaturach (77 K i 293 K) w źródle kobaltowym. Do pomiaru EPR użyto spektrometru Bruker ESP300, pomiar prowadzono w zakresie temperatur 100-300 K. Dodatkowo zastosowano syntetyczny kalcyt i aragonit znakowany węglem <sup>13</sup>C. Takie zestawienie próbek i warunków pomiarowych pozwoliło śledzić zarówno produkty trwałe radiolizy, jak i powstawanie i zmiany produktów nietrwałych. Użycie próbek znakowanych <sup>13</sup>C pozwoliło wśród centrów o różnym pochodzeniu wyodrębnić i zidentyfikować rodniki zlokalizowane na węglu.



## Poster-7

**SIZE AND MORPHOLOGY OF CALCITE PARTICLES:  
EPR OF DEFECTS GENERATED BY  $\gamma$  AND UV RADIATION**

**Zuzanna Kabacińska<sup>1</sup>, Ryszard Krzyminiewski<sup>1</sup>, Magdalena Wencka<sup>2</sup>,  
Bernadeta Dobosz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Medical Physics Division, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

<sup>2</sup>Department of Solid State Radiospectroscopy, Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

e-mail: zuziakab@amu.edu.pl

The aim of this work is to determine the type of paramagnetic centres that are generated by  $\gamma$  and UV radiation in calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and the structural differences of those centres depending on the size and morphology of the samples. The knowledge of the physical processes involved in generation and recombination of defects is essential for the understanding of such differences. The results may be of great significance considering the abundance of calcium carbonate in nature and its wide applications in many branches of industry e.g. as a filler in plastics, rubber and paper [1], importance in dating [2] and conservation of cultural heritage [3].

Four samples of ground calcium carbonate (GCC) and eight samples of precipitated calcium carbonate (PCC) were investigated using EPR and Scanning Electron Microscopy (SEM). SEM images reveal diverse morphology and size of calcite grains. The mean diameter of the GCC grains ranged from 2.1 to 25  $\mu\text{m}$ . Different samples of PCC contain grains from 15 nm to 10  $\mu\text{m}$  in diameter. While samples of GCC have a form of crushed and irregular calcite crystals, samples of PCC show a wide range of structures – from fine rhombohedral crystals to spherical and ‘cigar-like’ aggregates.

Analysis of EPR measurements shows that the UV light creates similar defects in calcite as the  $\gamma$  radiation. The effect of the UV light is the weakest (comparing to the  $\gamma$  rays) in the case of PCC samples of less regular morphology – spherical and ‘cigar-like’ aggregates. This group of PCC samples and the GCC are the only ones in which paramagnetic centres related with the surface of material are observed by EPR. Moreover, our results suggest that the presence, as well as stability of the iso- and anisotropic type of carbonate defects  $\text{CO}_2^-$  and  $\text{CO}_3^-$  may be related to both the size and morphology of calcite  $\text{CaCO}_3$  samples – e.g. PCC samples with spherical aggregates are characterised by presence of the isotropic-type  $\text{CO}_2^-$  defect. Those observations show that both the morphology of the crystals and their size have a significant influence on the presence of the particular types of defects with characteristic geometries generated by the  $\gamma$  and the UV radiation in the calcite.

### References

- [1] Katz, H.S., Milewski, J.V., Handbook of fillers for plastics. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- [2] Ikeya, M. New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy. World Scientific, Singapore, 1993.
- [3] Giorgi, R., Ambrosi, M., Toccafondi, N., Baglioni, P., Chem. Eur. J., 2010, 16, 9374-9382.

This work was supported by the Operational Program ‘Human Capital’ - PO KL 4.1.1, ‘Proinnowacyjne kształcenie, kompetentna kadra, absolwenci przyszłości’. The authors would like to express their gratitude to Omya and Solvay Chemicals companies for providing some of the samples and dr Barbara Peplińska for her assistance in SEM measurements.

Poster-8  
**EMR SPECTRA OF ZnO DOPED WITH HIGH CONCENTRACITION OF Co  
AND Cr**

**Bogumił Cieniek, Ireneusz Stefaniuk, Igor Virt**

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigionia 1 Street, 35-959 Rzeszow, Poland

e-mail: cieniek@if.univ.rzeszow.pl

The property of Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) has potential applications in the spin-dependent semiconductor electronics [1] due to the spin-spin exchange interaction between the localized magnetic moments and the band electrons [2]. We have studied magnetic properties of zinc-oxide composite doped with high concentrations (20%) of Co and Cr ions. Samples were obtained by the pulsed laser deposition (PLD) method. Two samples were annealed in 250 deg C. Electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were carried out and temperature dependence of the EPR spectra was obtained. Analysis of the temperature dependences of the integral intensity of EPR spectra was carried out using the Curie-Weiss law. Results of all samples were shown.

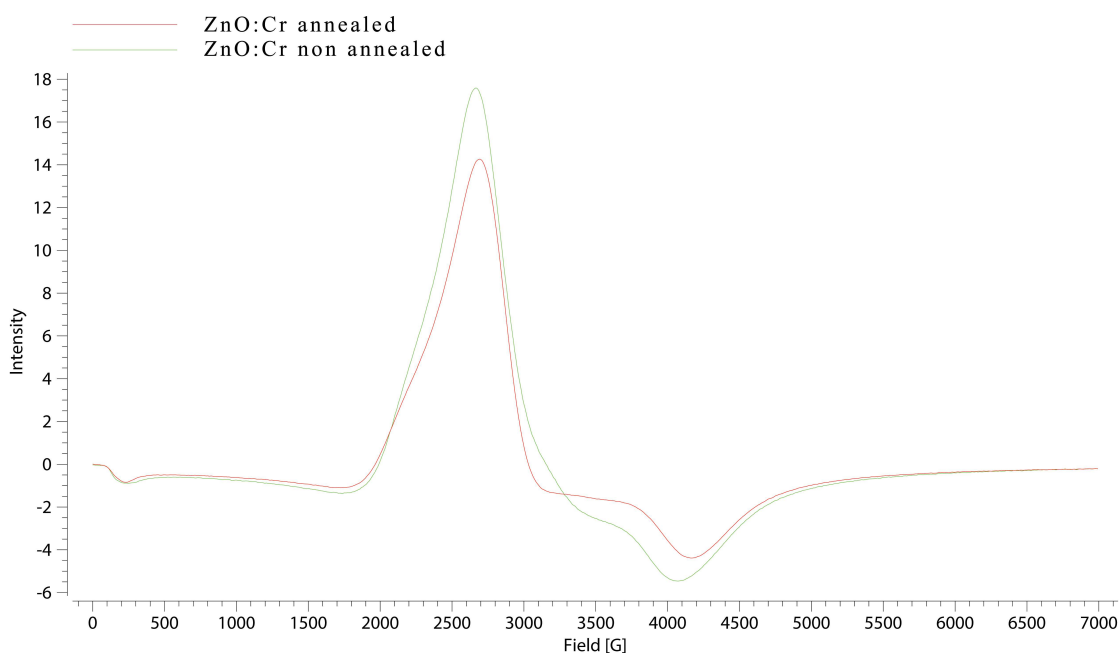


Fig 1. ZnO:Cr annealed (250 C) and non-annealed at temperature 95K

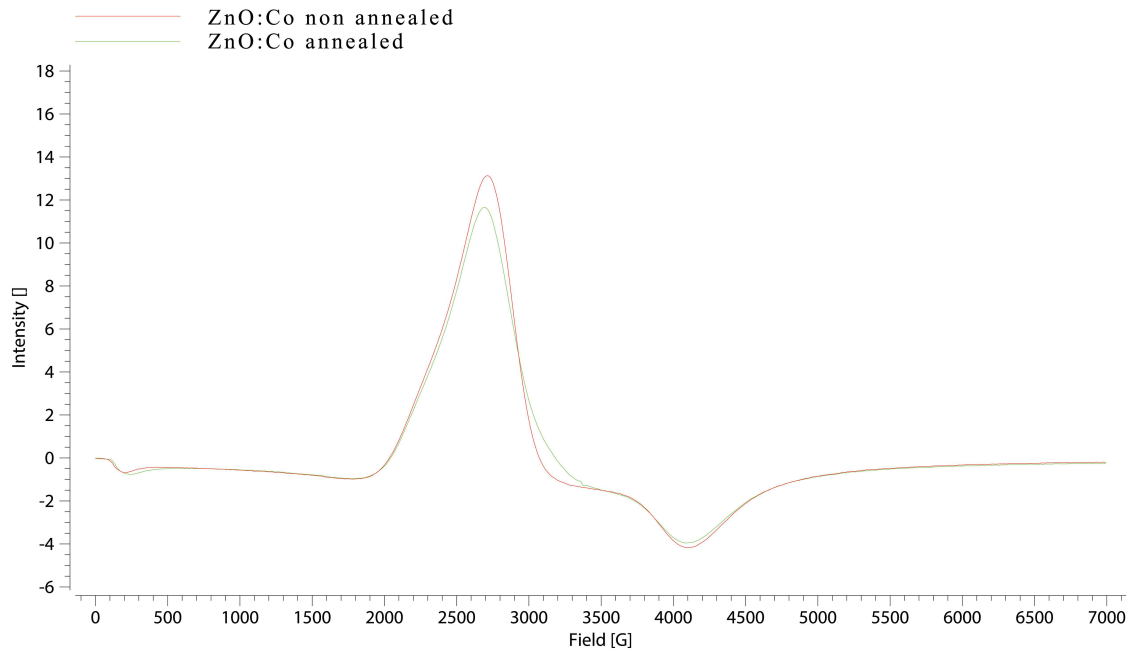


Fig 2. ZnO:Co annealed (250 C) and non-annealed at temperature 100K

We used the Curie-Weiss law to analyze the temperature dependences of the integral intensity, which is directly proportional to the magnetic susceptibility  $\chi$ . A linear increase of  $\chi^{-1}(T)$  at higher temperatures can be fitted to the Curie-Weiss law [3, 4].

$$(\chi(T) - \chi_0)^{-1} = (T - \theta_{cw}) / C \quad (1)$$

where C is the Curie constant,  $\theta_{cw}$  is the paramagnetic Curie temperature, and  $\chi_0$  is a temperature independent term to account for the diamagnetic host and any Pauli paramagnetism contribution.

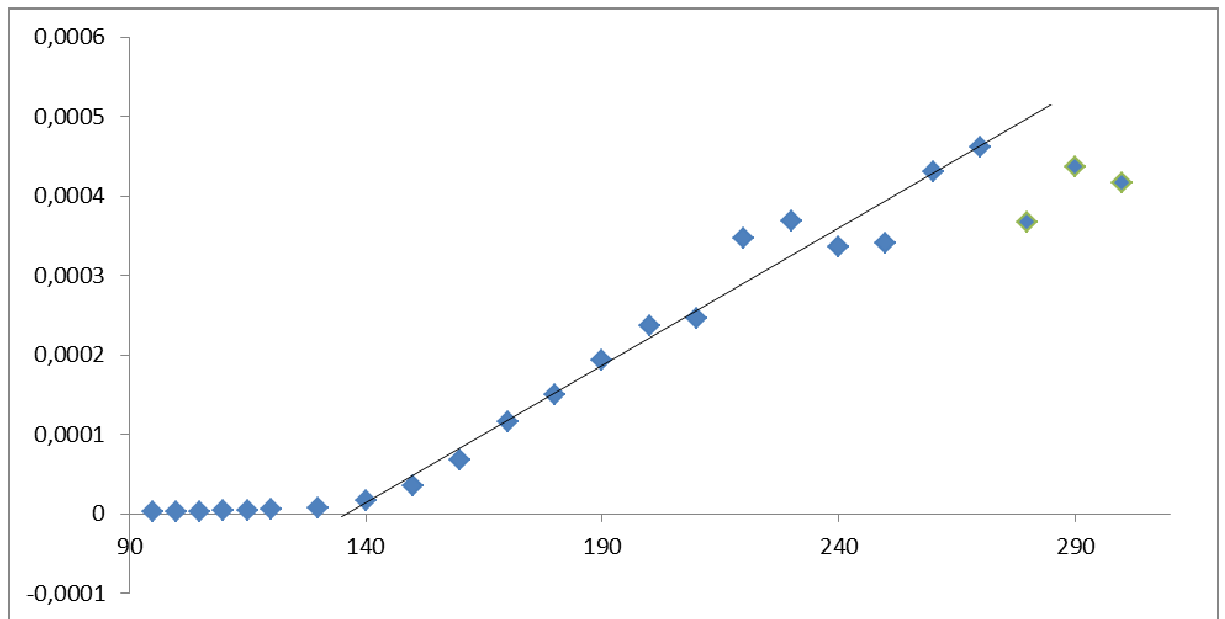
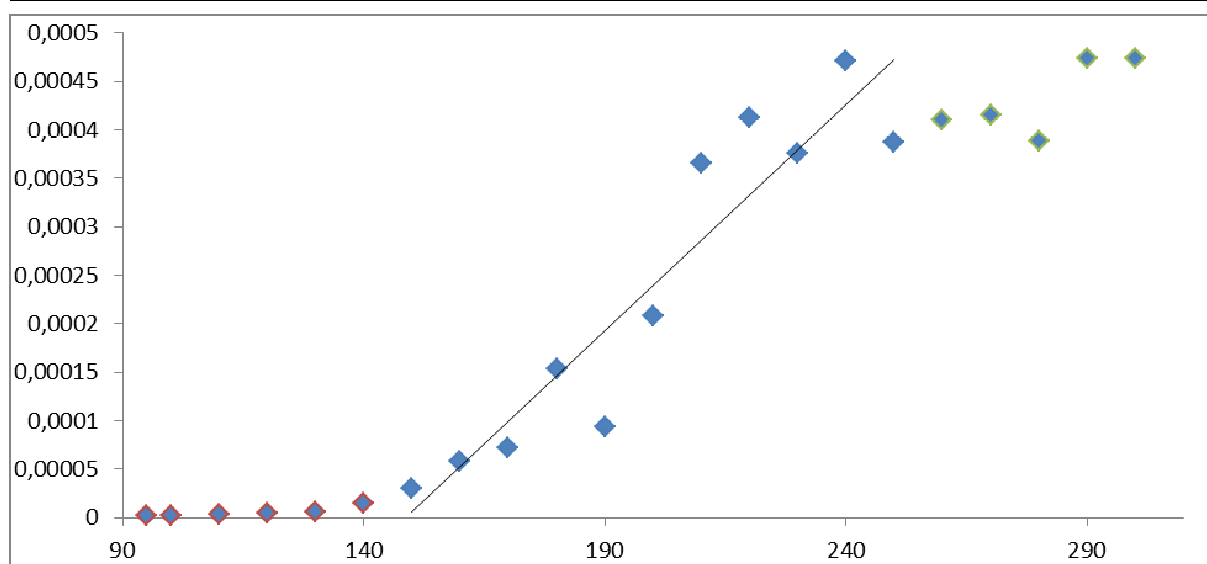
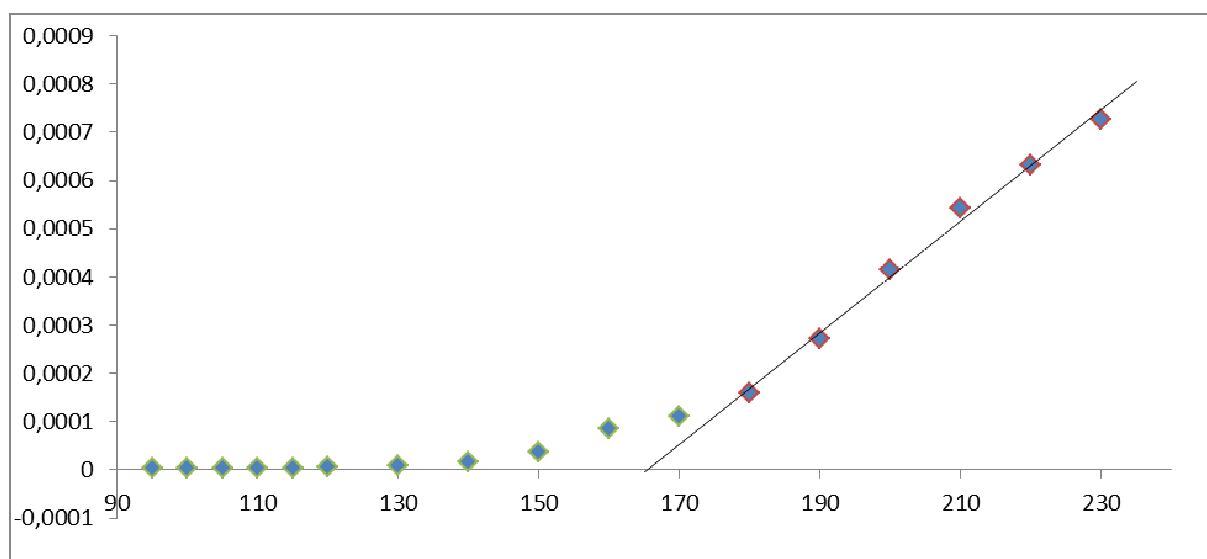


Fig 3. ZnO:Cr annealed, with Curie temperature  $\theta_{cw} = 166,6$  C

Fig 4. ZnO:Cr, with Curie temperature  $\theta_{CW} = 140$  CFig 5. ZnO:Co, with Curie temperature  $\theta_{CW} = 190$  C

In this study the magnetic properties of Cr and Co with a high concentration of 20% were analyzed. The line in a broad asymmetric Dyson shape was observed, consisting of two different lines staggered. We have determined from the EPR lines the parameters: the peak-to-peak line width ( $H_{pp}$ ), the intensity ( $I$ ) as well as the resonance field ( $H_r$ ). The results of temperature dependence of EPR spectra for the samples and linear extrapolations to the Curie-Weiss law indicate the ferromagnetic interaction between Co and Cr ions.

By analyzing the EPR linewidth behavior, similar as in previous paper [5] for low concentration of ions, we claim that a combined effect of the exchange and dipolar broadening plays an important role in the mechanism of linewidth formation in this material.

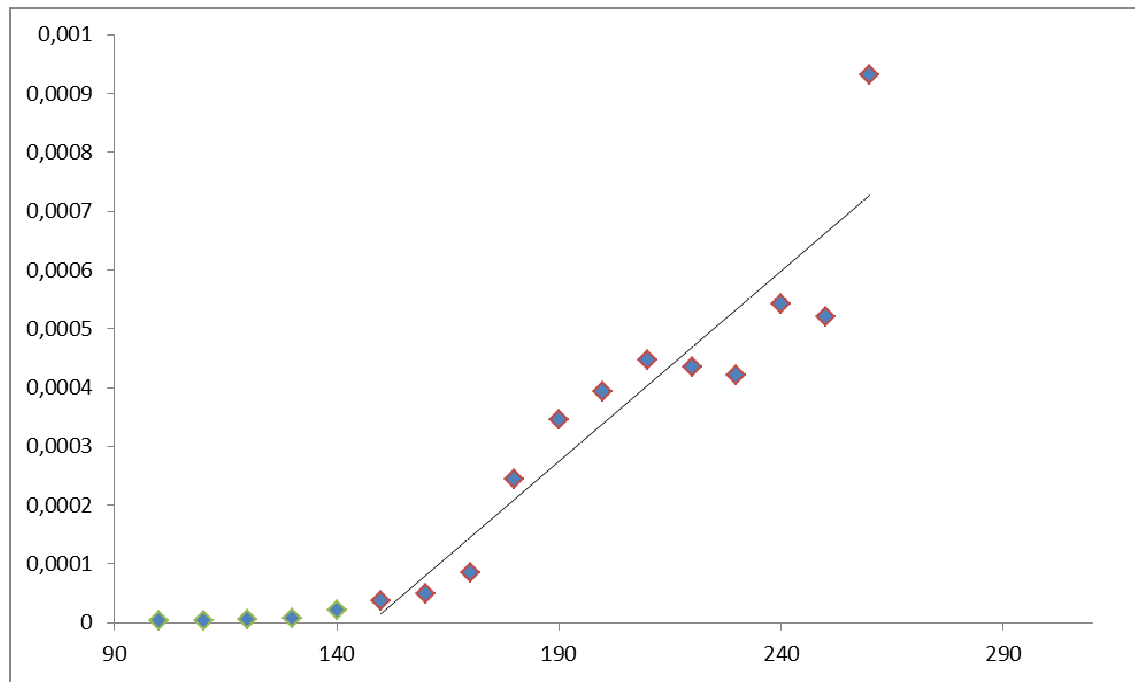


Fig 6. ZnO:Co annealed, with temperature Curie  $\theta_{CW} = 166,6$  C

### References

- [1] Awshalom D D., Loss D., Samarth N Eds. Semiconductors Spintronics and Quantum Computation (Springer), (2002)
- [2] Dobrowolski W., Kossut J., Story T II-VI and IV-VI Diluted Magnetic Semiconductors new bulk materials and low dimensional quantum structures (Handbook of Magnetic Materials vol. 15) ed. K.H.J. Bushow (Elsevier), (2003)
- [3] Dyck JS, Drašar Č, Lošťák P, Uher C (2005) Low-temperature ferromagnetic properties of the diluted magnetic semiconductor  $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ , Phys. Rev. B 71: 115214
- [4] Huber DL, Alejandro G, Caneiro A, Causa MT, Prado F, Tovar M, Oseroff SB (1999) EPR linewidths in  $La_{12-x}Ca_xMnO_3$ :  $0 < x < 1$ , Phys. Rev. B 60: 12155 Nukleonika
- [5] B Cieniek, I Stefaniuk, I Virt, EPR study of ZnO:Co thin films grown by the PLD method, Nukleonika 58 (3), 359–363

### Acknowledgment

The authors (B.C. and I.S.) wish to acknowledge cofunding of this research by Project WND-RPPK.01.03.00-18-052/12-00 of Podkarpacki Region Operational Programme, Poland.

Poster-9

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF ELECTRON MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF PbMn<sub>2</sub> NANOCRYSTALS****Iwona Rogalska<sup>1</sup>, Ireneusz Stefaniuk<sup>1</sup>, Andriy I. Savchuk<sup>2</sup>, Ihor D. Stolyarchuk<sup>2</sup>, Eugeniusz M. Sheregii<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigionia 1 Street, 35-959 Rzeszow, Poland<sup>2</sup>Department of Physics of Semiconductors and Nanostructures, Chernivtsi National University, 2 Kotsubynsky Street, 58012 Chernivtsi, Ukraine

e-mail: i.rogalska@if.univ.rzeszow.pl

**Abstract**

We report a study of the Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>I<sub>2</sub> nanocrystals using electron paramagnetic resonance (EPR). The composites nanostructures containing the diluted magnetic semiconductor nanocrystals of Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>I<sub>2</sub> with  $x$  in range from 0 to 0.08 have been prepared by embedding them into gelatin and polyvinylalcohol matrices using colloidal technology. The EPR spectra consist of an intense broad line and several weak narrow lines which correspond to hyperfine spectra of Mn<sup>2+</sup> ions. The temperature dependence of EPR spectra suggest of strong spin exchange interactions due to presence of magnetic nanoparticles. The good agreement temperature dependence of integral intensity of Mn<sup>2+</sup> for nanocrystals with the Curie-Weiss law was obtained [1].

**Introduction**

Semimagnetic semiconductor nanoparticles such as Mn-based II–VI quantum dots (QDs) have attracted broad attention for magneto-optical and spintronics applications [2,3]. If transition metal elements (Mn, Co, Ni, Fe) with unfilled 3D-shell are incorporated into PbI<sub>2</sub>, it results in a class of layered semimagnetic semiconductors [4]. In particular, it is known that platelet-shaped nanocrystals of lead iodide, usually grow in an organic polymer [5]. Obviously, such specific shape is due to layered crystal structure of the bulk PbMnI<sub>2</sub>.

**Experimental details**

The EPR spectra were investigated in a wide range of temperatures from 100 K to 360 K using an EPR X and Q-band spectrometer (Bruker multifrequency and multiresonance FT-EPR ELEXSYS E580). The temperature measurements were done using the digital temperature control system (BRUKER ER 4131VT), which allows the temperature range from 90[K] to 360[K]. The samples were cutting in the shape of a circle of the radius about 1.5 [mm]. Angular dependencies of EPR spectra at two sample orientations for the axis of rotation in the plane of the sample and the axis perpendicular to the plane of the sample in room temperature were performed.

**Results and discussion**

The obtained representative EPR spectra for different concentration of Mn<sup>2+</sup> ions in Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>I<sub>2</sub> are shown in Fig.1. Each spectrum is a superposition of two component spectra. The first one consists of a broad line ( $\Delta B$  in the range from 76.2 [mT] to 104.7[mT]). The second one shows the typical fine structure for Mn<sup>2+</sup> ions.

Fig. 2 - Fig. 4 are shown the temperature dependence measurements of EPR spectra for samples with different concentration of Mn<sup>2+</sup> ions.

In sample with concentration of 8% manganese were observed additional third, high-anisotropy line (near 150 mT).

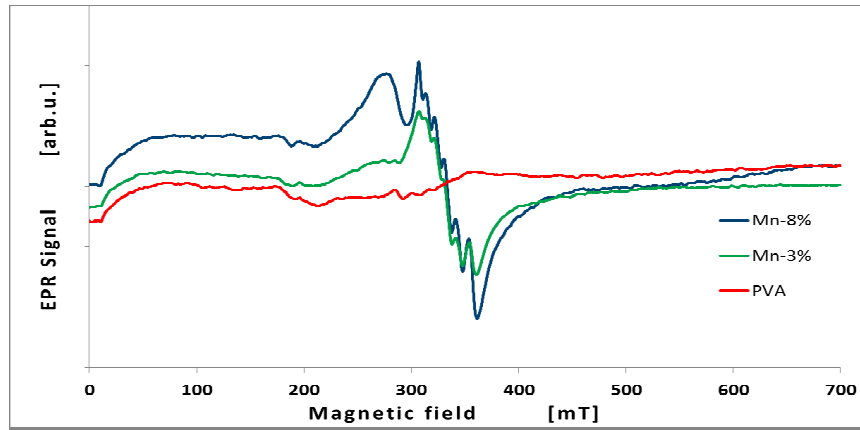


Fig. 1. The EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  at room temperature.

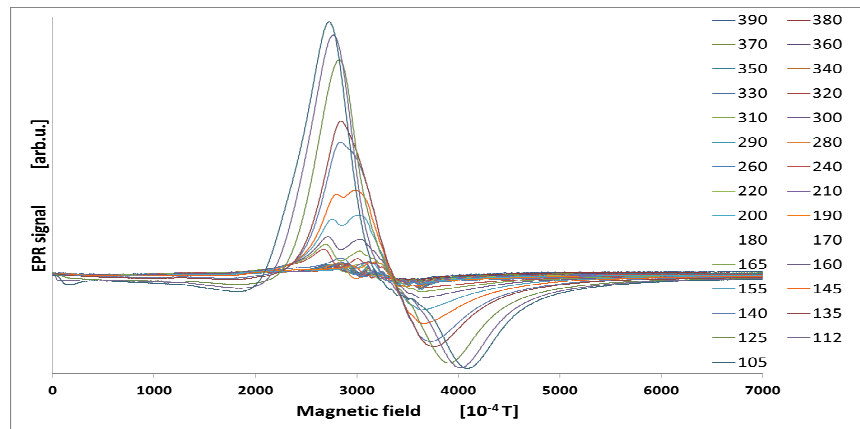


Fig. 2. The temperature dependence of EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  with  $x=0.08$  – sample No. 1.

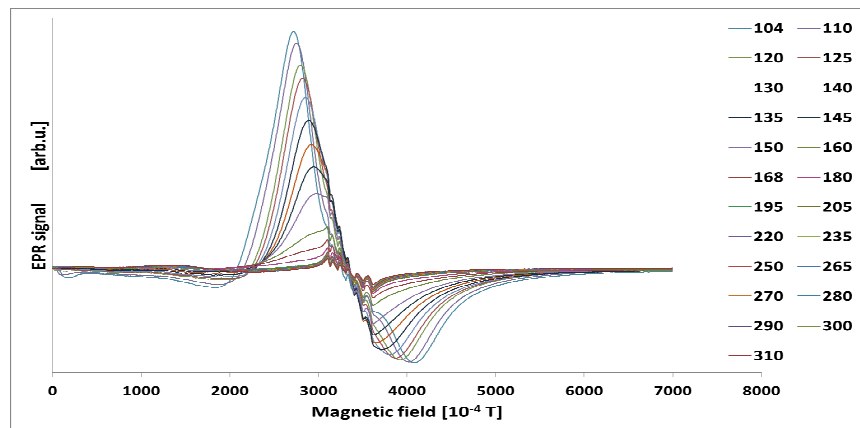


Fig. 3. The temperature dependence of EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  with  $x=0.08$  – sample No. 2.

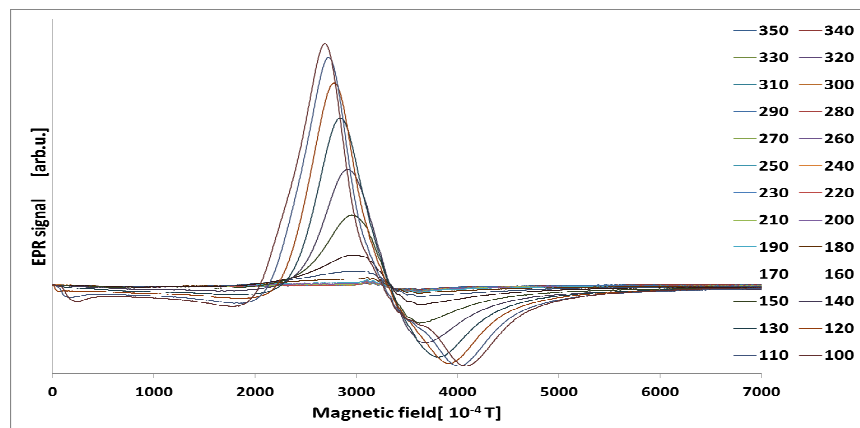


Fig. 4. The temperature dependence of EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  with  $x=0.03$ .

The effective spectroscopic  $g_{\text{eff}}$ -factor and the peak-to-peak linewidth of the resonance line  $H_{\text{pp}}$  and parameters of hyperfine structure A were determined. The spin-hamiltonian for the  $\text{Mn}^{2+}$  ion (electronic spin  $S=5/2$ , nuclear spin  $I=5/2$ ) in a quadratic crystal field for orthorhombic distortion is given by [6,7]

$$H_s = g\mu_B BS + AI \times S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \frac{E}{2} [S_+^2 + S_-^2] \tag{1}$$

Where the first three terms represent the electronic-Zeeman, nuclear-Zeeman, and electron-nuclear hyperfine interactions, respectively. Here  $\mu_B$  and  $\mu_N$  are Bohr and nuclear magnetons, respectively,  $g$  is spectroscopic tensor,  $A$  is the hyperfine structure component. The two last terms represent of the second-order zero-field splitting (ZFS), where  $D$  and  $E$  are the axial and orthorhombic parameters and  $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ . The Hamiltonian (1) leads to five EPR transitions each split into six components by the hyperfine coupling to the  $^{55}\text{Mn}$  nuclear spin. For  $D = E = 0$  the five EPR transitions overlap, but they are shifted with respect to each other if  $D$  and/or  $E$  have a finite value [8].

The effective  $g$ - factor and the broad line width dependence on the magnetic field orientation in the range from 76.2 [mT] to 104.7 [mT]. The line width presented in the literature for bulk  $\text{PbMnI}_2$  is equal to 45.3 [mT] what is so much narrower and does not dependence on the orientation. Moreover, we observe the appearance of the second broad line with values  $g_{\parallel} = 3.24$  and  $g_{\perp} = 3.66$  for samples with  $x = 0.08$ . This line have width with strong dependence on the angle and is invisible at certain angles. Probably this additional broad line can be attributed to the exchange interaction arising between orientated specifically nanoparticles.

For the calculation we used the parameters read directly from EPR spectrum. The experimental line was fitted using the Dysonian type curve, will be presented in the full version of this work.

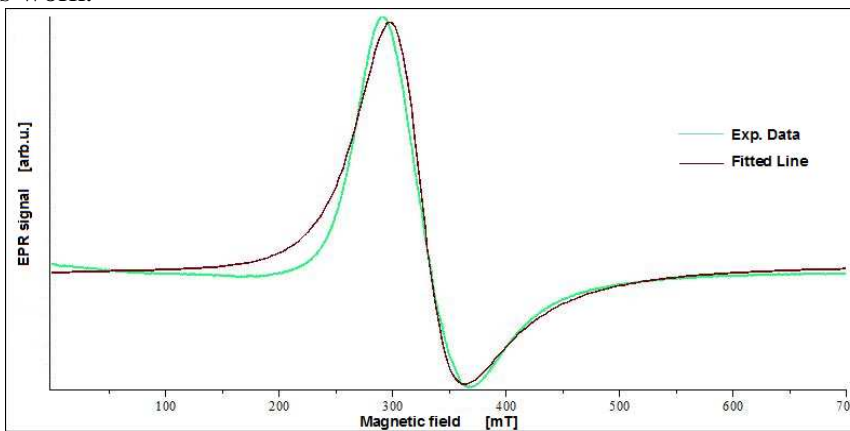


Fig. 5. Comparison experimental EPR spectra with theoretical Dysonian line for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$  with  $x=0.03$ .

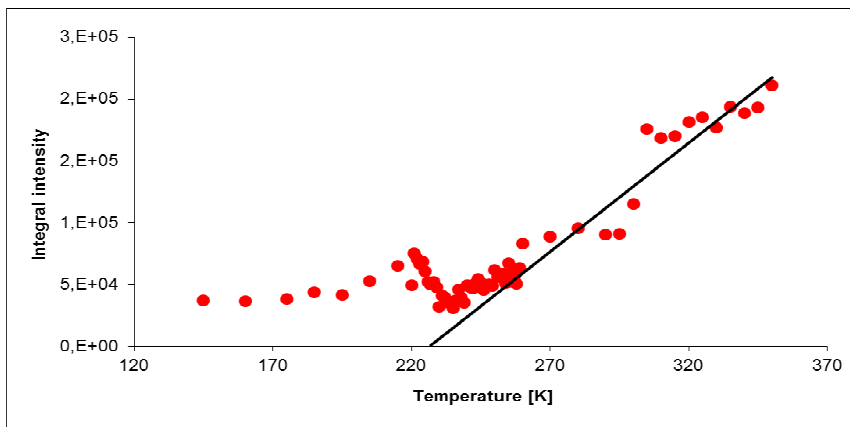


Fig. 6. The temperature dependence of the  $\chi$ -1 for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$  with  $x=0.08$  for the broad line (line – theoretical fitting). Fitting yields the following values:  $\theta(x)=226,7$  K and  $C(x)=5,67 \cdot 10^{-4}$ .



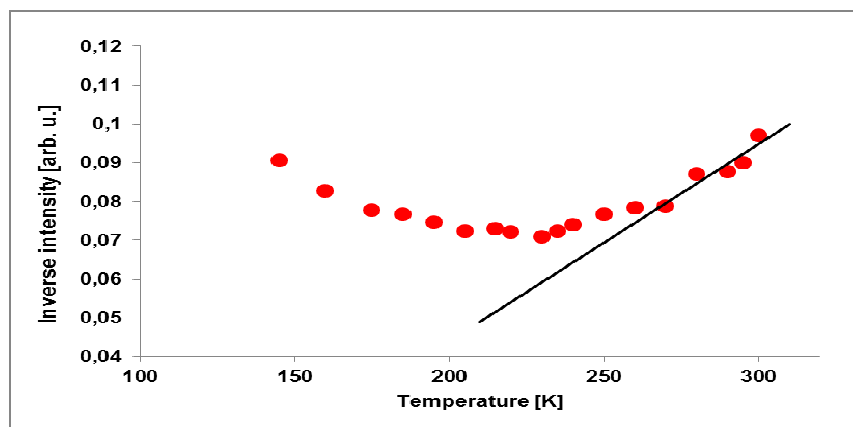


Fig. 7. The temperature dependence of the  $\chi^{-1}$  for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$  with  $x=0.08$  for the hyperfine spectra (line – theoretical fitting). Fitting yields the following values:  $\theta(x)=116$  K and  $C(x)=2 \cdot 10^5$ .

We used the Curie-Weiss law to analyze the temperature dependences of the integral intensity, which is directly proportional to the magnetic susceptibility  $\chi$ . A linear increase of  $\chi^{-1}(T)$  at higher temperatures can be fitted to the Curie-Weiss law

$$(\chi - \chi_0)^{-1}(T) = (T - \theta_{\text{CW}}) / C \quad (2)$$

where  $C$  is the Curie constant,  $\theta_{\text{CW}}$  is the paramagnetic Curie temperature, and  $\chi_0$  is a temperature independent term to account for the diamagnetic host and any Pauli paramagnetism contribution. It is necessary to note that the Curie-Weiss law analyses shows the aberrances in the magnetic susceptibility temperature dependence which can be consequence of the above mentioned interaction between magnetic nanoparticles.

## Conclusions

In conclusion, we have studied EPR spectra for nanocrystals layered  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$  DMSs. The EPR spectra for the investigated samples consist of an intense broad line and several weak narrow lines which correspond to hyperfine spectra of  $\text{Mn}^{2+}$  ions.

The EPR spectra for nanocrystals with manganese concentration up to  $x=0.08$  contain broad line in the range from 76.2 mT to 104.7 mT.

The temperature dependence of EPR spectra for  $\text{Mn}^{2+}$  ions was measured. The obtained temperature dependence of integral intensity for nanocrystals is in good agreement with Curie-Weiss law.

## References

- [1] A. I. Savchuk, I. D. Stolyarchuk, I. Stefaniuk, I. Rogalska, E. M. Sheregii, J. Magn. Magn. Mater., 2013, vol. 345, p. 134-137.
- [2] Y.-C. Chang, R. B. James, Phys. Rev. B, 1997, vol. 55, p. 8219-8225.
- [3] P. I. Nikitin, A. I. Savchuk, Soviet Phys. Uspekhi, 1990, vol. 33, p. 974-989.
- [4] P. I. Nikitin, A. I. Savchuk, S. V. Medynskiy, I. D. Stolyarchuk, Cryst. Res. Technol., 1996, vol. 31, p. 623-626.
- [5] H. Ohno, Science, 1998, vol. 281, p. 951-956.
- [6] S.K. Misra, Physica B., 1997, vol. 240, p.183. C. J. Bender, L. Berliner (Editor), Computational and Instrumental Methods in EPR, 2006 Springer.
- [8] F. V. Motsnyi, et al., Phys. Status Solidi B, 2005, vol. 242, p. 2427.

## Acknowledgment

The authors (I.R. and I.S.) wish to acknowledge cofunding of this research by Project WND-RPPK.01.03.00-18-052/12-00 of Podkarpacki Region Operational Programme, Poland.

Poster-10

**APPLICATION OF THE EPR METHOD FOR THE STUDY OF THE IMPURITIES IN THE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MULGRAIN AND  $\text{ZrO}_2$  POWDERS USED IN THE AEROSPACE INDUSTRY****Iwona Rogalska, Ireneusz Stefaniuk**

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigoia 1 Street, 35-959 Rzeszow, Poland

e-mail: i.rogalska@if.univ.rzeszow.pl

**Abstract**

In this work the electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders were measured for different size of grains (0.074, 0.044 mm) as well as for the mulgrain (0-30 $\mu\text{m}$ ) and  $\text{ZrO}_2$  powders (0.149, 0.044 mm). We have used multifrequency EPR spectroscopy at X-band and Q-band, on spectrometr BRUKER E-580 with temperature equipment BRUKER ER 4131VT. The measurements were performed at room temperature and in the temperature range from 120 K up to 380 K.

Analysis of the temperature dependence of the EPR line width was performed based on the Orbach model to determine the relaxation time  $T_1$ .

**Introduction**

The ceramic nano-powders are widely used in different industry branches. The polymer nanocomposites stiffened by ceramic nano-filling they are characterized by very high hardness and resistance for abrasion with comparison in composites in micrometric scale [1,2].

The problem of cracking of composite materials has been studied in detail in various works, for example in [3] describes how to produce  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fe composites by casting of ceramic masses of successive, developed for the improvement of fracture toughness. In [4] ceramics based on alumina and mullite takes into account chemical reactions have been studied and highlights the problem of cracking.

In work [5] authors presents the results of numerical calculations of temperature distribution and thermal stresses induced in the various layers and zones of samples (ceramic coating-interlayer- creep-resisting alloy ) annealing in the temperature range from 200 to 1200 °C, annealing isothermally and cooled in air, which is results allowed us to deepen the analysis of the destruction of ceramic coatings during cyclic changes of temperature.

The aim of this work is to investigate by EPR methods the role of cores and shapes of basic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials used for industrial applications.

The motivation for this study comes from the need to solve the problem of fractures of shape. In work [6] using shape criterion, the classifications of inclusions in regular composites  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on convex and about variable the curvature both positive, as and negative were made. The probable mechanisms responsible for appearing of inclusions with classified shape m.in. connected with shape of particles of initial  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, were showed. For the evaluations of influence of inclusions shape on evolution of crack the thermal stresses called out the maladjustment of thermal expansion coefficient of the zirconium warp and corundum inclusions the method of rank elements (MES) was used.

Mulgrain is prepared by calcinations of mixtures of white clays, kaolinites, and quartz sands containing different mineral components such as oxides of titanium, manganese, and iron. They, apart from giving color to mullite, can exert an influence on its strength [7] owing to the ability of transition metals to enter the crystal lattice of mullite [8]. The mechanism of

metal incorporation and the effect of incorporated metal on the strength properties of mullite were studied in some detail in [9, 10].

### Experimental details

For the experiment, the samples of corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  with different size of grains were used. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of mulgrain powders were measured for different size of grains (0.074, 0.044 mm) as well as for the Mulgrain (from Imerys Minerals Ltd) powders (0-30 $\mu\text{m}$ ). The detailed data for samples are given in Table 1. The EPR spectra were investigated in a wide range of temperatures from 120 K to 380 K using an EPR X-band and Q-band spectrometer (Bruker multifrequency and multiresonance FT-EPR ELEXSYS E580). Measurements at low temperatures were carried out using a helium cryostat with the Helium Temperature Control System ER4112HV).

Table 1. The specification of samples of Mulgrain.

| contents | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO  | MgO  | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|----------|-------------------------|----------------|----------------|-------------------------|------|------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| (%)      | 58.6                    | 37.8           | 2.21           | 1.13                    | 0.06 | 0.07 | 0.07                  | 0.04                 | 0.1                    |

### Results and discussion

The EPR selected spectra obtained for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are shown in Fig. 1 and Fig. 2.

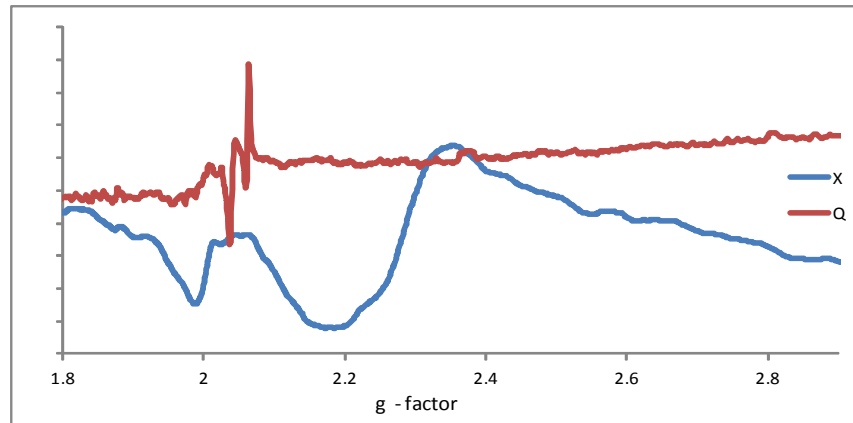


Fig. 1. The EPR spectra of corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.074mm) a function of g-factor of X and Q-band in room temperature.

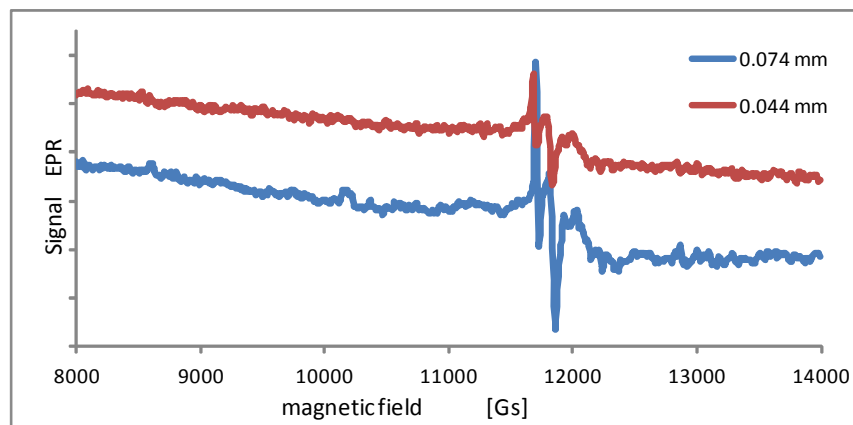


Fig. 2 The EPR spectra of corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.074 and 0.044mm) in Q-band in room temperature.

The EPR selected spectra obtained for the mulgrain for different size of grains are shown in Figs 3 and 4.

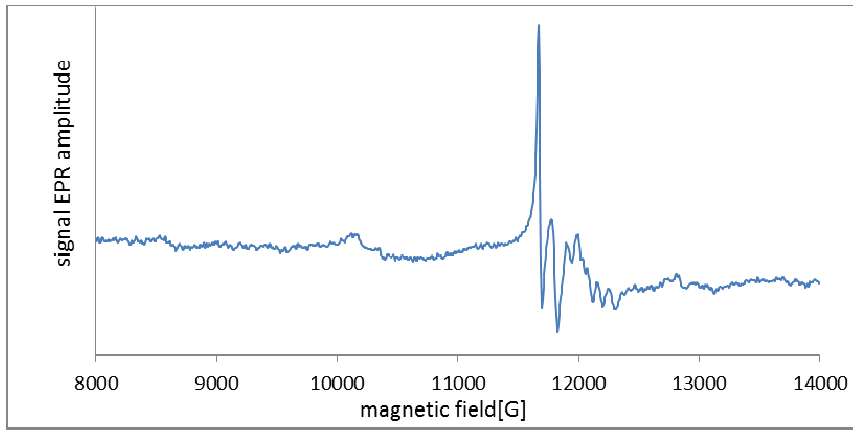


Fig. 3. EPR spectra of mulgrain (0-30µm) in room temperature in Q-band.

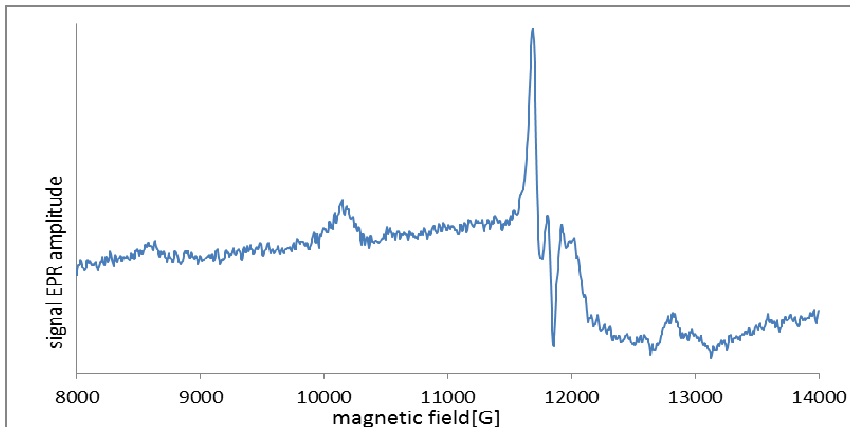


Fig. 4. EPR spectra of mulgrain (0.074mm) in room temperature in Q-band.

The EPR spectra of ZrO<sub>2</sub> for different size of grains are shown in Fig 5.

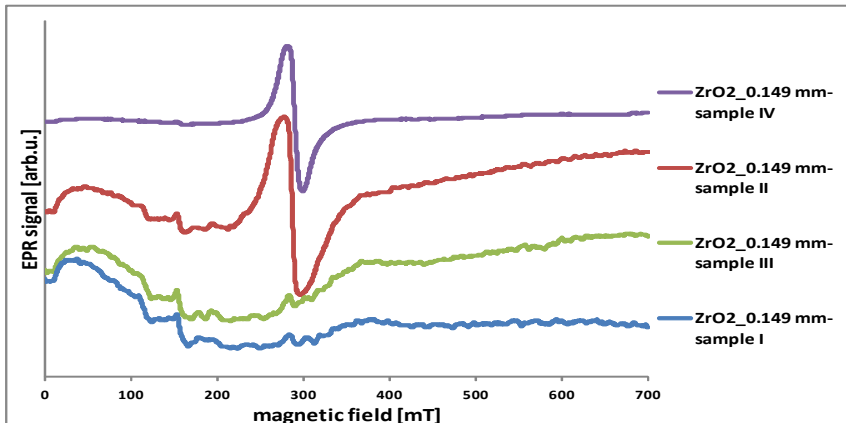


Fig. 5. EPR spectra in X-band for ZrO<sub>2</sub> samples from different part of materials commercially available with the same size of grains.

In the studied materials differences in ion content of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> were observed and heterogeneity have been linked as a possible source of cracking if the core components have not been good mixed [11, 12].

The estimation of the spin-lattice relaxation time T<sub>1</sub> can be made using the conventional method of line broadening, using the expression:

$$T_1^{-1} = 2.8 \times 10^{10} \pi g \Delta B \tag{1}$$

In the temperature range 120 – 380 K the relaxation time T<sub>1</sub> is governed by the Orbach process:

$$T_1^{-1} = A \left( \exp\left(\frac{\delta}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (2)$$

where  $\delta$  represents the energy splitting between the ground paramagnetic centers state and the first excited state, whereas A is a constant characteristic of the Orbach process (in  $s^{-1}$ ).

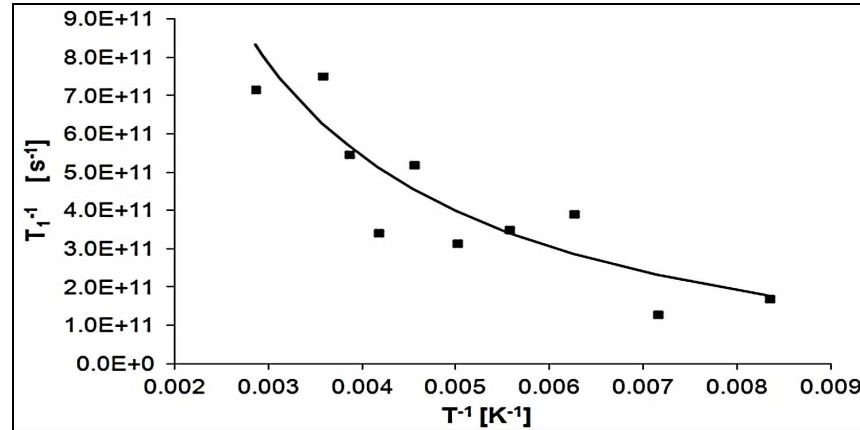


Fig. 6. Temperature dependence of the spin-lattice relaxation time  $T_1$ , of the mulgrain (0.074 mm). The solid curve is an exponential fit to the obtained data by the equation 2. Obtained value is:  $A [s^{-1}] = 27 \cdot 10^{10}$   $\delta [cm^{-1}] = 27.5 \cdot 10^{23}$ .

## Conclusions

Identification of the paramagnetic centers present in the examined materials having position and shape of the EPR lines have been performed.

The EPR spectra for these samples have differ quite considerably in shape, the intensity of individual components of the line, the width and the resolution and the signal-to-noise ratio, even though they are made using the same spectrometer EPR in the same conditions. These results correlate with the content of impurities in the powders from different manufacturers. Analyzing changes in line widths with Orbach model for materials which are composed of different dopants can be detected of character line width changes even if the overlapping EPR lines.

The analysis of the temperature dependence for the EPR line width in mulgrain was performed with of Orbach process. Parameters obtained from the model of Orbach are presented in this work.

## References

- [1] M. Jurczyk, J. Jakubowicz, Nanomateriały ceramiczne, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 2004 Poznań.
- [2] M. Jurczyk, Nanomateriały, Wybrane zagadnienia, Wyd. Politechniki Poznańskiej, 2001 Poznań.
- [3] A. Oziebło, K. Konopka, K. J. Kurzydłowski, M. Szafran, E. Bobryk, Kompozyty, 2003, 3, 7.
- [4] J. Stjernberg, M.-L. Antti, J. C. Ion and B. Lindblom, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2011, 18, 222004
- [5] K. Kobylanska-Szkaradek, J. Gryczynska, Inżynieria Materiałowa, 2007, 3-4, 179-182.
- [6] M. M. Bucko, W. Pyda, G. Grabowski, Z. Pedzich, Kompozyty (Composites), 2006, 6, 3.
- [7] M. Zohn, R. Weibmann, Ceram. Forum Int., 1996, 1, 49 – 53.
- [8] V. M. Grosheva, D. M. Karpinos, and V. M. Panasevich, Tekhnika, Kiev 1971.
- [9] H. Rager, H. Schneider, H. Grattsch, Am. Miner., 1990, 75 (3-4), 392 – 397.
- [10] H. Schneider, H. Rager, Ceram. Int., 1986, 12, 117 – 125.
- [11] I. Stefaniuk, I. Rogalska, P. Potera, D. Wróbel, Nukleonika, 2013, 58 (3), 391-395.
- [12] I. Stefaniuk, I. Rogalska, JMTI, 2014, 2 (1), 8 – 16.

## Acknowledgment

Financial support of Structural Funds in the Operational Programme – Innovative Economy (IE OP) financed from the European Regional Development Fund –Project “Modern material technologies in aerospace industry”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 is gratefully acknowledged.

## Poster-11

## EMR STUDY AND SUPERPOSITION MODEL ANALYSIS OF $\text{Cr}^{3+}$ AND $\text{Fe}^{3+}$ IMPURITY IONS IN MULLITE AND $\text{Al}_2\text{O}_3$ POWDERS USED IN AEROSPACE INDUSTRY

**Ireneusz Stefaniuk, Iwona Rogalska**

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pignonia 1, 35-959 Rzeszow, Poland

e-mail: istef@ur.edu.pl

In this work the electron magnetic resonance (EMR) spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders were measured for different size of grains (0.074, 0.044 mm) as well as for the mullites (0.07 and 0.12 mm). We have used multifrequency EPR spectroscopy at X-band, combined with Superposition Model (SPM) calculations to reveal electronic structure and establish correlations between structure, and surroundings of these complexes. The main purpose of this work was to investigate the possible relationships between EPR spectra and the size of powder grains as well as the identification of EPR spectra in view of potential application of EPR technique as a fingerprinting method. [1,2] The motivation for this study comes from the need to solve the problem of fractures of shape and ceramic cores.

Mullite is the only stable intermediate phase in the alumina–silica system at atmospheric pressure. The chemical formula for mullite is deceptively simple:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . However, the phase stability, crystallography, and stoichiometry of this material remain controversial. The structure variants are derived from the average structure considering crystal-chemical rules for bond lengths, atomic distances and coordination number (Fig.1) [3].

Considering these rules and different Oc and Oc\* occupations, 34 structure variants result from the decomposition of the mullite average structure. Each four variants exhibit an oxygen vacancy on the same cell edge and different Oc and Oc\* occupations on the remaining three edges. Structure variants 17 to 32 are vacancy-free, but with a variation on the Oc/Oc\* sites. Variants 33 and 34 represent the silica free i- $\text{Al}_2\text{O}_3$  modification [3].

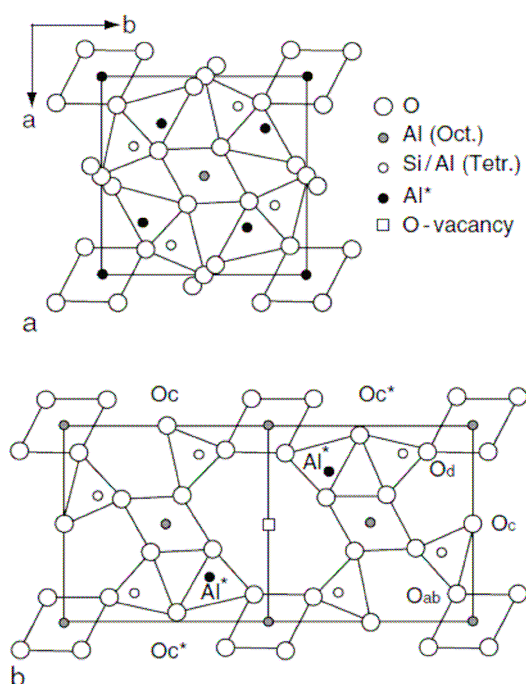


Fig. 1 Structure of mullite. (a) Average structure and (b) atomic displacements around an oxygen vacancy [3].

Electron paramagnetic resonance studies carried out by Rager et al. [4] and our previous works [1,2] provided further information on the structural distribution of chromium in mullite. Chromium-doped mullites exhibit two rather sharp EPR signals near  $g_{\text{eff}} = 5$ , and a broad signal near  $g_{\text{eff}} = 2.2$ . The peaks near  $g_{\text{eff}} = 5$  were assigned to  $\text{Cr}^{3+}$  in slightly distorted octahedral M(1) positions in mullite, whereas the broad slightly asymmetric signal near  $g_{\text{eff}} = 2.2$  may indicate coupling between localized magnetic moments. Rager et al. [4] explained the signal at  $g_{\text{eff}} = 2.2$  in terms of interstitial  $\text{Cr}^{3+}$  incorporation in mullite. According to the EPR peak intensities the entry of  $\text{Cr}^{3+}$  into the regular M(1)O<sub>6</sub> octahedra is favoured at low bulk- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents of mullite, whereas interstitial incorporation with formation of chromium clusters becomes more important at higher  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contents [3,4].

Using SPM and crystallographic data, the zero-field splitting (ZFS) parameters  $b_{2n}$  and  $b_{4m}$  are calculated for  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions at the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -site (with local tetrahedral and octahedral sites)[5-8]. Our SPM analysis of ZFS parameters indicates that satisfactory agreement can be achieved between the theoretical and the experimental results. Additional structural information about  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  impurity centers is also obtained.

For  $\text{Cr}^{3+}$  ions, which replace  $\text{Al}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the parameters  $A$ ,  $B$ , and  $R_0$  were obtained from the data in [9], whereas the crystallographic data from [4]. For illustration, we adopt the following values:  $R_0 = 0.195$  nm,  $n = 10$ ,  $m = 13$ ,  $A = -10.6$  cm<sup>-1</sup>, and  $B = -8.2$  cm<sup>-1</sup>. Using the ZFS parameters and the pertinent conversion relations provided in [10,11] the program SPM-MC [12,13] computes the feasible positions of the oxygen ligands in a given unit cell volume that yield the SPM-predicted ZFSPs consistent with the experimental ZFSPs. The numerical calculations and analysis were carried out for the complex  $\text{Cr}(\text{Al})\text{O}_6$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . These values were used to construct the  $\text{Cr}(\text{Al})\text{O}_6$  octahedron in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

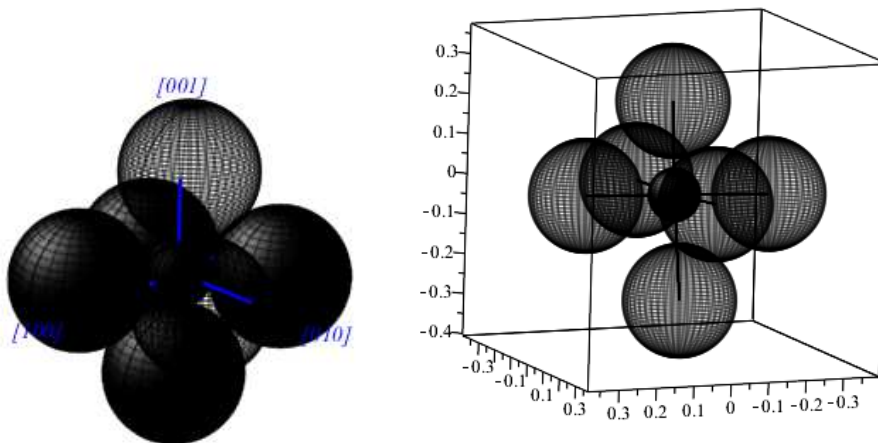


Fig. 2. The selected  $\text{Cr}(\text{Al})\text{O}_6$  (left) and  $\text{Fe}(\text{Al})\text{O}_6$  (right) octahedra for the obtained data

Preliminary results for the impurity  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in mullite and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are presented. SPM analysis confirms the most probable model of distortions around  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions occupying the Al positions.

#### Acknowledgements

Financial support of Structural Funds in the Operational Programme – Innovative Economy (IE OP) financed from the European Regional Development Fund – Project “Modern material technologies in aerospace industry”, Nr POIG.01.01.02-00-015/08-00 is gratefully acknowledged.

---

**References**

- [1] I. Stefaniuk, P. Potera, J. Cebulski, *Current Topics in Biophysics*, 2010,33 (suppl A), 227-230.
- [2] I. Stefaniuk, I. Rogalska, P. Potera, D. Wróbel, *Nukleonika*, 2013, 58 (3), 391-395.
- [3] H. Schneider, S. Komarneni, *Mullite*, John Wiley & Sons, 12 maj 2006 – 509,
- [4] H. Rager, H. Schneider, and H. Graetsch, *American Mineralogist*, 1990, 75, 392-397.
- [5] D. J. Newman, W. Urban, *Advances in Physics*, 1975, 24, 793-844.
- [6] D. J. Newman, B. Ng: *Reports on Progress in Physics*, 1989, 52, 699-763.
- [7] C. Rudowicz: *Journal of Physics C*, 1987, 20 , 6033-6037.
- [8] T. H. Yeom, Y. M. Chang, S. H. Choh, C. Rudowicz , *Physica Status Solidi B*, 1994,52,409-415.
- [9] K. A. Müller, W. Berlinger, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1983, 16, 6861-6874.
- [10] I. Stefaniuk, C. Rudowicz, P. Gnutek, A. Suchocki, *Applied Magnetic Resonance*, 2009,36, 371-380.
- [11] C. Rudowicz: , *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12, pp. L417-L423.
- [12] I. Stefaniuk, C.Rudowicz , *Current Topics in Biophysics* 2010, 33 (suppl A), 217-220
- [13] I. Stefaniuk, C .Rudowicz, *Nukleonika* 2013, 58(3),397–400.



## Poster-12

THE  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR STUDY OF THE  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  AND  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$  GARNETS**B.V.Padlyak<sup>1,2</sup>, N.A.Sergeev<sup>3</sup>, M. Olszewski<sup>3</sup>**<sup>1</sup>University of Zielona Góra, Institute of Physics, Division of Spectroscopy of Functional Materials, 4a Szafrana Str., 65-516 Zielona Góra, Poland<sup>2</sup>Institute of Physical Optics, Spectroscopy Sector, 23 Dragomanov Str., 79-005 Lviv, Ukraine<sup>3</sup>University of Szczecin, Institute of Physics, 15 Wielkopolska Str., 70-451 Szczecin, Poland

e-mail: B.Padlyak@if.uz.zgora.pl; bohdan@mail.lviv.ua

**I. Introduction**

Due to its unique optical, mechanical and thermal properties, yttrium-aluminium garnet (YAG, chemical formula –  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) and solid solutions based on YAG are widely used in the laser and acousto-optic technology [1,2]. The YAG single crystals were intensively investigated for last several decades by different methods, including optical spectroscopy as well as acoustic and heat pulse techniques [1-3]. The YAG crystals were investigated by nuclear magnetic resonance (NMR) technique also [4-9].

The crystal structure of  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  garnet can be represented as a set of oxygen octahedrons and tetrahedrons containing the Al atoms. Previous solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR investigations of the YAG confirm that in the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals there are two different Al sites (octahedral and tetrahedral), whose difference in the  $^{27}\text{Al}$  chemical-shift values, enables the separation of the two contribution which differ in the quadrupolar coupling constant  $C_Q = e^2qQ/h$  [4-9]. According to NMR spectroscopy data the  $\text{Al}^{3+}$  ions in the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystal lattice occupy oxygen-coordinated octahedral and tetrahedral sites in the ratio: three tetrahedral sites  $N(\text{Al}_{\text{IV}})$  to two octahedral sites ( $N(\text{Al}_{\text{IV}}) : N(\text{Al}_{\text{VI}}) = 3 : 2$ ).

An  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystal allows various isomorphic substitutions and properties of these crystals substantially depend on the chemical composition and structural order (or disorder) in the distribution of admixture atoms over the sites of the crystal lattice. In particular, the optical and luminescence properties of the Cr-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystal ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$  or YAG:Cr) can be essentially modified by substitutional occupation of the octahedral and tetrahedral sites by Cr ions in different valence states, generally  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{4+}$  [10-13].

This work reports a  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning (MAS) NMR investigations of the nominally-pure YAG and YAG:Cr crystals.

**II. Experimental**

The nominally-pure un-doped and Cr-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$  single crystals of high optical quality and chemical purity were grown by standard Czochralski method along the [111] crystallographic direction in the ( $\text{N}_2 + 3\% \text{O}_2$ ) atmosphere with growth rate of 2 mm per hour [12]. The Cr impurity was added to the melt composition of as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxide in amounts 1 – 5 at. %.

The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra were registered at frequency 104.26652 MHz and induction of magnetic field  $B = 9.4\text{T}$  using a Bruker Avance-400 NMR spectrometer. A 4 mm diameter rotor was filled with a powdered (polycrystalline) sample and spinning under magic angle with the frequency 14 kHz. The  $^{27}\text{Al}$  nucleus (natural abundance – 100 %) has spin  $I = 5/2$  and for the selective excitation of the central transition ( $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ ), the optimal pulse duration will be equal to the duration of a non-selective  $\pi/2$  pulse divided by  $(I + 1/2) = 3$  [14]. A free induction decay signals were recorded after application of a single radiofrequency pulse. A total of 100 acquisitions were sufficient to resolve the characteristic Al spectral features for the polycrystalline samples.

It should be noted that large differences in the quadrupolar coupling constants between tetragonal  $\text{AlO}_4$  groups ( $C_Q = e^2qQ/h$  typically about 6 MHz) and octahedral  $\text{AlO}_6$  groups (typically  $C_Q < 0.6$  MHz) lead to large differences in the linewidth and lineshape of the MAS NMR signals [6,15]. Due to large second-order quadrupolar broadening, the  $^{27}\text{Al}$  too a greater extent, the NMR line-shapes are very broad and require special acquisition conditions to obtain understandable spectra. When the quadrupolar coupling constant  $C_Q > 10$  MHz it become impossible to acquire the whole spectrum at once in the acquisition linewidth [15].

### III. Results and discussion

The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of crystalline YAG powder obtained for different radio-frequency pulse length are presented in Fig. 1. We can see that lineshape of different MAS NMR signals depends on the pulse duration. From our analysis of the observed spectra it was concluded that only from  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectrum obtained with pulse duration  $0.7 \mu\text{s}$  it follows the relation 2 : 3 for the population of octahedrally,  $N(\text{Al}_{\text{VI}})$  and tetrahedrally,  $N(\text{Al}_{\text{IV}})$  coordinated Al sites. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of yttrium-aluminium garnet with a touch of  $\text{Cr}^{3+}$  ions were obtained by single-pulse experiments with pulse duration of  $0.7 \mu\text{s}$ .

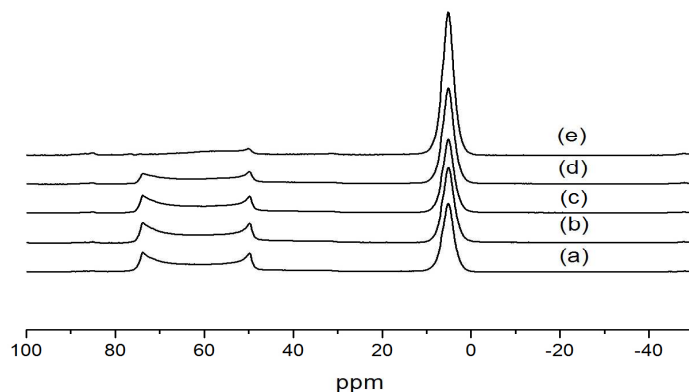


Fig. 1. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the YAG polycrystalline powder, obtained for different pulse duration. (a) –  $0.3 \mu\text{s}$ ; (b) –  $0.7 \mu\text{s}$ ; (c) –  $1 \mu\text{s}$ ; (d) –  $2 \mu\text{s}$ ; (e) –  $3 \mu\text{s}$ .

In Fig.2 are presented the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra obtained for powdered crystalline samples  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ . All observed the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra contain two peaks corresponding to the tetragonal ( $\text{AlO}_4$ ) and octahedral ( $\text{AlO}_6$ ) structural atomic groups. The lineshape of  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR signal is determined by the second-order quadrupolar shift only, because the dipolar interactions between magnetic moments of the  $^{27}\text{Al}$  nuclei are completely averaged as a consequence of sample rotation [15].

The yttrium-aluminium garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) crystal has a body-centred cubic structure [16]. There are two structurally non-equivalent positions of aluminium atoms in the YAG crystals: the Al occupies 16 octahedral positions and 24 tetrahedral positions and this is in a good agreement with our NMR data –  $N(\text{Al}_{\text{VI}}) : N(\text{Al}_{\text{IV}}) \cong 2 : 3$  (Fig. 2, spectrum a). In the YAG crystal the point symmetry of tetrahedral ( $\text{AlO}_4$ ) structural groups are  $S_4$  [16]. The presence of an electric quadrupole moment means that the  $^{27}\text{Al}$  nucleus will interact strongly with the local electric field surrounding of the nucleus. This interaction has a significant effect on the observed NMR spectrum. The strength of local electric field gradient (EFG) is described by a second rank tensor with principal axis elements  $V_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ) [15]. The symmetry of the EFG manifests predictable and large effects in the spectral line shape of the  $^{27}\text{Al}$  species in the solid state and is quantified by the asymmetry parameter,  $\eta$  ( $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ). In the case of radial and axial symmetry of the EFG tensor around the quadrupolar nucleus ( $V_{xx} = V_{yy}$ ) and  $\eta = 0$  [15]. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra, which are presented in Fig. 2, reveal the characteristic two-peak MAS quadrupolar powder pattern for a tetrahedral aluminium site in the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystal with a radially-symmetric EFG tensor [15]. This single site is adequately

fit with  $\eta$  equals to 0, a quadrupolar coupling parameter,  $C_Q$ , set to 6 MHz. The value of a quadrupolar coupling parameter gives the important information about different types of the aluminium coordination in a crystal lattice. The four-coordinated aluminium possesses a quadrupolar coupling constant  $C_Q$  equals about 6 MHz.

In the YAG lattice the point symmetry of octahedral  $\text{AlO}_6$  groups is  $C_{3i}$  [16] and so the environment of Al atom has a very symmetric but slightly distorted octahedron [14,16]. Due to the axial symmetry of the slightly distorted octahedral aluminium position in the YAG lattice the EFG tensor is characterized by only one ( $V_{zz}$ ) component and  $C_Q < 1$  MHz. So, the asymmetry parameter  $\eta = 0$  for  $\text{AlO}_6$  groups in the garnet lattice. This result is confirmed experimentally (Fig. 2). A symmetric peak at about 5 ppm in the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectrum is attributed to the  $\text{AlO}_6$  groups and an asymmetric broad peak is assigned to the  $\text{AlO}_4$  groups. The different frequency positions of the MAS NMR signals of the aluminium-oxygen bonding groups are connected with different  $^{27}\text{Al}$  isotropic chemical shifts of the  $\text{AlO}_4$  and  $\text{AlO}_6$  groups [6].

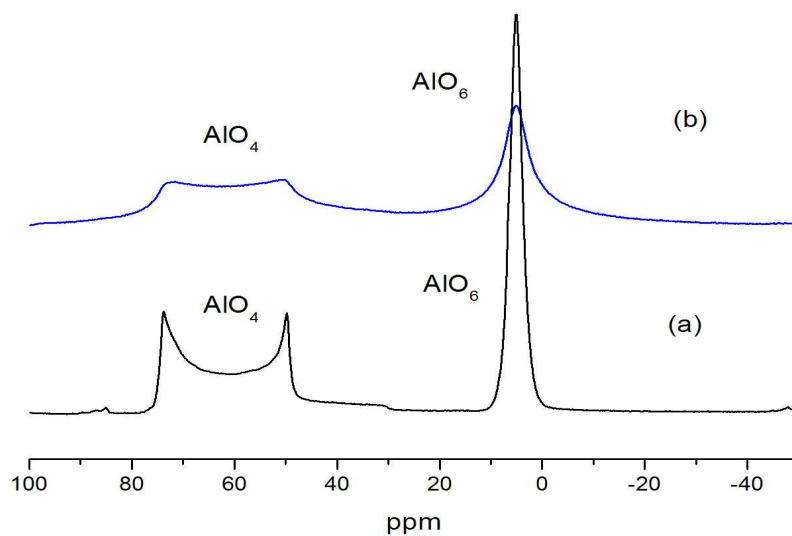


Fig. 2. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of the YAG (a) and YAG:Cr (b) polycrystalline powders. (a)  $N(\text{Al}_{\text{VI}}) : N(\text{Al}_{\text{IV}}) \cong 2 : 3 \cong 0.67$ ; (b)  $N(\text{Al}_{\text{VI}}) / N(\text{Al}_{\text{IV}}) \cong 4.6 : 5.4 \cong 0.85$ .

From Fig. 2 (spectrum b) we can see that in the yttrium-aluminium garnet with a touch of  $\text{Cr}^{3+}$  ions, there is a distortion (broadening) of the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR lineshape for both  $\text{AlO}_4$  and  $\text{AlO}_6$  groups. These deformations of NMR lineshapes of the  $^{27}\text{Al}$  nuclei can be connected with the change of local electric field gradient at the sites of Al nuclei and as result of interaction of the  $\text{Cr}^{3+}$  paramagnetic ions with magnetic moment of the  $^{27}\text{Al}$  nuclei.

The simulation of the experimental  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectrum of the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$  (Fig. 2b) gives the fractions of the  $\text{AlO}_6$  and  $\text{AlO}_4$  groups:  $N(\text{Al}_{\text{VI}}) / N(\text{Al}_{\text{IV}}) \cong 0.85$ . So the doping by Cr of the  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals leads to variation of the occupation by Al atoms both octahedrally and tetrahedrally coordinated sites of the garnet lattice.

#### IV. Conclusions

The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy of the un-doped YAG crystals clearly shows the relation 2 : 3 for occupation of the octahedrally and tetrahedrally coordinated Al sites. This result coincides with corresponding structural reference data for YAG crystals. The  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy also shows that the doping of YAG crystals by Cr leads to variation of the occupation by Al atoms both octahedral and tetrahedral cationic sites of the garnet lattice. Finally, it should be noted that the MAS NMR spectroscopy is a very sensitive and powerful method for investigation the local structure of main structural units in ordered and disordered solids and redistribution of atoms between different sites caused by doping impurities.

---

**References**

- [1] R.C.Powell, *Physics of Solid State Laser Materials*, American Institute of Physics, New York, 1998.
- [2] Cheng Li, Jie Song, Deyuan Shen, Yuhui Cao, Nam Seong Kim, Ken-ichi Ueda, *Optical Review*, 2000, 7 (1) 58.
- [3] Y. Kalisky, *The Physics and Engineering of Solid State Lasers*, SPIE Digital Library, eBOOKS, 2006. DOI: 10.1117/3.660249.
- [4] K.C. Brog, W.H. Jones, C.M. Verber, *Phys. Lett.* 1966, vol. 20, 258.
- [5] F. Bertaud, F. Forrat, *C.R. Acad. Sci.* 1956, vol. 242, 382.
- [6] D. Massiot, C. Bessada, J.P. Coutures, F. Taulelle, *J. Magn. Res.* 1990, vol. 90, 231.
- [7] R. Dupree, M.H. Lewis, M.E. Smith, *J. Appl. Crystallogr.* 1988, vol. 27, 109.
- [8] T. Vosegaard, I.P. Byriel, D.A. Pawlak, K. Wozniak, H.J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, vol. 120, 7900.
- [9] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, J.P. Coutures, *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, 379.
- [10] J.P. Hehir, M.O. Henry, J.P. Larkin, G.F. Imbusch, *J. Phys. C:Solid State Phys.* 1974, vol. 7, 2241.
- [11] B. Henderson, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, M.A. Scott, *J. Phys.:Condens. Matter.* 2000, vol. 12, 1927.
- [12] S.B. Ubizskii, S.S. Melnyk, B. Padlyak, A.O. Matkovskii, A. Jankowska-Frydel, Z. Frukacz, *Proc. SPIE*, 2001, vol. 4412, 63.
- [13] S.B. Ubizskii, A.O. Matkovskii, I.M. Syvorotka, S.S. Melnyk, K. Kopczynski, Z. Mierczyk, Z. Frukacz, *Proc. SPIE*, 1999, vol. 3724, 353.
- [14] V.S. Kasperovich, N.E. Sodeł, M.G. Shelyapina, *Phys. Solid State*, 2006, vol. 48, 1684.
- [15] D. Freude, *Quadrupolar Nuclei in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, in "Encyclopedia of Analytical Chemistry", R.A. Meyers (Ed.) 2000, pp. 12188–12224.
- [16] E.V. Zharikov, A.I. Zagumennyi, G.M. Kuz'micheva, G.B. Lutts, B.V. Mukhin, V.A. Sarin, S.N. Struev, *Zh. Neorg. Khim*, 1993, vol. 38, 58.

**Acknowledgments.** This work was supported by the University of Zielona Góra (Poland) and Szczecin University (Poland).

Poster-13  
**REZONATORY MIKROFALOWE DO SPEKTROMETRII EPR**

**Mirosław Derengowski, Tomasz Stankowski**

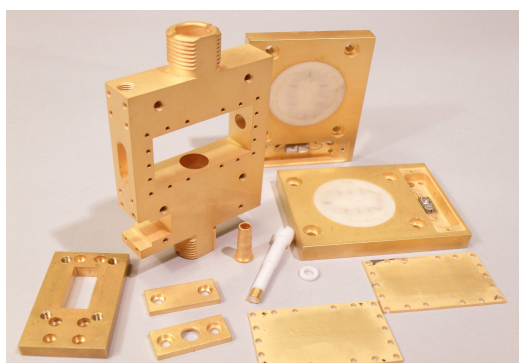
CAVIPAN Sp. z o.o. ul. Św. Michała 24, 61-023 Poznań

e-mail: derengowski@cavipan.pl, stankowski@cavipan.pl

CAVIPAN jest spółką z o.o. powstałą w 1989 r. z udziałem nieistniejącego już przedsiębiorstwa RADIOPAN. Zachowany został potencjał firmy w zakresie produkcji, regeneracji i projektowania specjalizowanych rezonatorów mikrofalowych oraz bloków mikrofalowych i mierników częstotliwości do spektrometrów EPR. Gama wyrobów obejmuje zarówno rezonatory prostokątne z rodzajem pola TE<sub>102</sub>, TE<sub>104</sub>, jak też cylindryczne z rodzajami pola TM<sub>110</sub>, TE<sub>011</sub>, TE<sub>01N</sub>. Typowa częstotliwość pracy obejmuje pasmo X ( $f_0=9,45$  GHz). W przygotowaniu jest rezonator na pasmo Q. Rezonatory mogą zastąpić produkty wiodących producentów aparatury EPR, a w szczególności są w pełni kompatybilne ze spektrometrami firmy RADIOPAN i ich zmodyfikowanymi wersjami oferowanymi przez Instytut Telekomunikacji, Teleinformatyki i Akustyki Politechniki Wrocławskiej.

Parametry przykładowego prostokątnego rezonatora mikrofalowego XR-102D do spektrometru EPR to:

1. Rodzaj pola mikrofalowego TE<sub>102</sub>
2. Częstotliwość własna rezonatora nieobciążonego:  $f_0 = 9,44$  GHz
3. Materiał korpusu wnęki roboczej: mosiądz atestowany pokrywany złotem
4. Średnica otworu roboczego: 11 mm (możliwe wykonanie do 12 mm)
5. Szerokość rezonatora (wymiar między nabiegownikami elektromagnesu): < 34 mm
6. Dobroć własna nieobciążona:  $Q_0 > 5000$
7. Regulacja sprzężenia z torem mikrofalowym – płynna, od silnie podkrytycznego do nadkrytycznego, realizowana za pomocą teflonowego stroika z nasadką
8. Akceptowana częstotliwość modulacji pola magnetycznego: < 200 kHz
9. Dopuszczalna długostrwa amplituda modulacji pola:  $B_{max}/100kHz < 3mT_{pp}$
10. System modulacji: obustronnie umieszczone dwie cewki modulacyjne łączone najczęściej szeregowo i pracujące w układzie rezonansowym.
11. Zastosowanie: uniwersalny rezonator o średniej dobroci własnej przeznaczony do badań próbek z niewielkimi i średnimi stratami dielektrycznymi z otworem stożkowym umożliwiającym naświetlanie próbki umieszczonej w centrum wnęki.



**XR-102D**

W sesji posterowej zaprezentowane będą różne rozwiązania oferowane przez firmę CAVIPAN.

Poster-14

## MODEL OBWODOWY UKŁADU: BADANA PRÓBKA - REZONATOR POMIAROWY DO WYKORZYSTANIA W METODZIE SZYBKIEGO PRZEJŚCIA BADANIA WIDM EPR

**Igor Tazbir, Andrzej Francik**

Wydział Elektroniki Politechniki Wrocławskiej

e-mail: igor.tazbir@pwr.wroc.pl

W pracy przedstawiono wyniki analizy, w postaci charakterystyk czasowych, odpowiedzi obwodu elektrycznego modelującego rzeczywisty układ: badana próbka – rezonator pomiarowy. Metodą symulacji komputerowej przeprowadzono analizę jakościową, w celu pokazania analogicznego zachowania się obwodu elektrycznego i rzeczywistego układu w procesie „szybkiego przejścia”.

W niektórych dziedzinach związanych z analizą zjawisk fizycznych, np. procesów cieplnych [1], stosuje się modelowanie obwodowe. W rezultacie sprowadza się to do rozwiązania równań, najczęściej różniczkowych, ale takie podejście jest uzasadnione, gdyż pozwala na pewną wizualizację elementami R, L, C i używanie narzędzi – metod analizy obwodów elektrycznych znanych z teorii obwodów. Stwarza to możliwości zaangażowania się jednostek zajmujących się „klasyczną teorią obwodów” w dziedziny znacznie od niej odbiegające, np. EPR. Równania różniczkowe (również te o zmiennych współczynnikach) opisujące takie obwody mogą być skutecznie rozwiązywane metodami numerycznymi.

W niniejszej pracy zastosowano znany z literatury [2, 3] obwodowy model RLC, o parametrach skupionych, rezonatora mikrofalowego. Równanie opisujące taki obwód bez uwzględnienia sprzężenia z torem mikrofalowym można zapisać w postaci

$$x(t) = R \cdot y(t) + L \cdot y'(t) + \frac{1}{C} \int y(t) dt \quad (1)$$

przy założeniu zerowych warunków początkowych ( $y^{(n)}(0)=0$ ), gdzie  $x(t)$  jest pobudzeniem układu, a więc falą elektromagnetyczną doprowadzoną falowodem z generatora mikrofalowego do rezonatora, a  $y(t)$  odpowiedzią układu – np. sygnałem prądowym (w zależności od użytej aparatury pomiarowej). Równanie (1) poprawne jest dla układów stacjonarnych, czyli takich, których parametry nie zmieniają się w czasie. Równanie (1) można wykorzystać do opisu układu: rezonator – próbka po zastąpieniu indukcyjności L w równaniu (1) indukcyjnością  $L(B)$  – zależną od indukcji (wolnozmiennego) pola magnetycznego, a w konsekwencji indukcyjnością  $L(t)$ , gdyż indukcja B jest liniową funkcją czasu. Wówczas równanie (1) przyjmie postać

$$x(t) = R \cdot y(t) + L(t) \cdot y'(t) + \frac{1}{C} \int y(t) dt \quad (2)$$

Ponieważ jednak indukcyjność cewki zależy nieliniowo od indukcji B w rezultacie otrzyma się równanie różniczkowe drugiego rzędu:

$$x'(t) = R \cdot y'(t) + L'(t) \cdot y'(t) + L(t) \cdot y''(t) + y(t) \quad (3)$$

opisujące nieliniowy i niestacjonarny obwód elektryczny, w którym

$$L(t) = L_0 \cdot (1 + \eta \cdot \chi'(t) - j \cdot \eta \cdot \chi''(t)) \quad (4)$$

gdzie:

$L_0$  – indukcyjność cewki równoważnej rezonatorowi mikrofalowemu zawierającym badaną próbkę, określona w warunkach znacznego odstrojenia od rezonansu EPR,

$\eta$  – współczynnik wypełnienia rezonatora przez próbkę,

$\chi'$  – dyspersja (część rzeczywista podatności magnetycznej próbki),

$\chi''$  – absorpcja (część urojona podatności magnetycznej próbki).

Dyspersja i absorpcja zależą od indukcji  $B$  stałego (wolnozmiennego) pola magnetycznego w następujący sposób:

$$\chi'(B) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{\gamma T_2 (B_0 - B)}{1 + T_2^2 \gamma^2 (B_0 - B)^2} \quad (5a)$$

$$\chi''(B) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 \gamma^2 (B_0 - B)^2} \quad (5b)$$

gdzie:

$\chi_0$  – statyczna podatność magnetyczna próbki,

$\omega_0$  – pulsacja rezonansowa wnęki zawierającej próbkę, określona przy odstrojeniu od EPR,

$T_2$  – stała czasu relaksacji spin – spin (parametr próbki),

$\gamma$  – stosunek żyromagnetyczny (zwykle 2,8 MHz/Gs),

$B_0$  – wartość rezonansowa indukcji stałego (wolnozmiennego) pola magnetycznego.

Jak wcześniej wspomniano indukcja  $B$  jest liniową funkcją czasu  $t$ , więc w równaniach (3a) i (3b) podstawiono  $B=at + b$ , dla uproszczenia założono:  $a=1$ ,  $b=0$ , oraz przyjęto stałe:

$$S_1 = \frac{1}{2} \cdot \chi_0 \cdot \omega_0 \cdot T_2$$

$$S_2 = \gamma \cdot T_2$$

i wtedy (5a) i (5b) przyjęły postać

$$\chi'(t) = \frac{S_1 \cdot S_2 \cdot (B_0 - t)}{1 + S_2^2 \cdot (B_0 - t)^2} \quad (6a)$$

$$\chi''(t) = \frac{S_1}{1 + S_2^2 \cdot (B_0 - t)^2} \quad (6b)$$

Indukcyjność zastępczą rezonatora zawierającego próbkę opisuje, dla składowej absorpcyjnej  $\chi''$  podatności, wyrażenie

$$L(t) = L_0 \cdot (1 + \eta \cdot \chi''(t)) \quad (7)$$

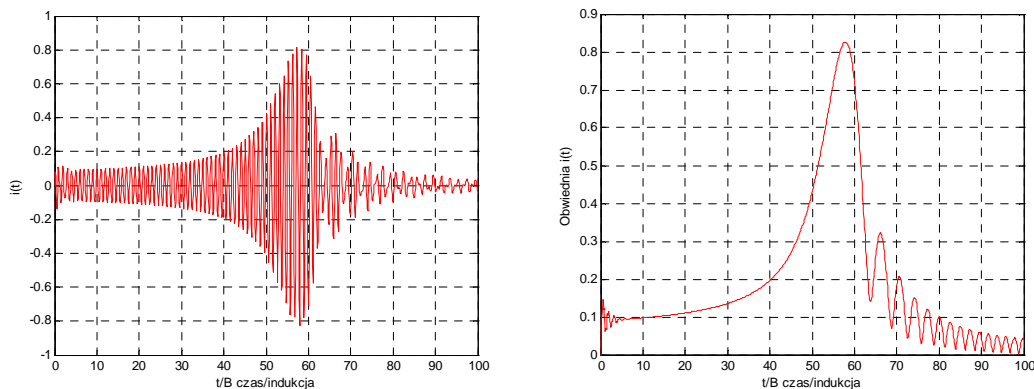
Natomiast pochodna równania (7) po czasie jest równa

$$L'(t) = L_0 \cdot \eta \cdot \frac{d}{dt} \chi''(t) = L_0 \cdot \eta \cdot \frac{2 \cdot S_1 \cdot S_2^2 \cdot (B_0 - t)}{[1 + S_2^2 \cdot (t - B_0)^2]^2} \quad (8)$$

Po podstawieniu pochodnej indukcyjności  $L(t)$ , opisanej wyrażeniem (8) do równania (3) otrzymuje się „gotowe” równanie dla składowej absorpcyjnej indukcyjności  $L(t)$ . Równanie to rozwiązano metodą numeryczną w programie Matlab wykorzystując procedurę

ode23 i otrzymano odpowiedź  $y(t)$  – prąd płynący w obwodzie modelującym rezonator mikrofalowy pod wpływem sinusoidalnego pobudzenia  $x(t)$  – napięcia przyłożonego do tego obwodu.

Na rysunku 1. przedstawiono odpowiedź oraz moduł obwiedni odpowiedzi obwodu na pobudzenie sinusoidalne w funkcji czasu.



Rys.1. Odpowiedź obwodu modelującego i moduł obwiedni tej odpowiedzi.

Można zauważyć, że krzywa modułu obwiedni przedstawiona na rys. 1. przypomina krzywą absorpcji EPR rejestrowaną przy szybkim przejściu [4]. Może to sugerować poprawność zastosowanego modelu obwodowego RLC, który można łatwo rozbudować tak, by uwzględniał bardziej złożone widma w tym także oddziaływania nadształtne.

### Literatura

- [1] Marek Długosz, Wojciech Mitkowski, Jerzy Baranowski, Paweł Skruch, Układy obwodowe w modelowaniu procesów cieplnych budynków, Archiwum Konferencji PTETiS 2011.
- [2] Poole Ch., Electron Spin Resonance, Int. Publ. Div. John Wiley, New York 1967.
- [3] Siegman A. E. Mikrofalowe masery krystaliczne, WNT, Warszawa 1967.
- [4] Talpe J. Theory of experiments in paramagnetic resonance, Oxford, 1971.



Poster-15

**IDENTYFIKACJA KOMPLEKSÓW ADSORPCYJNYCH W PROCESIE  
KATALITYCZNEJ REDUKCJI NO<sub>x</sub> WĘGLOWODORAMI NA  
METALOZEOLITACH NIKLOWYCH – BADANIA EPR I HYSORE****T. Mazur<sup>1</sup>, K. Podolska-Serafin<sup>1</sup>, P. Pietrzyk<sup>1</sup>, M. Chiesa<sup>2</sup>, Z. Sojka<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska.<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Torino, Via P. Giuria. 7, 10125 Torino, Italy.

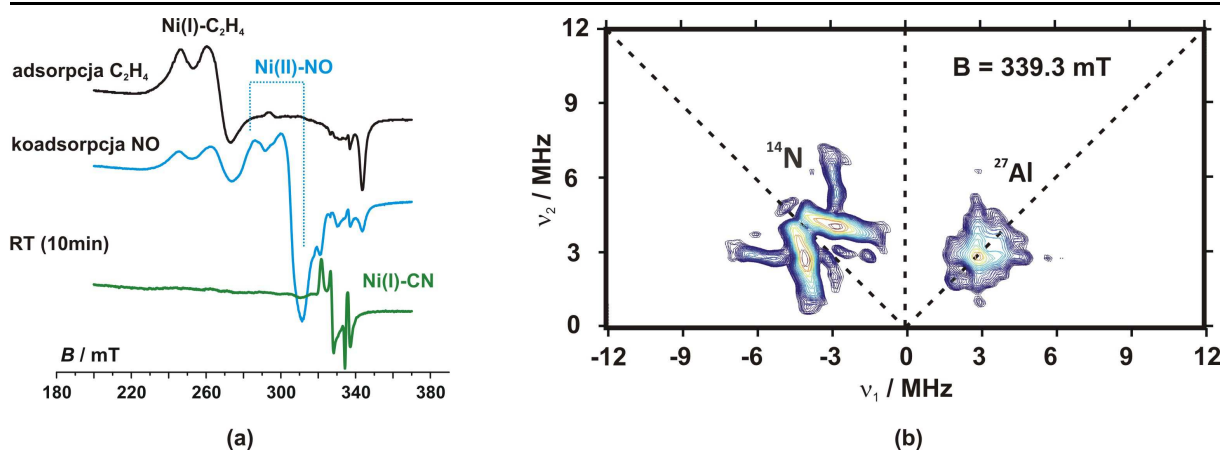
e-mail: tomasz.w.mazur@uj.edu.pl

W trakcie procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu, NO<sub>x</sub>, węglowodorami (HC-SCR *de*NO<sub>x</sub>) na katalizatorach niklowo-zeolitytowych powstają paramagnetyczne produkty przejściowe. Ich struktura jest związana z przepływami ładunku i spinu elektronowego w obrębie jednostki centrum metalicznego - ligand. Aktywność analogicznych układów zeolitytowych zależy od natury centrów aktywnych (rodzaju metalu, stopnia utlenienia, liczby koordynacyjnej) odpowiedzialnych za aktywację reagentów SCR (NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Badania nad strukturą magnetyczną i elektronową takich adduktów dostarczają wielu informacji na temat mechanizmu HC-SCR. Ze względu na paramagnetyczny charakter badanych adduktów kompleksowy opis mechanizmu reakcji możliwy jest dzięki połączeniu magnetycznych technik spektroskopowych (CW-EPR i impulsowy EPR), technik pomocniczych takich jak IR z obliczeniami DFT struktur i parametrów spektroskopowych.

Badane katalizatory to zeolity BEA i ZSM-5, w których pozycje wymienny zajmują kationy niklowe (Ni<sup>2+</sup>) wprowadzone na drodze wymiany jonowej. Układ ten został sprawdzony w skali laboratoryjnej pod względem efektywności SCR z prostymi węglowodorami (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) jako czynnikami redukującymi.

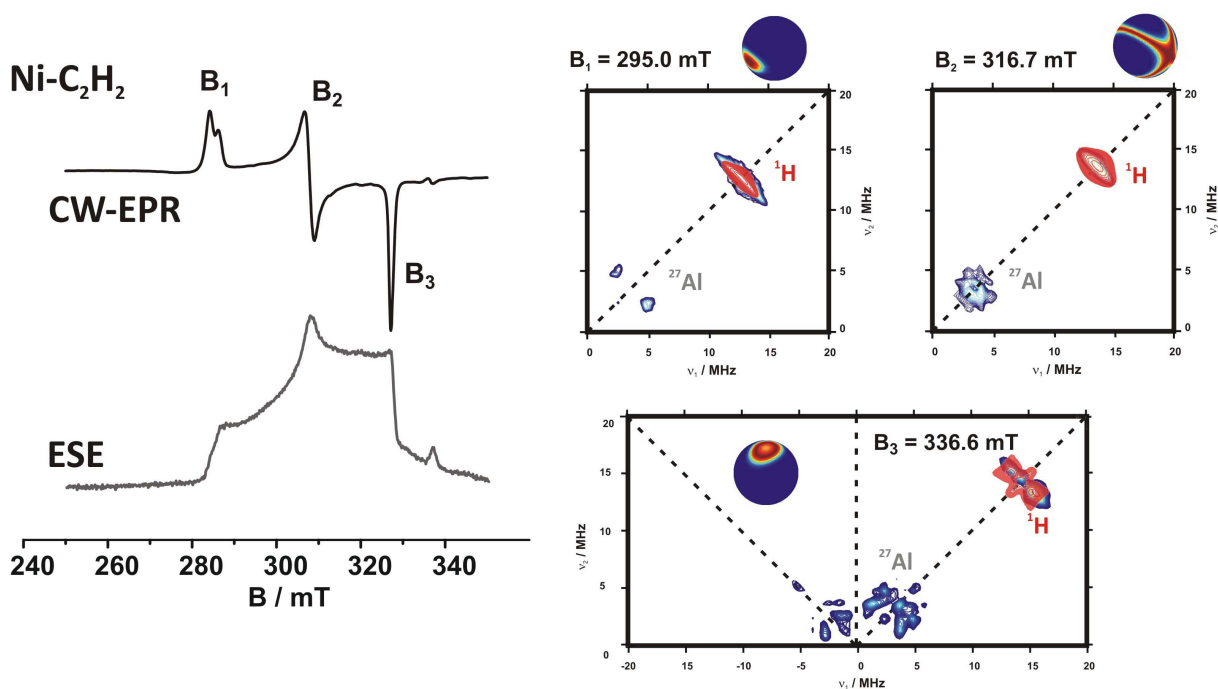
Oddziaływanie cząsteczek gazowych z jonami niklu może zachodzić na sposób nieredoksy lub redoksy, ze zmianami obsadzeń elektronów na powłokach *d* jonu metalu. Zrozumienie zachodzących zjawisk towarzyszących temu oddziaływaniu wymaga wglądu nie tylko w centrum metaliczne, ale również i jego najbliższe otoczenie koordynacyjne. Ze względu na możliwość pomiarów bardzo słabych oddziaływań magnetycznych (rzędu kilku do kilkudziesięciu MHz) o naturze dipolowej, techniki impulsowej spektroskopii EPR pozwalają na osiągnięcie tak sprecyzowanego celu. Najszerze zastosowanie znajduje tutaj metoda HYSORE (HYperfine Sublevel CORrelation Spectroscopy), bazująca na zjawisku echa spinowego, obrazująca korelacje spinowe w postaci dwuwymiarowych map.

Dotychczas prowadzone badania obejmowały pomiary IR/DRIFT, CW-EPR oraz testy katalityczne z wykorzystaniem znakowanych izotopowo reagentów (<sup>13</sup>CO, <sup>17</sup>O<sub>2</sub>, <sup>15</sup>NO). Pozwoliło to na identyfikację i ustalenie sposobu wiązania dla szeregu kompleksów nitrozylowych (Ni<sup>2+</sup>NO), karbonylowych (Ni<sup>+</sup>(CO)<sub>n=1-4</sub>) oraz ponadtlenkowych (Ni<sup>2+</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Wykorzystano również obecność naturalnych izotopów (<sup>27</sup>Al (*I* = 5/2), <sup>14</sup>N (*I* = 1)) do pomiaru oddziaływania kwadrupolowego. Z uwagi na stopień skomplikowania rejestrowanych jedno- i dwuwymiarowych widm EPR do ich interpretacji zastosowano metodę symulacji komputerowej przy użyciu programu EPRsim32 [2] oraz EasySpin [3]. Wnioski płynące z powyższych eksperymentów pozwoliły zaproponować ramowy mechanizm reakcji redukcji tlenku azotu (II) węglowodorami. W trakcie HC-SCR cząsteczki NO są najpierw chemoselektywnie wiązane przez centra metaliczne, gdzie ulegają odwracalnej redukcji tworząc kompleksy nitrozyłowe. Następny krok obejmuje reakcję nowo utworzonych adduktów z cząsteczkami węglowodorów, skutkującą powstaniem ugrupowań typu Ni-CN.



Rys. 1. (a) Widma CW-EPR (77 K) temperaturowo-programowanej reakcji adduktów nitrozylowych niklu(II) w ZSM-5 z  $C_2H_4$ . (b) Widmo HYSCORE (5 K) dla powstającego adduktu cyjankowego (zarejestrowane dla pola  $B = 339.3$  mT).

Na Rys. 1 pokazano widma CW-EPR i HYSCORE dla wybranych etapów reakcji pomiędzy adduktem etylenu z Ni(I) a cząsteczkami NO prowadzącej do powstania ugrupowań cyjankowych. Centrum niklowe zeolitu Ni-ZSM5 zostało również zbadane pod kątem aktywacji wiązania potrójnego w cząsteczce acetylenu (Rys. 2). Wybrane parametry hamiltonianu spinowego zestawiono w Tabeli 1. Posłużą one jako więzy eksperymentalne dla relatywistycznych obliczeń DFT ZORA-SOMF i metodą Pauliego [4] parametrów spektroskopowych, co pozwoli na przypisanie diagnostycznych sygnatur konkretnym strukturom..



Rys. 2. Widma CW-EPR (77 K) oraz ESE (10 K) dla adduktu Ni(I)- $C_2H_2$  wraz z widmami HYSCORE i symulacjami dla tensora oddziaływania nadsubtelnego  $A(^1H)$ . Symulacje zaznaczono na czerwono. Sfery jednostkowe przy widmach HYSCORE ilustrują selektywne orientacje wzbudzone rezonansowo dla wybranych wartości pól magnetycznych  $B_1$ ,  $B_2$  i  $B_3$ .

Tabela 1.

Eksperymentalne wartości parametrów tensorów  $g$  i  $A$  dla wybranych produktów przejściowych reakcji HC-SCR w procesie  $deNO_x$

|                  | Ni(I)-CO | Ni(I)-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | Ni(II)NO-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | Ni(II)-O <sub>2</sub> <sup>-</sup> | Ni(II)-NO |
|------------------|----------|-------------------------------------|--|------------------------------------|-----------|
| $g_{xx}$         | 2,018    | 2,37                                | 2,094                                  | 2,064                              | 2,158     |
| $g_{yy}$         | 2,380    | 2,19                                | 2,057                                  | 2,088                              | 2,205     |
| $g_{zz}$         | 2,436    | 2,06                                | 2,013                                  | 2,167                              | 2,359     |
| $ A_{xx} $ / MHz | 1,0      | 2,3                                 | 2,5                                    | 1,0                                | 6,0       |
| $ A_{yy} $ / MHz | 3,6      | 3,4                                 | 3,5                                    | 5,7                                | 9,0       |
| $ A_{zz} $ / MHz | 1,6      | 4,6                                 | 2,0                                    | 1,3                                | 14,0      |

W pracy po raz pierwszy zarejestrowano widmo adduktów cyjankowych niklu(I) będących etapem pośrednim procesu SCR w reakcji tworzenia wiązania N-N. Obecność tych adduktów do tej pory dokumentowano za pomocą metody FTIR w trybie *operando*. Jednak prezentowane tu pomiary dają po raz pierwszy wgląd w lokalizację grup CN związanych z metalicznym.

#### Literatura

- [1] M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa, in: Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (Eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 28, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 943.
- [2] T. Spalek, P. Pietrzyk, Sojka, *J. Chem. Inf. Model.*, 2005, 45, 18
- [3] S. Stoll, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.* 2003, 380, 464
- [4] T. Mazur, K. Podolska, P. Pietrzyk, Z. Sojka, *Nukleonika*, 2013, 58, 351

#### Podziękowania

T.M. pragnie podziękować Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za współfinansowanie badań w ramach Międzynarodowych Projektów Doktoranckich na Wydziale Chemii UJ. P.P. dziękuje za wsparcie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt IP2011 041871).

Poster-16

**ELECTRON MAGNETIC RESONANCE STUDY OF ROS GENERATED BY  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> BLEACHING WITH TiO<sub>2</sub> COATED  
HYDROXYAPATITE/FLUOROAPATITE****Ireneusz Stefaniuk<sup>1</sup>, Jarosław Bobitski<sup>1</sup>, Bogumił Cieniek<sup>1</sup>, Viktor Zinchenko<sup>2</sup>, Adriana Barylyak<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, Pigonia 1, 35-959 Rzeszow, Poland<sup>2</sup> A. V. Bogatsky Physical-Chemical Institute NAS of Ukraine, Lustdorfskaya Road, 86, Odessa 65080 Ukraine<sup>3</sup> Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska street 69, Lviv

e-mail: istef@ur.edu.pl

TiO<sub>2</sub> is an attractive material to use medically due to the photoactivity it exhibits under illumination in the near ultraviolet (UV) range[1]. Utilised in the body the photoactivity of TiO<sub>2</sub> could allow the development of unique applications as TiO<sub>2</sub> is highly biocompatible in the dark[2], however upon illumination in bodily tissue it releases highly reactive oxygen species (ROS) which are cytotoxic and can induce apoptosis in neighbouring cells[3]. There is a lot of interest in using nanoparticles which are activated by external stimuli as without a stimulus they are harmless and do not cause any adverse side effects. Photocatalysis by titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) could be an alternative or a complement to conventional water disinfection technologies such chlorination. When a catalytic semiconductor powder, such as TiO<sub>2</sub>, is suspended in water and irradiated with near-UV light below  $\lambda < 385$  nm, free hydroxyl HO• radicals are generated. Additional concerns have been raised about the generation of ROS, especially hydroxyl radicals (HO•), when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is exposed to UV irradiation. While H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is an effective agent for bleaching, its mechanism of action is still not clearly understood. It is well known that high concentrations (about 30%) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or low concentrations (about 3.0%) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub> have been used as clinical bleaching agents. The bleaching effect may involve modification of the microstructural integrity of the enamel in deeper regions when a high concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is applied [6]. The mechanism of tooth bleaching is thought to result from the formation of ROS, especially hydroxyl radicals (HO•) generated from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in bleaching agents[7-10]. However, the generation of HO• from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has been shown to be a risk factor during bleaching treatments. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a non-toxic and inexpensive photocatalyst that can be used semipermanently as an environmental purification material[11,12]

We obtained the ESR spectra under blue light and green light irradiation of control, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (S -doped) and FAp-TiO<sub>2</sub>, Hap-TiO<sub>2</sub> samples. The spectra of samples Hap, FAp are presented in Fig. 1. After irradiation of TiO<sub>2</sub> and FAp-TiO<sub>2</sub>, we obtained a characteristic DMPO-OH spin adduct. The spin adduct indicated that HO• was generated through excitation of TiO<sub>2</sub> under blue light irradiation. In the Figure 1 we observe spin adduct of superoxide generated from samples HAp during green light irradiation. EPR spectra of all samples nanopowders were investigated at room temperature using the EPR spectrometer (Bruker multifrequency and multiresonance FT-EPR ELEXSYS E580). All samples were researched in the dark and under blue light radiation (460nm) and green light radiation (525nm) LEDs with illumination 0.01 W/cm<sup>2</sup>.

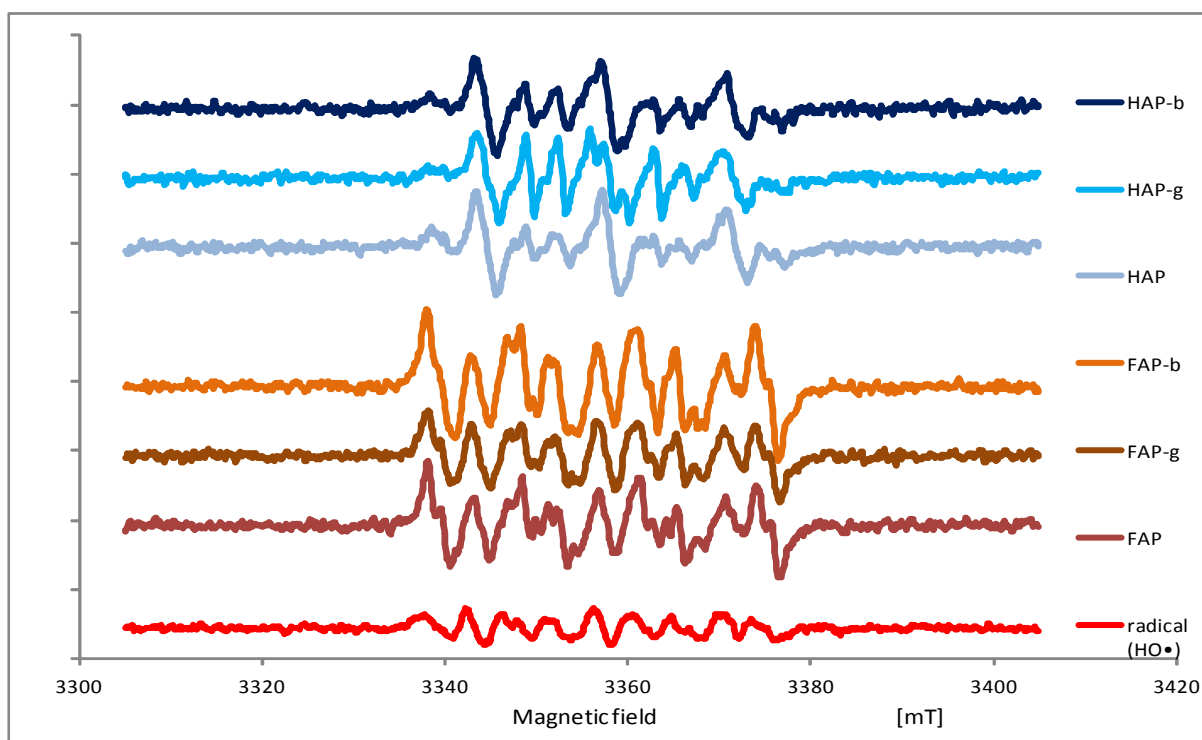


Fig. 1. EPR Spectra under blue (b) light and green (g) light irradiation from control ( $\text{HO}^\bullet$ ), FAP-TiO<sub>2</sub>, and HAP-TiO<sub>2</sub> plus DMSO samples.

In conclusion, our study using EPR spectroscopy and spin trapping has shown that  $\text{HO}^\bullet$  generation through excitation of FAP-TiO<sub>2</sub> is greater than that of HAP-TiO<sub>2</sub>. The antifungal effects resulting from the ability of acrylic resin containing FAP-TiO<sub>2</sub> to generate ROS *via* photocatalysis may be harnessed to develop a wide range of acrylic resins to facilitate denture cleaning.

### References

- [1] Diebold, U., Surf. Sci. Rep. 2003, 48, (5-8), 53-229.
- [2] Zhang, D. Q.; Li, G. S.; Wang, H. B.; Chan, K. M.; Yu, J. C.. Cryst. Growth Des. 2010, 10, (3), 1130-1137.
- [3] Song, M.; Zhang, R. Y.; Dai, Y. Y.; Gao, F.; Chi, H. M.; Lv, G.; Chen, B. A.; Wang, X. M., Biomaterials 2006, 27, (23), 4230-4238.
- [6] Ushigome T, Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada, E, Oda Y. Dent Mater J 2009; 28: 315-323.
- [7] Dahlstrom SW, Heithersay GS, Bridges TE. Endod Dent Traumatol 1997; 13: 119-125.
- [8] Kashima-Tanaka M, Tsujimoto Y, Kawamoto K, Senda N, Ito K, Yamazaki M. J Endod 2003; 29: 141-143.
- [9] Sakai K, Kato J, Kurata H, Nakazawa T, Akashi G, Kameyama A, Hirai Y. Laser Physics 2007; 17: 1062-1066.
- [10] Nonami T, Ishibashi K, Ishibashi T, Kondo O, Takami K. Jpn J Conserv Dent 2001; 44: 37-43.
- [11] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Chem Rev 1995; 95: 69-96.
- [12] Sawada T, Yoshino F, Kimoto K, Takahashi Y, Shibata T, Hamada N, Sawada T, Toyoda M, Lee MC. J Dent Res 2010; 89: 848-853.

### Acknowledgment

The authors (I.S. and B.C.) wish to acknowledge cofunding of this research by Project WND-RPPK.01.03.00-18-052/12-00 of Podkarpacki Region Operational Programme, Poland.

Poster-17

**BADANIA EPR REAKTYWNYCH FORM TLENU NA POWIERZCHNIACH  
W UKŁADZIE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - AMORFICZNE TLENKI METALI d<sup>0</sup>****Kamila Sobańska, Aneta Krasowska, Piotr Pietrzyk, Zbigniew Sojka**

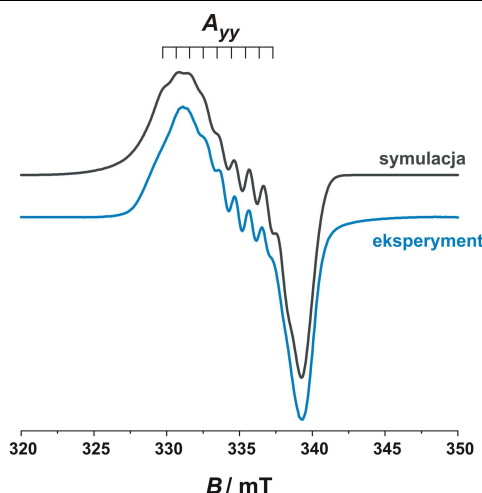
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

e-mail: domaradzka@chemia.uj.edu.pl

Nadtlenek wodoru wykorzystywany jest w syntezie chemicznej jako czynnik utleniający. Tworzenie reaktywnych form tlenu w trakcie rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, takich jak anionorodniki ponadtlenkowe i rodniki wodorotlenowe, będące właściwymi reagentami utleniającymi, zostało szczegółowo poznane dla układów redoksoowych typu Fentona [1], a także dla nieorganicznych układów naśladujących aktywność peroksydazy [2], syntazy [3] i katalazy [4]. Innym przykładem układów aktywnych w fotokatalitycznym tworzeniu reaktywnych form tlenu z udziałem ditlenu i wody są szerokopasmowe półprzewodniki, np. nanokrystaliczny TiO<sub>2</sub> [5]. W ostatnich badaniach pokazano, że reaktywne formy tlenu powstają również w wyniku rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na powierzchniach amorficznych tlenków metali przejściowych d<sup>0</sup>, takich jak Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [5]. Dodatkowo w przypadku Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wykazano, że układy takie są aktywne w reakcji utleniania glicerolu, a aktywność ta ustaje przy zastąpieniu amorficznych form tlenków ich odpowiednikami krystalicznymi [6].

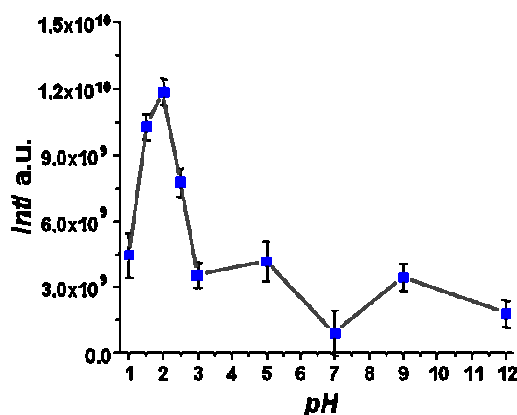
Celem pracy jest identyfikacja powstających w trakcie rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na amorficznych tlenkach niobu(V), tantalu(V) oraz cyrkonu(IV) reaktywnych form tlenu. Proces ten badano przy różnych wartościach pH mieszaniny tlenku i wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Zbadano także wpływ stopnia krystalizacji tlenku na proces rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ze względu na paramagnetyczny charakter reaktywnych form tlenu (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, OH<sup>•</sup>) głównym narzędziem badawczym była spektroskopia EPR. Standardowa reakcja prowadzona była z 30% wodnym roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tlenek metalu po reakcji suszono w temperaturze pokojowej, próbkę przenoszono do ampułki kwarcowej, którą przed pomiarami odgazowywano (10<sup>-3</sup> mbar). Zmiany pH zawiesiny kontrolowano poprzez wprowadzenie do roztworów NH<sub>3(aq)</sub> lub HCl. Widma rejestrowano na spektrometrze Bruker Elexsys 580 (pasmo X, 9.7 GHz). Dodatkowo przeprowadzono próby z pułapką spinową DMPO, co pozwalało na wykrywanie nietrwałych kinetycznie paramagnetycznych produktów reakcji rozpadu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Punkt izoelektryczny badanych amorficznych tlenków wyznaczano za pomocą przyrządu Zetasizer Nano ZS firmy Malvern. Badanie krystaliczności prowadzono za pomocą pomiarów XRD na dyfraktometrze proszkowym Rigaku MiniFlex oraz za pomocą spektrometru ramanowskiego Renishaw InVia sprzężonego z mikroskopem konfokalnym Leica. Technika ramanowska pozwoliła także na wykrycie diamagnetycznych reaktywnych form tlenu takich jak grupy O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Wstępne pomiary badanych tlenków potwierdziły ich amorficzną postać (brak refleksów dyfrakcyjnych oraz diagnostycznych pasm ramanowskich). Badane tlenki charakteryzują się następującymi wartościami pH punktu izoelektrycznego: 2,9 dla Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4,1 dla Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 6,3 dla ZrO<sub>2</sub>. Pomiary EPR próbek proszkowych umożliwiły identyfikację powierzchniowych anionorodników ponadtlenkowych O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. W przypadku amorficznego tlenku niobu(V) obserwowano rombowe widmo EPR z rozdzieloną jedną składową struktury nadsubtelnej (<sup>93</sup>Nb, I = 9/2) przedstawione na Rys. 1. Parametry hamiltonianu spinowego (g<sub>xx</sub> = 1,993, g<sub>yy</sub> = 2,017, g<sub>zz</sub> = 2,032, |A<sub>yy</sub>| = 1 mT, A<sub>xx</sub> i A<sub>zz</sub> nierozdzielone) uzyskane na drodze symulacji komputerowej programem EPRsim32 [7] wskazują na tworzenie



Rys. 1. Widmo EPR (77 K) i jego symulacja komputerowa dla anionorodników ponadtlenkowych na powierzchni amorficznego  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

powierzchniowych kompleksów z rodnikowym ligandem ponadtlenkowym związanych bezpośrednio z centrum metalicznym. Intensywność sygnału EPR bardzo silnie zależy od pH roztworu reakcyjnego (Rys. 2), co sugeruje elektroprotyczny mechanizm tworzenia rodników. Największe stężenia powstających rodników obserwowano przy niskich wartościach pH (ok. 2). Zarówno obniżenie wartości pH jak i jej podwyższenie prowadzi do zmniejszenia intensywności widm EPR.

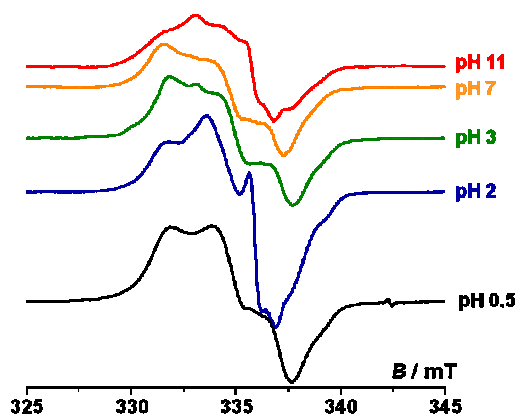


Rys. 2. Zależność intensywności sygnału EPR anionorodników ponadtlenkowych na powierzchni amorficznego  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w funkcji pH mieszaniny reakcyjnej.

Na powierzchni amorficznego tlenku tantalu(V) po reakcji z nadtlenkiem wodoru tworzone są również anionorodniki ponadtlenkowe. W obu przypadkach wzrostowi pH towarzyszy zmiana stężenia anionorodników z maksimum przypadającym w okolicach punktu izoelektrycznego. Dla  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  kształt sygnału EPR ulega dodatkowo zmianie (Rys. 3), co sugeruje obecność przynajmniej dwóch typów centrów paramagnetycznych w badanym układzie. Dla wysokich wartości pH (powyżej 9) sygnał staje się bardzo słaby. Jednocześnie na widmach Ramana pojawia się silne pasmo położone przy  $880\text{ cm}^{-1}$  świadczące o powstawaniu grup  $\text{O}_2^{2-}$ .

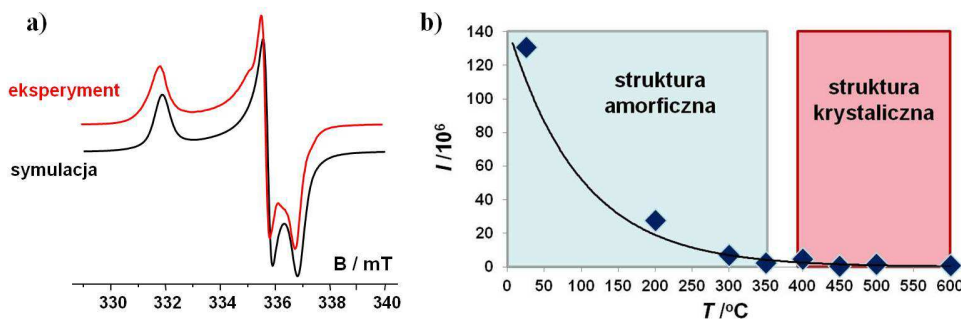
Obserwowane zależności stężenia powstających rodników ponadtlenkowych oraz grup perokso  $\text{O}_2^{2-}$  wskazują na elektroprotyczny mechanizm ich powstawania. Możliwe reakcje chemiczne tłumaczące obserwowane spektroskopowo zmiany można zapisać w postaci następujących sekwencji:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{amorf-OH} = \text{HO}_2^- + \text{amorf-OH}_2^+$ ;  $\text{HO}_2^- + \text{amorf-OH} = \text{O}_2^{2-}$

+ amorf-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>; HO<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = O<sub>2</sub><sup>-</sup> + OH<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O, gdzie amorf-OH oznacza grupy hydroksylowe na powierzchni tlenku.



Rys. 3. Widma EPR (77 K) anionorodników ponadtlenkowych na powierzchni amorficznego Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – zależność kształtu widma od pH roztworu.

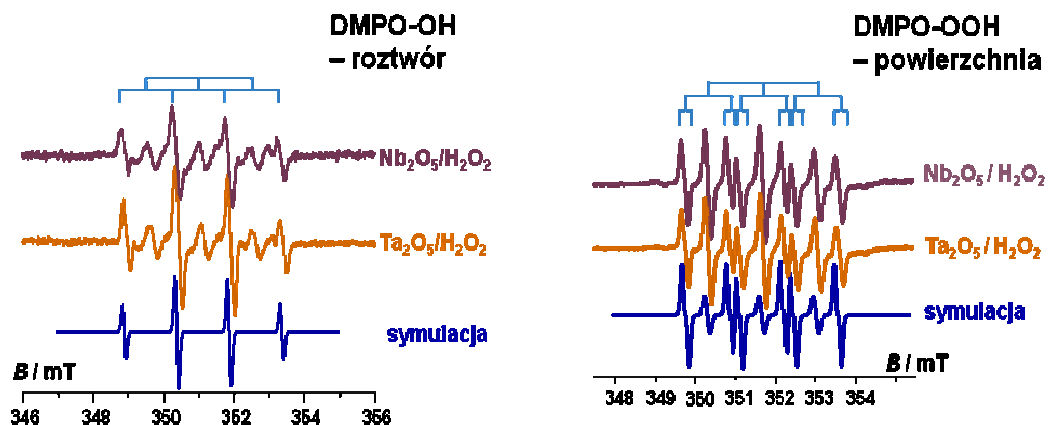
Stwierdzono, że rozkład nadtlenu wodoru z wytworzeniem powierzchniowych rodników nie zachodzi na krystalicznych formach tlenku niobu(V) oraz tantal(V). W przypadku tlenku ZrO<sub>2</sub> stopień krystaliczności próbki wpływa na ilość generowanych reaktywnych form tlenu. W celu zbadania wpływu fazy krystalicznej na obecność rodników O<sub>2</sub><sup>-•</sup> próbki kalcynowane w różnych temperaturach poddano działaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pomiary EPR wykazały obecność anionorodników ponadtlenkowych na powierzchni materiałów. Największą intensywność sygnału zaobserwowano dla próbki niekalcynowanej (Rys. 4). Wraz ze wzrostem temperatury obróbki termicznej tlenku ilość rodników szybko maleje.



Rys. 4. (a) Widmo EPR i jego symulacja komputerowa dla anionorodników ponadtlenkowych generowanych na powierzchni niekalcynowanego, amorficznego ZrO<sub>2</sub> oraz (b) zależność intensywności sygnału EPR w funkcji temperatury wygrzewania ZrO<sub>2</sub>.

Zastosowanie techniki pułapkowania spinowego z wykorzystaniem 5,5-dimetylo-1-pyrolino-N-tlenku (DMPO) umożliwiło obserwację rodników <sup>•</sup>OOH na powierzchniach Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Natomiast w roztworze potwierdzono istnienie adduktów spinowych DMPO–OH<sup>•</sup> (Rys. 5). Wskazuje to na istotne znaczenie elektroprotocycznej równowagi typu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub><sup>-</sup> = O<sub>2</sub><sup>-•</sup> + OH<sup>•</sup> + H<sub>2</sub>O w procesie rozkładu nadtlenu wodoru na amorficznych powierzchniach tlenkowych. Formy przejściowe HO<sub>2</sub><sup>-</sup> mogą powstawać w wyniku protonacji żelu: M–O<sup>2-</sup>–M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub><sup>-</sup> + M–OH<sup>-</sup>–M (M = Nb, Ta, Zr).





Rys. 5. Widma EPR adduktów spinowych DMPO–OH w roztworach oraz DMPO–OOH na powierzchniach amorficznych tlenków  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oraz ich symulacje komputerowe.

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość generowania reaktywnych form tlenu ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^\bullet$  i  $\text{O}_2^{2-}$ ) w trakcie reakcji  $\text{H}_2\text{O}_2$  z amorficznymi tlenkami  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  i  $\text{ZrO}_2$ . Formy te zostały zidentyfikowane na podstawie pomiarów EPR badanych tlenków oraz roztworów z pułapkami spinowymi połączonymi z symulacjami uzyskanych widm, a także pomiarów widm Ramana. Wykazano silną zależność ilości powstających form ponadtlenkowych i perokso od pH mieszaniny reakcyjnej. Wraz ze wzrostem pH stężenie form perokso  $\text{O}_2^{2-}$  rośnie kosztem form ponadtlenkowych  $\text{O}_2^-$ . Badane tlenki okazały się nieaktywne w procesie generowania reaktywnych form tlenu po ich krystalizacji.

#### Literatura

- [1] I. Popivker, I. Zilbermann, E. Maimon, H. Cohen, D. Meyerstein, Dalton Trans., 2013, 42, 16666.
- [2] L. Zhang, L. Han, P. Hu, L. Wang, S. Dong, Chem. Commun., 2013, 49, 10480.
- [3] M. Mukherjee, A. R. Ray, Catal. Commun., 2007, 8, 1431.
- [4] J. Mu, Y. Wang, M. Zhao, L. Zhang, Chem. Commun., 2012, 48, 2540.
- [5] C. M. Lousada, A. J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 9533.
- [6] M. Ziółek, I. Sobczak, P. Decyk, Ł. Wolski, Catal. Commun., 2013, 37, 85.
- [7] T. Spałek, P. Pietrzyk, Z. Sojka, J. Chem. Inf. Model., 2005, 45, 18.

#### Podziękowania

Próbki tlenków niobu(V) i tantalumu(V) otrzymano w ramach współpracy z grupą profesor Marioli Ziółek z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. W badaniach wykorzystano próbki komercyjnego  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  z CBMM Company (Brazylia).

Poster-18  
**EPR STUDY OF LAYERS OBTAINED FROM ZnCrTe TARGET BY PLD METHOD**

**M. Bester, B. Cieniek, M. Kuźma**

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Rzeszow, ul. Pigonia 1, 35-310 Rzeszów

e-mail: kuzma@ur.edu.pl

The Cr-doped ZnTe films have been studied as a new class of diluted magnetic semiconductors with the high Curie temperature [1]. A replacement of Zn atom with Cr in the ZnTe structure introduces not only magnetic impurity, but yields p-type doping as well, what results in a net ferromagnetic exchange interaction [2]. Magnetic properties of epitaxial films of the material being investigated were studied on films obtained by molecular beam epitaxial (MBE) method [3].

We also report ESR measurements on thin films obtained by pulsed laser deposition method (PLD). Layers were obtained from the target ZnCrTe fabricated by pressing of powder CrTe and Zn. The pulse laser Nd:YAG with the wavelength  $\lambda = 1064$  nm was used. Layers were deposited on Si, glass, KCl, and quartz. For ESR measurements the layers on quartz (without ESR signal) were chosen. The ESR spectra were measured using Bruker spectrometer operating in the X-band (9.4GHz) in the temperature range 150-210 K. Observed spectra consist single broad line of the Dyson shape. The temperature dependences of the base parameters of the spectra are collected in Fig.1.

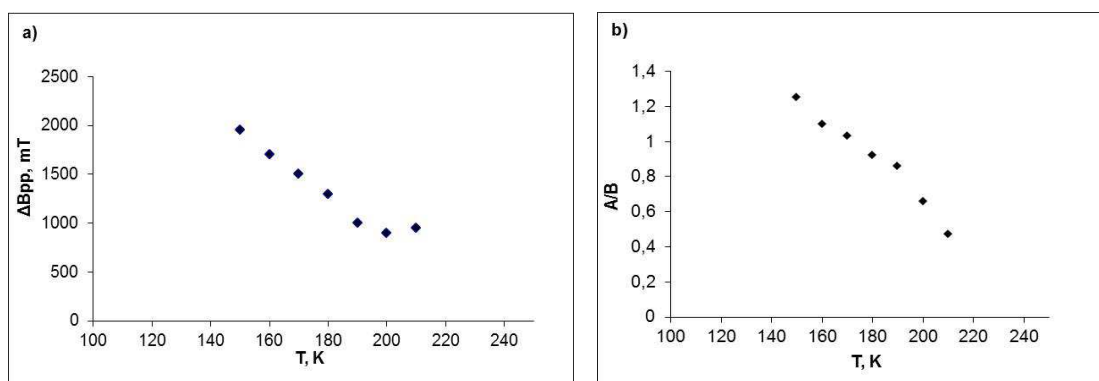


Fig.1. Temperature dependence of parameters of ESR spectra of Zn CrTe thin films: linewidth (a), intensity asymmetry parameter A/B (b).

The results are addressed basing on Huber theory of isotropic exchange coupling of the Heisenberg spin-spin system [4].

#### Literature

- [1] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 6796.
- [2] X. G. Guo, J. C. Cao, X. S. Chen, and W. Lu, *Solid State Commun.*, 2006, 138, 275.
- [3] D. Soundararajan, D. Mangalaraj, D. Nataraj, L. Dorosinskii, J. Santoyo-Salazar, and M. J. Riley, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, 321, 4108.
- [4] D. L. Huber, *Phys. Rev. B*, 197, 26, 3180.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Grant NN 507264740 of Polish Research Centre.

Poster-19

**DYSON LINE AND MODIFIED DYSON LINE IN THE EPR MEASUREMENTS****Volodymyr Popovych<sup>1</sup>, Mariusz Bester<sup>2</sup>, Ireneusz Stefaniuk<sup>2</sup>, Marian Kuzma<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Drogobych State Pedagogical University, Ivan Franko str. 24, 82100 Drogobych, Ukraine<sup>2</sup>University of Rzeszow, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, ul. Pigionia 1, 35-310 Rzeszow, Poland

e-mail: vpopovych@yahoo.com

**Abstract**

The difficulty in determining the EPR resonance line parameters of ferromagnetic semiconductors has been addressed. For these materials the resonance line is very broad and lies at the low resonance field, so that only the part of the line can be detected experimentally. Moreover, the line is of asymmetric (Dysonian) shape described by the line shape parameter  $\alpha$ . We have compared values of line parameters derived by computer fitting of the whole experimental EPR line to the Dyson function (or modified Dyson function) with the values obtained by applying this procedure to the left and the right half of the line.

**Acknowledgment**

This work was supported by grant NN507264470 of Polish National Centre of Science

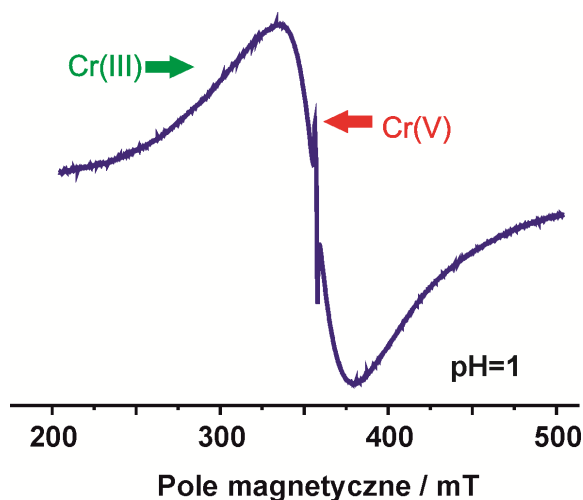
Poster-20

**ILOŚCIOWE BADANIA EPR PROCESÓW REDUKCJI I SORPCJI JONÓW CHROMU NA ZMODYFIKOWANEJ SKROBI ZIEMNIACZANEJ****Jadwiga Szczygieł, Ewa Nawolska, Natalia Ogrodowicz, Ewa Bidzińska, Stanisław Walas, Krzysztof Kruczała**

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

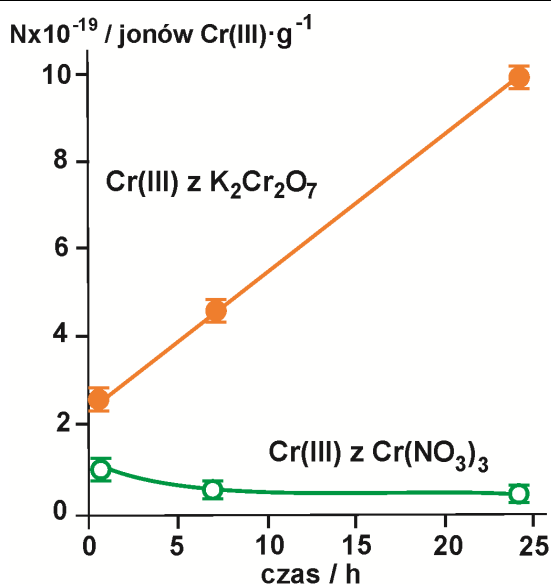
e-mail: jadwiga.szczygiel@uj.edu.pl

W środowisku wodnym chrom tworzy stabilne związki w postaci sześć- i trójwartościowych jonów [1]. Aniony chromu(VI):  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  i  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ze względu na swoje właściwości utleniające, odznaczają się wysoką toksycznością dla organizmów żywych [2] i środowiska wodnego [3]. Dlatego eliminacja tych związków ze ścieków i zbiorników wodnych jest niezbędna. Biosorpcja, wykorzystująca naturalne materiały, jest jedną z obiecujących metod usuwania jonów Cr(VI). Skrobia jest naturalnym, semikrystalicznym polisacharydem, którego składowe: amyloza i amylopektyna tworzą granule z naprzemiennie ułożonych warstw krystalicznych i amorficznych. Jest ona substancją powszechnie dostępną, biodegradowalną i bioodnawialną. Ze względu na właściwości i strukturę wewnętrzną granul, skrobia może być użyta jako biosorbent związków chemicznych z roztworów wodnych. W szczególności skrobia może wiązać jony metali za pomocą oddziaływań kationów z grupami hydroksylowymi [4,5]. Zazwyczaj, kationy metali przejściowych oddziałują z grupami funkcyjnymi makrocząsteczek poprzez tworzenie kompleksów [6,7] lub redukcji *in situ* (Au, Ag), co prowadzi do wbudowania nanocząstek metali do struktury polimeru. Podobne reakcje omówione zostały w odniesieniu do reakcji kationów metali przejściowych z polisacharydami [8]. Zatem, grupy karbonylowe i hydroksylowe znajdujące się w skrobi mogą działać jako ligandy, jak również reduktory jonów metali. Pozytywny wpływ na wyżej wymienione właściwości mają grupy fosforanowe, w małych ilościach występujących w natywnej skrobi ziemniaczanej. Wcześniejsze badania wykazały, że natywna skrobia ziemniaczana w środowisku kwaśnym, redukuje aniony chromianowe do jonów Cr(V) i Cr(III) przy udziale grup hydroksylowych [Rys. 1].



Rysunek 1. Widmo EPR natywnej skrobi ziemniaczanej po reakcji z jonami Cr(VI).

Powstałe *in statu nascendi* jony Cr(III) wykazują dużą aktywność w wiązaniu się ze świeżo utworzonymi grupami karboksylowymi i/lub karbonyłowymi [Rys. 2].



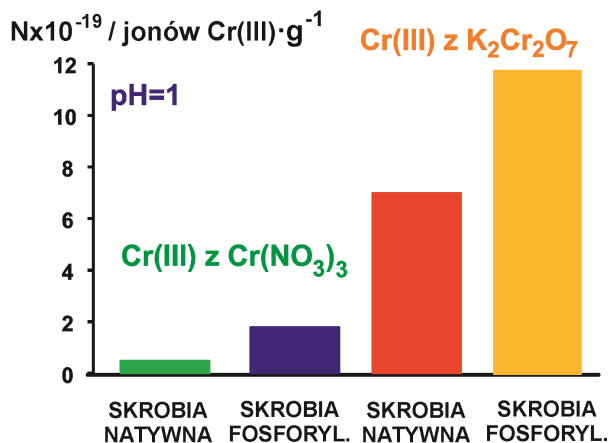
Rysunek 2. Sorpcja jonów Cr(III), powstałych w wyniku redukcji  $Cr_2O_7^{2-}$  lub dostarczonych z roztworu  $Cr(NO_3)_3$ , na granulach skrobiowych. Warunki: pH=1;  $5 \text{ g}_{Cr}/L$ , 5 g skrobi; zawartość fosforu 0,33%

Celem badań było określenie wpływu modyfikacji skrobi ziemniaczanej na procesy redukcji jonów Cr(VI) i sorpcji jonów Cr(III) z roztworów wodnych, oraz porównanie efektywności sorpcji jonów Cr(III) wytworzonych w wyniku redukcji i dostarczonych z roztworu soli.

Badaniom poddano skrobię utlenioną i fosforylowaną. Reakcje modyfikatorów skrobiowych z roztworami  $K_2Cr_2O_7$  oraz  $Cr(NO_3)_3$  prowadzono w szerokim zakresie pH. Zawartość Cr(III) w badanych próbkach oznaczono za pomocą pomiarów ilościowych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Przesącz analizowano na zawartość jonów Cr(VI) metodą kolorymetryczną z difenylkarbazydem (UV-Vis) oraz chromu całkowitego metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA).

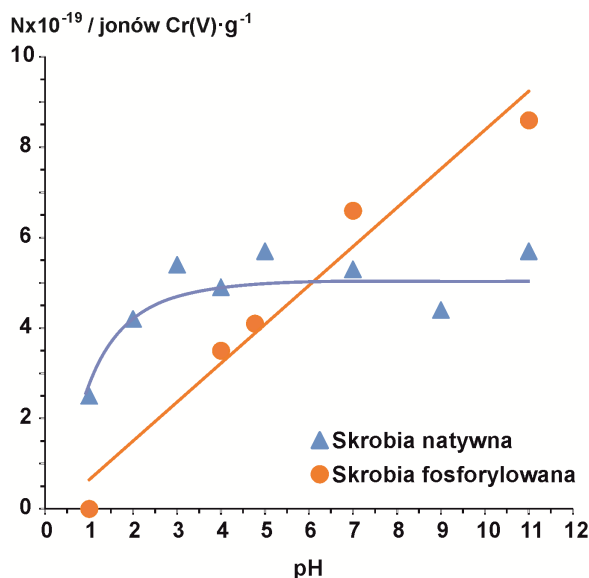
Wykazano, że utlenianie grup  $-OH$  do grup  $-COH$  i  $-COOH$  zmniejsza ilość centrów redukujących. W konsekwencji, ilość jonów Cr(III) i Cr(V) w skrobi wytworzonych w wyniku redukcji jest mniejsza. Natomiast utlenianie nie wpływa na ilość jonów Cr(III) zaadsorbowanych z roztworu  $Cr(NO_3)_3$ .

Fosforylacja skrobi zwiększa ilość jonów Cr(III) ulegających sorpcji, powstałych w wyniku redukcji Cr(VI) w środowisku kwaśnym (pH=1). Podobny efekt obserwuje się w przypadku sorpcji jonów Cr(III) z roztworu  $Cr(NO_3)_3$  [Rys.3].



Rysunek 3. Wpływ fosforylacji skrobi na sorpcję jonów Cr(III) powstałych w wyniku redukcji Cr(VI) lub dostarczonych z roztworu  $Cr(NO_3)_3$ . Warunki: pH=1;  $5 \text{ g}_{Cr}/L$ , 5 g skrobi; zawartość fosforu 0,33%

Ilość jonów Cr(V) związanych ze skrobią natywną niewiele do wartości pH=2, po czym osiąga plateau. W skrobi fosforylowanej zawartość pięciowartościowych jonów chromu zwiększa się wraz ze wzrostem pH roztworu [Rys.4].



Rysunek 4. Wpływ pH na zawartość jonów Cr(V) w ziemniaczanej skrobi natywnej i ziemniaczanej. Warunki: pH=1; 5 g<sub>Cr</sub>/L, 5 g skrobi; zawartość fosforu 0,33%

Badania wpływu modyfikacji skrobi na reakcję z jonami Cr(VI) mogą zostać wykorzystane do ulepszania procesów biosorpcji ścieków zanieczyszczonych związkami sześciowartościowego chromu.

#### Literatura :

- [1] Bielański A., "Podstawy chemii nieorganicznej" tom 2, PWN 2002, Warszawa
- [2] Levina, A., Codd, R., Dillon, C.T., Lay, P., *Prog. Inorg. Chem.* 2003, 51, 145-250.
- [3] Kotaś, J., Stasicka, Z., *Environ. Poll.* 2000, 107, 263-283.
- [4] Szymońska, J., Wiczorek, J., Molenda, M.; Bielańska, E., *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 4054-4059.
- [5] Ciesielski, W., Tomasik, P., *Thermochim. Acta* **2003**, 403, 161-171.
- [6] Kruczala, K., Schlick, S., *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103 (11), 1934-1943.
- [7] Dyrek, K., Kruczala, K., Sojka, Z., Schlick, S., *J. Phys. Chem.* 1993, 97(36) 9196-9200
- [8] Khachatryan, K., Khachatryan, G., Fiedorowicz, M., Para, A., *Carbohydr. Polym.*, 2013, 98, 568-573.

Autorzy pragną podziękować prof. dr hab. Krystynie Dyrek i dr Elżbiecie Wendzie za cenne wskazówki przy interpretacji wyników.

Poster-21

**OXIDATIVE STABILITY OF THE LIPID FRACTION IN BAKERY PRODUCTS - THE EPR STUDY****M. Kozłowska<sup>1</sup>, K. Zawada<sup>2</sup>, A. Żbikowska<sup>3</sup>, I. Wawer<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Warsaw University of Life Sciences (WULS-SGGW), Faculty of Food Sciences, Department of Chemistry, Nowoursynowska 159C St., 02-776 Warsaw, Poland<sup>2</sup>Medical University of Warsaw, Faculty of Pharmacy, Department of Physical Chemistry, Warsaw, Poland<sup>3</sup>Warsaw University of Life Sciences (WULS-SGGW), Faculty of Food Sciences, Department of Food Technology, Nowoursynowska 159C St., 02-776 Warsaw, Poland

e-mail: katarzyna.zawada@wum.edu.pl

Bakery products such as biscuits belong to the group of convenient food products that are often sought by consumers. Biscuits may contain high amounts of fats, which should have high oxidative stability and suitable plasticity. The type of fat has significant impact not only on physical and sensory properties of high fat products, but also on their nutritional characteristic. Particularly important is the composition of fatty acids, including the content of polyunsaturated fatty acids that are important nutrients which, however, are prone to oxidative reactions. That kind of reactions decreases the quality and functional properties of biscuits, and reduces their shelf-life [1]. To slower the oxidative deterioration, the synthetic and natural antioxidants may be added. The use of synthetic antioxidants such as BHA (*butylated hydroxyanisole*) or BHT (*butylated hydroxytoluene*) is restricted because of their toxicity. Therefore spices and herbs, as well as their extracts, may be important ingredients of bakery products as sources of biologically active substances with antioxidant activity, such as polyphenols. Not only do they have antioxidative effect, but their presence in foods may also improve the health value of bakery products [2].

Many techniques are used to estimate the antioxidant effect of natural antioxidants on oxidative stability of fats. Some examples are differential scanning calorimetry (DSC), oxygen consumption test or different accelerated aging tests. As the oxidation of lipids proceeds through radical mechanism, also electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy can be used to monitor the lipid oxidation. This approach was used in this study.

As natural antioxidants source, the thyme and rosemary extracts have been used, in concentration of 0.02% and 0.2% per the mass of fat used for the dough. BHA, in 0.02% concentration, has been used as a standard antioxidant. The lipid phase extraction of the baked product was performed immediately after baking and after 7, 14 and 21 days of the baked product being in storage at 60 °C, and the extracted samples were kept refrigerated until analysis.

For spin trapping experiments the PBN spin trap has been used and the formation of free radicals during accelerated aging at elevated temperature in its presence has been measured according to Velasco with modifications [3]. The intensity of radical adducts spectra after 6 hours of accelerated aging was taken as a measure of oxidation susceptibility.

The obtained spectra exhibited different patterns, dependent on the phase of storage of studied products. For samples collected just after baking the spectra are characteristic for PBN adducts in moderately viscous environment, and are similar to the spectra obtained for sunflower [4] and virgin olive [5] oils (Fig. 1). The lowest intensity of EPR spectra of radical adducts has been observed for the sample with 0.2% rosemary extract, followed by BHA sample. For all samples with antioxidants, both synthetic (BHA) and natural, concentration of spin adducts significantly lower than for the control sample has been observed.

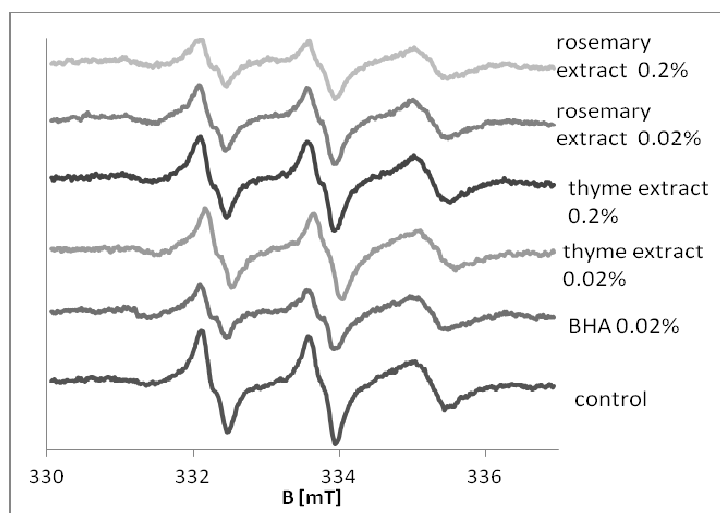


Fig.1. Representative EPR spectra of PBN adducts accumulated after 6 hours for lipid fraction of bakery products, extracted immediately after baking

After 7 day of storage, the above pattern was observed only for samples with the rosemary extract, in both concentrations; for all other samples the spectra that can be ascribed to nitroxide radicals in the restricted rotation regime have been obtained (Fig. 2). This restricted rotation regime pattern was observed also for all samples after 2 and 3 weeks of being in storage. This difference in spectral patterns can be ascribed to a viscosity difference, since all samples exhibiting the restricted rotation spectra were solid at room temperature, while all the samples extracted immediately after baking and samples with the rosemary extract after 7 days of storage were fluid. The amount of radical adducts formed after one week of storage was the highest for samples with rosemary extract, for both concentrations, and it was significantly higher than that observed for all other samples. At this stage, only the samples containing the thyme extract had lower intensity than the control sample. As for the relative intensity after 2 weeks, for samples with thyme extract it was still lower than for the control sample, for the BHA sample it was the same as for the control sample, and for samples with rosemary extract it was still higher than for the control sample, though the difference was much less prominent than after one week. After 3 weeks, very low intensity was observed for all samples.

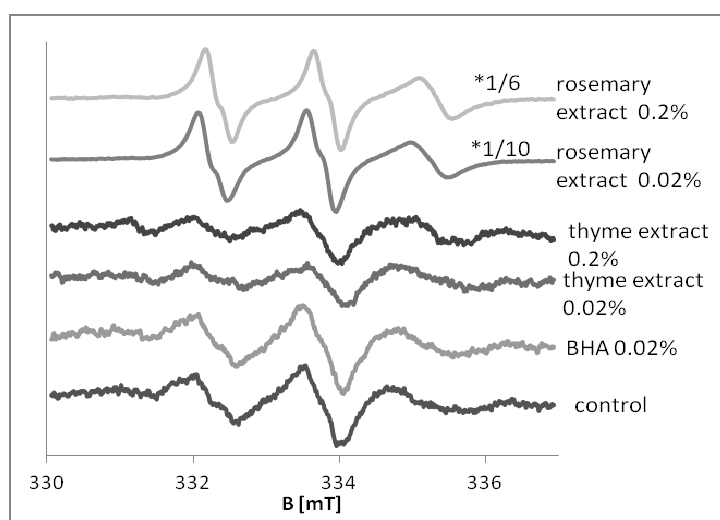


Fig.2. Representative EPR spectra of PBN adducts accumulated after 6 hours for lipid fraction of bakery product, extracted after 7 day storage at 60 °C

The intensity of EPR spectra measured after 6 hours of adduct accumulation was lower for aged samples than for the fresh ones, with the exception of samples with rosemary extract,



for which the highest intensity was obtained after 7 days of storage. It could be due to the decreased amount of unsaturated fatty acids in aged samples, which is suggested by the change in viscosity.

According to the results obtained in this study, thyme extract can be used as natural antioxidant source for the preparation of bakery products, as it inhibited the formation of radicals during oil oxidation comparably to BHA. However, based on spin-trapping experiments results, it seems that rosemary extract, though widely used as a lipid oxidation inhibitor, should be used with care in fat-rich products exposed to high temperatures.

#### Literature

- [1] N. R. Grosso, A. V. A. Resurreccion, *J. Food Sci.*, 2002, 67, 1530.
- [2] D. Boskou, *Trends Food Sci. Tech.*, 2006, 17, 505.
- [3] J. Velasco, M. L. Andersen, L. H. Skibsted, *Food Chem.*, 2004, 85, 623.
- [4] D. Pingret, G. Durand, A.-S. Fabiano-Tixier, A. Rockenbauer, C. Ginies, F. Chemat, *J. Agric. Food Chem.*, 2012, 60, 7761.
- [5] V. Papadimitriou, T.G. Sotiroudis, A. Xenakis, N. Sofikiti, V. Stavyiannoudaki, N.A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta*, 2006, 573–574, 453.

Poster-22

**SPIN TRAPPING STUDIES OF ANTIOXIDANT PROPERTIES OF ESSENTIAL OILS IN LIPID SYSTEMS****Katerina Makarova, Kinga Drażikowska, Beata Suska, Katarzyna Zawada, Iwona Wawer**

Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Warsaw, 1 Banacha Street, 02-097 Warsaw, Poland

e-mail: kmakarova@wum.edu.pl

Since the middle ages, essential oils have been widely used for virucidal, fungicidal, bactericidal, antiparasitical, insecticidal, medicinal and cosmetic applications. In nowadays, the use of essential oils as functional ingredients in pharmaceutical, sanitary, cosmetic, agricultural and food industries is gaining wide interest because of increasing concern about potential potentially harmful synthetic additives[1]. Within the wide range of the above-mentioned products there is a common need of natural substances with not only pleasant smell but also with a preservative action, aimed to avoid lipid deterioration, oxidation and spoilage by microorganisms. In this case, the essential oils and their components are gaining constantly increasing attention because of their relatively safe status, their wide acceptance by consumers, and their exploitation for potential multi-purpose functional use [2].

Essential oils are extracted from various aromatic plants. Because of the mode of extraction, they contain a variety of volatile molecules such as terpenes and terpenoids, phenol-derived aromatic components and aliphatic components [3].

Generally, essential oils have been widely studied most from the viewpoint of their flavour and fragrance chemistry only for flavouring foods, drinks and cosmetics goods. However, the essential oils is a natural sources of phenolic components, so the investigators are attracted to evaluate their activity as antioxidants or free radical scavengers.

In the present work, we report the results of a study aimed to compare radical scavenging properties of 5 essential oils widely used for skin care products such as creams and bath salts. The studied essential oils are Rosmarini aetheroleum (rosemary), Menthae piperitae aetheroleum (peppermint), Lavandulae aetheroleum (lavender), Thymi aetheroleum and *Aurantii amari aetheroleum*. Antioxidant and radical-scavenging properties were tested by means of 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) assay and spin trapping EPR utilizing Nt-butyl-a-phenylnitron (PBN) spin probe. Fenton reaction in the presence of ethanol was used to generate free radicals. In DPPH test the strongest radical scavenging properties were observed for Thyme essential oil (353 mg/ml), followed by Peppermint (194 DPPH mg/ml), Lavender (4 mg/ml) and Rosemary (1 mg/ml), whereas the weakest one were observed for Orange essential oil (0.16 DPPH mg/ml). In Fenton reaction, the Thyme and Orange showed the lowest antioxidant activity as compared to the reference Fenton system. Since essential oils are known to be lipid soluble, we also conduct studies of essential oils in Fenton reaction in the presence of lipids. In this study two model lipids were used, namely 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC) and 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC). The obtained results suggested that in the presence of DOPC lipids, the  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{PBN}^{\cdot}\text{CHCH}_3(\text{OH})$  radicals are formed in both phases, i.e. water and lipids, and all studied essential oils showed similar antioxidant activity. Whereas, in DPPC system, the additional type of PBN/X radical adduct was generated.

**Literature**

- [1] Reische, D., Lillard, D. A., and Eitenmiller, R. R., Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology, 1998: p. 423-448.  
[2] Ormancey, X., S. Sisalli, and P. Coutiere, PCA, 2001. 157(1): p. 30-40.  
[3] Edris, A.E., Phytother. Res., 2007. 21(4): p. 308-323.

## Poster-23

**A QUANTITATIVE METHOD FOR NITRIC OXIDE DETERMINATION BASED ON A DOUBLE SPECTROSCOPIC ACTIVITY OF CARBOXY-PTIO**

**Gabriela Drabik<sup>1,2</sup>, Antonina Chmura-Skirlińska<sup>1</sup>, Ryszard J. Gurbiel<sup>1,3</sup>, Małgorzata Dutka<sup>3</sup>, Wojciech Froncisz<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Jagiellonian Centre for Experimental Therapeutics, Jagiellonian University, Cracow, Poland

<sup>2</sup>Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Cracow, Poland

<sup>3</sup>Department of Molecular Biophysics, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University,

e-mail: gabriela.drabik@uj.edu.pl

Carboxy-PTIO is a nitronyl-nitroxide spin trap, broadly used as a specific NO• scavenger. As a paramagnetic molecule containing a chromophore group it possesses a double spectroscopic activity, manifested by well-defined and easily interpretable EPR and UV-Vis spectra. Reaction with NO• changes distribution of the SOMO orbital of carboxy-PTIO: from isotropically delocalised over both nitrogen atoms (which results in 5-line EPR spectrum with amplitude ratio: 1:2:3:2:1), to an anisotropic electron distribution of carboxy-PTI (EPR spectrum of 9-lines, with identical amplitudes). Transition n-π\* (SOMO) gives a maximum of absorbance by 561 nm for carboxy-PTIO [1], with  $\epsilon_{561} = 901 \text{ [cm}^{-1} \text{ M}^{-1}\text{]}$ . This maximum does not overlap neither the absorbance band of carboxy-PTI, nor the absorbance band of the relevant hydroxylamines or oxoammonium cations, developed as a consequence of reaction of carboxy-PTIO/PTI with a number of reducing (e.g. O<sub>2</sub>•-) and oxidating agents (e.g. ONOO•) respectively. Due to the complementarity of selective EPR, and sensitive UV-Vis spectroscopy, a quantitative and highly informative method of NO• concentration monitoring, in context of the physiological condition of a biological system (e.g. endothelial cells culture), can be developed.

One approach to optimise the method for the quantitative purposes is to monitor the kinetics of the reaction of carboxy-PTIO with NO• (usageing standard NO-donors, e.g. DEA-NO) by UV-Vis and EPR spectroscopy simultaneously. The quantitative interpretation of UV-Vis spectra is focused on the decline of the absorbance intensity at 561 nm. Interpretation of EPR spectra is based on determination of its components ratio: carboxy-PTIO and carboxy-PTI, which is assessed by spectra deconvolution.

**References:**

- [1] K. Nakahara, S. Iwasa, J. Iriyama, Y. Morioka, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *Electrochim Acta*, vol. 52, pp. 921–7, 2006

**Acknowledgments:**

This study was supported by European Union from the resources of the European Regional Development Fund under the Innovative Economy Programme (grant coordinated by JCET-UJ, No POIG.01.01.02-00-069/09)

Poster-24

**CORRELATION OF EPR AND OPTICAL SPECTROSCOPY DATA FOR Cr<sup>3+</sup> AND Mn<sup>2+</sup> IONS DOPED INTO YTTRIUM ALUMINUM BORATE YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> CRYSTAL – EXTRACTING LOW SYMMETRY ASPECTS****Czesław Rudowicz<sup>1</sup>, Paweł Gnutek<sup>1</sup>, Muhammed Açıkgöz<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Institute of Physics, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastów 17, 70–310 Szczecin, Poland<sup>2</sup> Faculty of Arts and Sciences, Bahcesehir University, Beşiktaş, 34353, İstanbul, Turkey

e-mail: crudowicz@zut.edu.pl

Yttrium aluminum borate YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (YAB) crystals doped with rare-earth (RE) ions have been extensively used as technologically important materials [1-6]. Since dopant ions may result in different laser wavelengths, YAB crystals doped with transition metal (TM) ions have also been investigated. Electron magnetic resonance (EMR or EPR) spectroscopy was employed to study Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> doped YAB single crystal to determine the spin-Hamiltonian parameters at room temperature [7, 8]. Our analysis of the crystal structure data and the available EPR spectra has revealed considerable low symmetry features. These findings indicate an approximated nature of the previous interpretation of EPR spectra and necessitate their reconsideration taking into account low symmetry aspects.

In our previous studies a semiempirical superposition model (SPM) analysis has been utilized to predict the zero-field splitting parameters (ZFSPs) for Mn<sup>2+</sup> [9] and Cr<sup>3+</sup> [10] ions located at possible cation sites in YAB. The theoretically predicted ZFSPs corroborate the significance of low symmetry aspects. Comparison of the experimental ZFSP values obtained from EPR measurements with the theoretical ones enables analysis of the structural distortions induced by dopant ions at the Y<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> sites. This analysis indicates that the ZFSPs of the six-coordinated Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> centres are well described by a structural model for the Y<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> sites based on the angular distortions of the surrounding oxygens. The results obtained from our SPM analysis support the earlier finding that Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions substitute for Al<sup>3+</sup> ions in YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

It would be useful to complement these predictions by additional consideration of the available optical data [8,11-13]. Using these data, additional calculations are carried out to correlate the EPR and optical spectroscopy data. This extension of our work on Mn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> doped in YAB [9, 10] would enable to verify and enhance the reliability of our predicted SPM/ZFSPs and the distortion models. The calculations are based on the distortion models arising from the analysis of the experimental ZFSP values obtained from EPR measurements for Cr<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions at the Y<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> sites in YAB [9, 10]. Subsequently, the crystal field parameters (CFPs) for Cr<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions located at possible cation sites in YAB are also predicted utilizing the SPM/CFP analysis. To assess the relative strength of the trigonal and lower symmetry crystal fields as well as their effects on the ZFSPs, both the trigonal and monoclinic CFPs are calculated. So obtained CFP values serve as input for the Crystal Field Analysis (CFA) package [14] to calculate the energy levels. In this way, information on the distortions around the Cr<sup>3+</sup> centres in YAB (and to a certain extent also for Mn<sup>2+</sup> centres) obtained using the energy levels data from optical spectroscopy [8, 11-13] may be correlated with that obtained using the ZFSP data from EPR measurements [7, 8]. However, for Mn<sup>2+</sup>:YAB the available optical experimental data are not sufficient to enable adequate correlation. The results our analysis support the earlier finding [8] that Cr<sup>3+</sup> ions substitute for Al<sup>3+</sup> ions in YAB, whereas the substitution of the Mn<sup>2+</sup> ions for Al<sup>3+</sup> in YAB ions is less firmly confirmed. Major difficulty in interpretation of the EPR and optical spectroscopy data

for Mn ions in YAB appears to be due to the existence of different valence states, namely, 2+, 3+, and 4+. Deeper analysis of the available optical data [13] suggests that Mn<sup>4+</sup> ions are also observed in the optical spectra of Mn:YAB. Hence, similar CF calculations may be also carried out for Mn<sup>4+</sup> ions in YAB. In view of the most recent study [15] of EPR spectra of Cr<sup>3+</sup> ions in the Van Vleck paramagnet EuAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, a comparative analysis of the ZFSPs for Cr<sup>3+</sup>:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Cr<sup>3+</sup>:EuAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> is also warranted. Doubts arise concerning the SPM/CFP methodology used to explain the values of the <sup>4</sup>A<sub>2</sub> splitting, i.e. the ZFS of Cr<sup>3+</sup> ions, since only the final results were provided, whereas the detailed computations have been omitted in [15]. These aspects will be also considered in this study.

### References

- [1] J.T. Lin, *Laser Optonics*, 1990, 34.
- [2] D. Jaque, J. Capmany, S. Qarcia, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 325.
- [3] N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, M.D. Melekhova, A.V. Mokhov, *Opt. Mater.*, 2004, 26, 443.
- [4] T. Bodnar, V.V. Filippov, N.V. Kuleshov, N.I. Leonyuk, V.V. Mal'tsev and O.V. Pilipenko, *Inorg. Mater.*, 2008, 44, 863.
- [5] H. Liu, X. Chen, L. X. Huang, X. Xu, G. Zhang and N. Ye, *Mater. Res. Innov.*, 2011, 15, 140.
- [6] A. Majchrowski and I.V. Kityk, *Ferroelectrics Lett.*, 2002, 29, 31.
- [7] A.M. Vorotynov, G.A. Petrakovski, Ya.G. Shiyan, L.N. Bezmaternykh, V.E. Temerov, A.F. Bovina, P. Aleshkevych, *Phys. Solid State*, 2007, 49, 463.
- [8] J.P.R. Wells, M. Yamaga, T.P.J. Han, M. Honda, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15, 539.
- [9] M. Acikgoz, P. Gnutek, *Optical Materials*, 2014, 36, 1311.
- [10] M. Acikgoz, P. Gnutek, C. Rudowicz, *Optical Materials*, 2014, 36, 1342.
- [11] J.-P. Zhang, G. Chen, H.-B. Zhou, *Commun. Theor. Phys. (Beijing, China)*, 2006, 45, 1121.
- [12] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M. Grinberg, E. Beregi, and L. Kovacs, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, 14, 5229.
- [13] A.S. Aleksandrovsky, I.A. Gudim, A.S. Krylov, V.L. Temerov, *Phys. Solid State*, 2007, 49, 1695.
- [14] Y.Y. Yeung, C. Rudowicz, *Computers and Chemistry*, 1992, 16, 207.
- [15] A.D. Prokhorov, E.E. Zubov, A.A. Prokhorov, L.F. Chernush, R. Minyakaev, V.P. Dyakonov, and H. Szymczak, *Phys. Status Solidi B*, 2013, 250, 1331.

Poster-25

**RELATYWISTYCZNE OBLICZENIA DFT PARAMETRÓW WIDM EPR  
POWIERZCHNIOWYCH ADDUKTÓW NIKLU Z KLASTERAMI ZEOLITÓW****Katarzyna Podolska-Serafin, Piotr Pietrzyk, Zbigniew Sojka**

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska

e-mail: podolska@chemia.uj.edu.pl

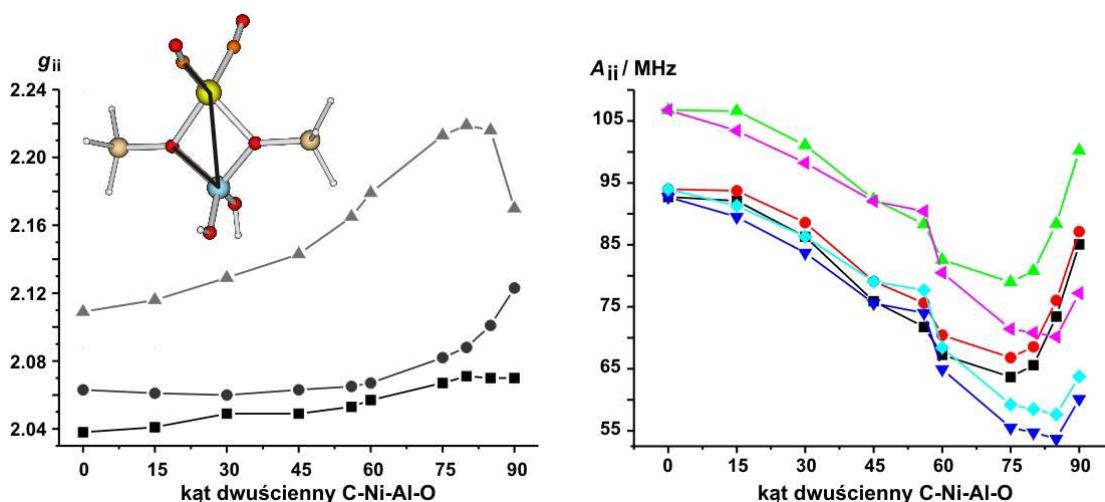
Adsorpcja małych cząsteczek na centrach paramagnetycznych jest jednym z istotnych etapów reakcji katalitycznych. Układy takie w naturalny sposób stanowią odpowiedni obiekt do badań metodą spektroskopii EPR. W przypadku kompleksów powierzchniowych uzyskanie z widm EPR pełnej informacji o strukturze elektronowej oraz otoczeniu koordynacyjnym centrum metalicznego jest utrudnione, ponieważ układy takie charakteryzują się zazwyczaj przypadkową orientacją centrów paramagnetycznych, ich niską symetrią oraz heterogenicznością. Dlatego zastosowanie relatywistycznych obliczeń DFT parametrów widm EPR (tensory  $g$  i  $A$ ) dla zoptymalizowanych modeli geometrycznych pozwala na identyfikację badanych struktur oraz interpretację molekularną wyznaczonych przez symulacje komputerowe z widm eksperymentalnych parametrów widmowych (podejście takie nazywamy spektroskopią komputerową). Obliczenia parametrów hamiltonianu spinowego wymagają optymalizacji określonego schematu obliczeniowego (ab initio lub DFT) dla każdego badanego układu. W szczególności należy z dużą starannością wybrać [1]: (a) potencjał korelacyjno-wymienny, (b) zestaw baz funkcyjnych, (c) relatywistyczne poprawki do funkcji falowej (np. ZORA, Pauli, DKH), (d) przybliżenie operatora sprzężenia spinowo-orbitalnego, (e) sposób obliczania parametrów magnetycznych (metoda jedno- lub dwukomponentowa) lub ewentualnie pełne relatywistyczne obliczenia czterokomponentowe (dostępne jednak tylko dla małych układów molekularnych).

W pracy zaprezentowano wyniki obliczeń DFT dla wybranych przykładów kompleksów paramagnetycznych jonów niklu o znanej strukturze krystalograficznej, wykorzystanych głównie do ustalenia poprawnego schematu obliczeniowego, jak i modeli klastrów centrów zeolitowych oddziałujących z małymi cząsteczkami gazowymi ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ).

Optymalizacji modeli molekularnych wyciętych z sieci zeolitów ZSM-5 oraz BEA i terminowanych atomami wodoru o zamrożonych pozycjach, dokonano w programie Gaussian09 [2] w metodzie B3LYP/6-311G(d, p). Wartości tensorów  $g$  i  $A$  obliczono w programie ORCA [3] w bazie TZV(P). Do optymalizacji funkcji falowej wykorzystano przybliżenie relatywistyczne zerowego rzędu (ZORA), operator oddziaływania spinowo-orbitalnego przybliżano szeregiem metod uwzględniających w różnym stopniu oddziaływanie elektronowego momentu magnetycznego z własną orbitą oraz sąsiednimi orbitami. Diagramy sprzężeń magnetycznych wykonano za pomocą jednokomponentowej metody opartej na hamiltonianie Pauliego (program ADF [4]).

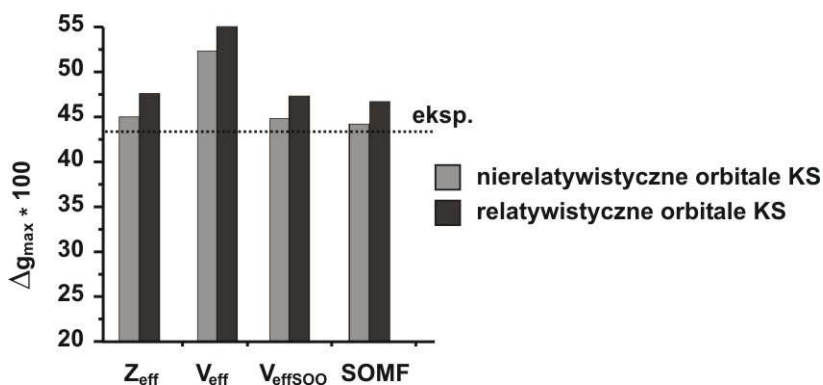
Sygnatury spektroskopowe kompleksów jonów metali przejściowych z małymi cząsteczkami zazwyczaj silnie zależą od geometrii adduktu, na którą dodatkowo może wpływać ciasne otoczenie w kanałach zeolitów. Dlatego przeprowadzono serię obliczeń dla badanych adduktów w geometriach równowagowych oraz zbadano czułość strukturalną parametrów EPR względem wybranych zmiennych geometrycznych (kąty, długości wiązań). Zaprezentowane na Rys.1 wyniki obliczeń składowych tensorów  $g$  i  $A$  dla zmiany kąta dwuosiennego C-Ni-Al-O w modelu  $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CO})_2\text{I}_2$  wskazują na silną zależność składowych  $A_{ii}$ , natomiast składowe  $g_{ii} < 2.1$  są znacznie mniej czułe na skrócenie płaszczyzny ligandów karbonylowych względem płaszczyzny klastru zeolitowego. Równowagowa wartość kąta

dwuściennego dla klastra **I2** wynosi  $58^\circ$ . Powiększenie dystorsji wokół jonu tetraedrycznego  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{O}_{\text{zeol}})_2$  powoduje dalsze obniżenie składowych tensora  $g$  przy jednoczesnym wzroście wartości składowych  $A_{ij}$ . Na widmie eksperymentalnym zaobserwowano występowanie dwóch typów adduktów dikarbonylowych, co może wiązać się z występowaniem dwóch rodzajów kompleksów o różnych wartościach kąta dwuściennego. Przyczyną takiego zachowania jest występowanie pozycji wymiennych w sieci zeolitu o zróżnicowanej topologii. Wyniki uzyskane dla układów modelowych pozwalają na określenie związku pomiędzy parametrami spektroskopowymi a lokalną strukturą centrów niklowych i ich adduktów z cząsteczkami reagentów dla zeolitów niklowych.

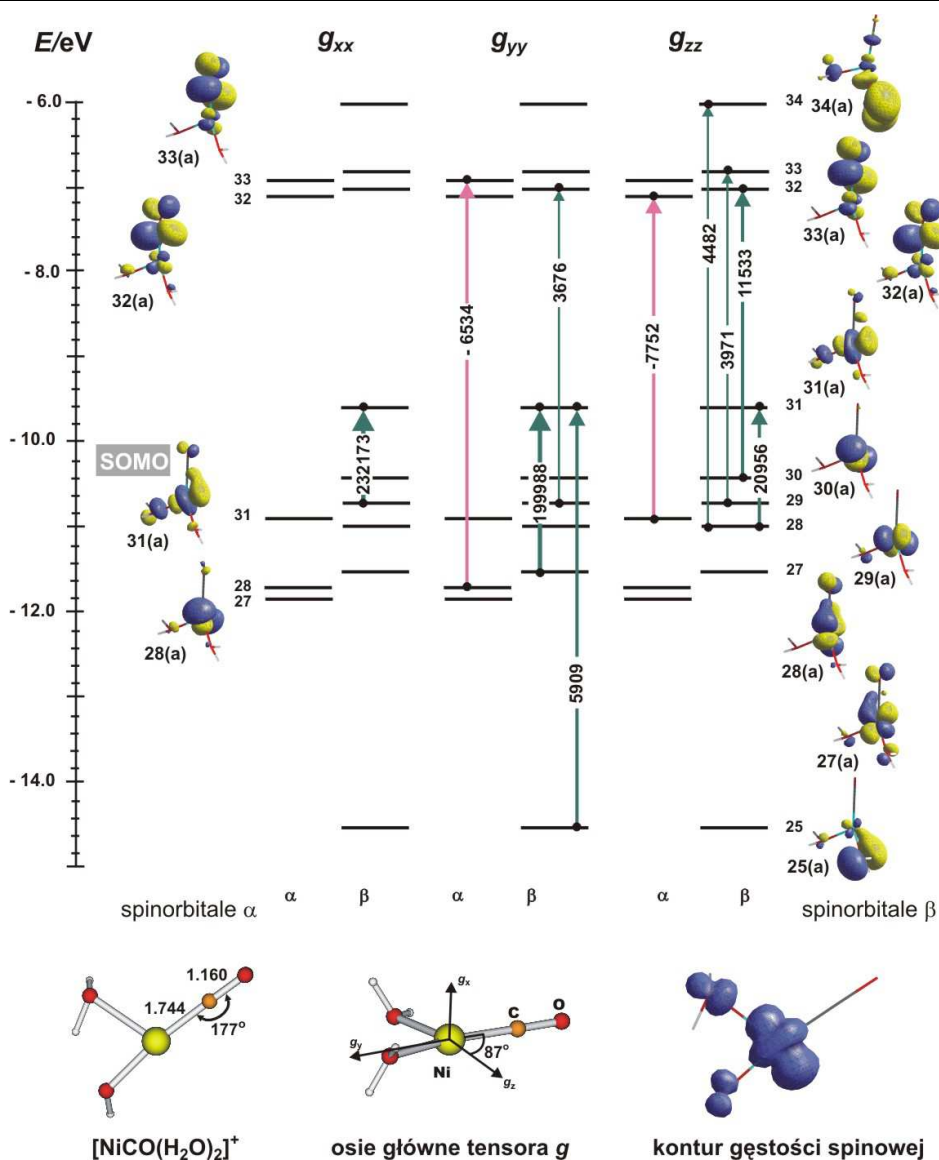


Rys.1. Wpływ zmiany kąta dwuściennego C-Ni-Al-O w modelu  $\text{Ni}^1(\text{CO})_2\mathbf{I2}$  na wartości składowych tensorów  $g$  i  $A$ .

Składowe tensora  $g$  okazały się znacznie bardziej czułe na zastosowany potencjał korelacyjno-wymienny niż na funkcje bazy. Wyraźnie najlepsze (bardziej zbliżone do wartości eksperymentalnych) wyniki otrzymano stosując funkcjonały hybrydowe. Dla zeolitowego kompleksu monokarbonylowego  $\text{Ni}^1$  (Rys.2.) zbadano dodatkowo wpływ efektów relatywistycznych (obliczenia perturbacyjne, metoda jednkomentowa), tj. metody uwzględniania efektu sprzężenia spinowo-orbitalnego (SO) w obliczaniu tensora  $g$ . W tym przypadku najbardziej zgrubne przybliżenie sprzężenia SO bazujące na efektywnym ładunku jądra ( $Z_{\text{eff}}$ ), gdzie udziały 2-elektronowe zostały potraktowane jako ekranowanie udziałów 1-elektronowych, zawyża wartości  $\Delta g_{\text{max}}$  podobnie do przybliżeń uwzględniających wyższe człony oddziaływania SO –  $V_{\text{eff},\text{SOO}}$  i SOMF. Najmniejszą zgodność z eksperymentem uzyskano stosując potencjał efektywny pomijający 2-elektronowe oddziaływanie SO z sąsiednimi orbitami.



Rys.2. Zmiany  $\Delta g_{\text{max}}$  dla kompleksu  $\text{Ni}^1\text{COM7}$  (PBE0/TZV) z uwzględnieniem efektów relatywistycznych i zastosowaniem różnych metod przybliżania sprzężenia spinowo-orbitalnego.



Rys.3. Diagram sprzężeń orbitali Kohna-Shama dla najważniejszych udziałów paramagnetycznych do składowych tensora  $g$  dla kompleksu  $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , bazujący na obliczeniach bez restrykcji spinowej BP/TZP w skalarnym schemacie relatywistycznym opartym na hamiltonianie Pauliego. Sprzężenia magnetyczne zaznaczono strzałkami, odpowiednie udziały (>10%) zostały podane w ppm. Poniżej przedstawiono strukturę kompleksu  $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , orientacja osi tensora  $g$  oraz kontur gęstości spinowej.

Zaobserwowano, iż różnica pomiędzy obliczonymi a eksperymentalnymi wartościami tensorów  $g$  i  $A$  zależy od redystrybucji gęstości spinowej w kompleksie paramagnetycznym. W przypadku spinu zlokalizowanego na centrum metalicznym obliczone wyniki są silnie zależne od wyboru funkcji bazy, a wartości składowych  $g_{ii}$  i  $A_{ii}$  eksperymentalnych i obliczonych są bardziej rozbieżne niż w przypadku rodników zlokalizowanych na ligandzie. W oczywisty sposób jest to związane z udziałem oddziaływania SO.

Molekularną interpretację anizotropii tensora  $g$  można uzyskać korzystając z obliczeń bazujących na skalarnym Hamiltonianie Pauliego, dzięki którym ilościowy opis obserwowanych eksperymentalnie przesunięć  $\Delta g$  względem  $g_e$  można dyskutować bazując na udziale poszczególnych orbitali molekularnych w sprzężeniach indukowanych polem magnetycznym (Rys.3.). Tego typu diagramy pozwalają również na zrozumienie czułości strukturalnej poszczególnych składowych  $g_{ii}$ , jak również są przydatne przy wyjaśnianiu pochodzenia molekularnego niekoicydencji osi głównych tensora  $g$  i tensora struktury nadsubtelnej. Przykład takiej analizy przedstawiono dla modelu kompleksu  $^{13}\text{CO-Ni(I)}$ .



Wartości zaznaczone na schemacie sprzężeń dają wkłady do przesunięć paramagnetycznych ( $\Delta g^{\text{par,occ-virt}}$ ) tensora  $g$ .

#### Literatura

- [1] P. Pietrzyk, K. Podolska, Z. Sojka, Molecular Interpretation of EPR Parameters - Computational Spectroscopy Approaches, Electron Paramagnetic Resonance, B. C. Gilbert, D. M. Murphy, V. Chechik (Eds.), Vol. 23, 264–311, 2013, RSC Publishing.
- [2] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [3] Neese, F. ORCA – An *ab initio*, Density Functional and Semiempirical Program Package, Version 2.8, (Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Bonn, 2011)
- [4] ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands (<http://www.scm.com>)

#### Podziękowania

K. P.-S. dziękuje za finansowanie stażu podoktorskiego w ramach programu “Społeczeństwo-Technologie-Środowisko” na Uniwersytecie Jagiellońskim. Obliczenia kwantowomechaniczne prowadzone częściowo w oparciu o zasoby obliczeniowe ACK CYFRONET AGH w ramach grantu nr MNiSW/IBM\_BC\_HS21/UJ/092/2008.

Poster-26

**DELOCALIZATION ERROR AND 'FUNCTIONAL TUNING' IN KOHN-SHAM CALCULATIONS OF MOLECULAR PROPERTIES****Monika Srebro<sup>1</sup> and Jochen Autschbach<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, R. Ingardena 3, 30-060 Krakow, Poland, e-mail: srebro@chemia.uj.edu.pl

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, NY 14260-3000, USA, e-mail: jochena@buffalo.edu

Theoretical methods based on Kohn-Sham density functional theory (DFT) and its time-dependent (TD) extension remain the 'workhorse' of numerical quantum chemistry, especially for first-principles calculations of ground- and excited-state properties for larger systems, including electronic spectra, electronic dynamic and static linear and higher order 'response' properties, or conformational and/or dynamic averaging of spectra and response properties. Despite widespread popularity and great success of (TD)DFT in the determination of various properties for a wide variety of systems, several problems have been noted in practical calculations that can be traced back to the static correlation problem, and to the delocalization error. [1,2] In the present work we explore the sometimes dramatic impact of the delocalization error and possible benefits from the use of long-range (LC) corrections and 'tuning' of functionals in (TD)DFT calculations of molecular ground-state and response properties. [3-6]

As demonstrated by Perdew et al. in Reference [7], the exact DFT energy  $E(\Delta N)$  varies linearly for electron numbers  $\Delta N$  between integers  $N_i$  with the slope of each segment being equal to negative ionization potential (IP) of the species with integer  $N_{i+1}$  electrons. Approximate DFT functionals do not generally produce the correct straight-line segment behavior of  $E(\Delta N)$  and the discontinuous change in the slope. Instead, there may be pronounced curvature in  $E(\Delta N)$  between integers, which – as discussed by Yang and coworkers [1,2] – is an indication of an unphysical delocalization error. Positive curvature (negative deviation of the  $E(\Delta N)$  curve from linear) indicates that the delocalization of the electronic structure is unphysically too strong. Negative curvature (positive deviation of the  $E(\Delta N)$  curve from linear) implies a too strongly localized (not sufficiently delocalized) electronic structure. The delocalization error manifests directly in calculated chemical and physical properties of molecules. For instance, there is a tendency of approximate density functionals to overestimate the covalent character of dative ligand-metal bonds, or the character of charge-transfer (CT) in the ground state of  $\pi$ -conjugated chromophores. Figure 1a shows the energy of *para*-nitroaniline (pNA) – one of the simplest donor / acceptor 'push-pull'  $\pi$ -chromophore frequently used in computational studies as a benchmark system for molecular response properties – calculated with Hartree-Fock (HF) and selected standard functionals for fractional electron numbers,  $E(\Delta N)$ , with  $\Delta N$  ranging between  $N_i = -1$  and  $+1$ . Coefficients of  $(\Delta N)^2$  obtained from quadratic fits of  $E(\Delta N)$  data points, separately in the electron-deficient ( $\Delta N < 0$ ) and electron-rich ( $\Delta N > 0$ ) regimes, provide numerical measures of the deviation of  $E(\Delta N)$  from linearity. The results reflect trends that are typically observed in such calculations. Namely, HF produces negative curvature, which indicates insufficient delocalization, i.e. an overly strong localization of the pNA electronic structure, while GGA PBE and its hybrid version PBE0 give pronounced positive curvature of  $E(\Delta N)$  associated with over-delocalization. As demonstrated in Figure 1c, the increasing delocalization of the pNA electronic structure when going from HF via PBE0 to PBE, due to the delocalization

error as measured by  $E(\Delta N)$  curvature, is reflected in the degree of delocalization of the amine  $\pi$  lone-pair ( $\pi$ LP(N)) orbital represented by the corresponding localized molecular orbital (LMO). The HF calculations produces a  $\pi$ LP(N) LMO with 5% of its density on the neighboring carbon atom of the aromatic ring, which due to the negative delocalization error is considered to be too small, i.e. the calculations does not represent the physically meaningful extent of the  $\pi$ -delocalization of pNA. On the other hand, PBE gives an increase of %C to 8%. Here, taking into account the large positive delocalization error, the orbital is too delocalized onto the aryl moiety. The extent of the delocalization error and the extent of delocalization of  $\pi$ LP(N) LMO is correlated further with the performance of various methods in predicting CT excitation energies: HF is too high, while PBE and PBE0 too low with respect to accurate wave-function theory results.

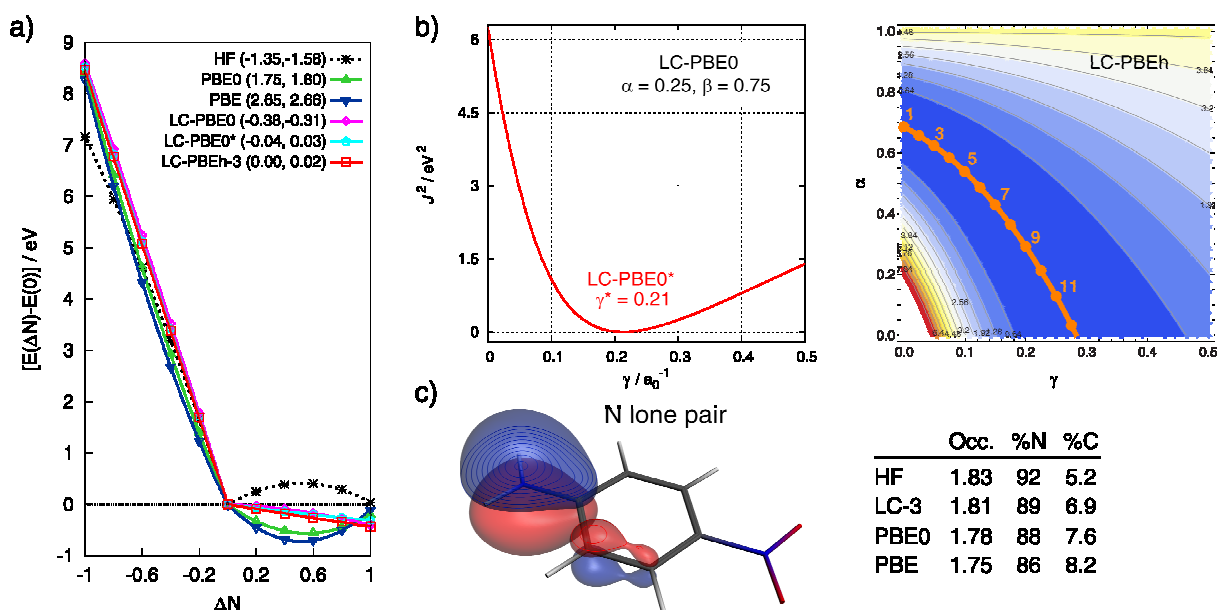


Fig. 1. Panel a): Energy of pNA as a function of fractional electron number  $\Delta N$  relative to neutral system ( $\Delta N = 0$ ) for selected functionals and HF. Numerical values in parentheses provide measures of curvature, and, in the consequence, measures of the delocalization error. Panel b): One- (left) and two-dimensional (right) system-specific tuning of long-range corrected hybrid variant of PBE for pNA:  $J^2$  of Equation (2) as a function of  $\gamma$  and  $J^2$  of Equation (2) as a function of  $\alpha$  and  $\gamma$  respectively. Panel c): Isosurface of amine N lone-pair ‘natural LMO’ in pNA along with occupancy of a parent NBO and percentages of amine N and neighboring C atomic hybrid contributions.

As noticed in the literature, a significant improvement of CT excitations [8] along with low curvature of  $E(\Delta N)$  [9] may be provided by using long-range corrected (LC) functionals, in which the electron repulsion  $r_{12}^{-1}$  is range-separated in the exchange and switches to exact exchange for a large separation between two electrons,  $r_{12}$ , by using for example the standard error function as in 3-parameter expression of Yanai et al. [8]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \text{erf}(\gamma r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\gamma r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

Here,  $\alpha$  and  $\beta$  are dimensionless parameters quantifying the importance of the HF/DFT contribution in the short-range/long-range region. At  $r_{12}$  close to 0, the fraction of HF exchange is  $\alpha$ , and its DFT counterpart is  $1 - \alpha$ . As  $r_{12}$  gets larger, the exchange is increasingly described by the HF expression rather than through DFT, approaching a fraction of  $\alpha + \beta$  with  $r_{12}$  approaching  $\infty$ . LC requires  $\alpha + \beta = 1$ . The range-separation parameter  $\gamma$  determines the balance of DFT to HF exchange at intermediate  $r_{12}$ , governing how rapidly the

long-range limit is attained. A smaller/larger value results in slower/faster replacement of DFT exchange by its HF counterpart with an increase in interelectronic distances. Typical  $\gamma$  values range from 0.3 to 0.5 au in globally parametrized range-separated exchange functionals. As benchmark studies have shown [10], the performance of long-range corrected functionals is very sensitive to the parametrization. In particular, a strong dependence of calculated ground- and excited-state properties on the range-separation parameter has been revealed.

Since  $\gamma$  is a functional of the density and should be system-dependent, a non-empirical ‘tuning’ was proposed whereby  $\gamma$  is chosen system-specifically such that a fundamental condition of exact DFT is satisfied, i.e. the HOMO energy,  $\varepsilon_H$ , matches  $-IP$ , for IP calculated as the difference between the total energy of the system with  $N$  and  $N-1$  electrons based on the same functional / parametrization. [11] Successful IP-tuning of pNA with LC-PBE0 is shown in Figure 1b (left). Here, the IP criterion was applied for HOMO of the  $N$ -electron species and the HOMO of the  $N+1$ -electron species via minimizing a target function:

$$J^2 = \sum_{i=0,1} [\varepsilon_H(N+i) + IP(N+i)]^2$$

Evaluation of  $\varepsilon_H(N+i)$  and  $IP(N+i)$  for an array of different range-separation parameters  $\gamma$  revealed quickly  $\gamma^*$  value which determines the optimally tuned LC-PBE0 for pNA, LC-PBE0\*. As seen in Figure 1a, LC-PBE0 with typical  $\gamma = 0.3$  au already gives a much smaller delocalization error than most other calculations, but the situation improves even further with the IP-tuned LC-PBE0\*. Figure 1b (right) displays  $J^2$  for pNA on a two-dimensional  $\alpha\gamma$  grid, under the LC constraint, i.e.  $\beta = 1 - \alpha$ . The orange line in the valley indicates an essentially continuous range of parameter sets for which  $J^2 \approx 0$ . The question however arises which one is the best? The authors proposed a two-dimensional tuning (2DT,  $\alpha\gamma$  IP-tuning) as a generalization of the aforementioned one-dimensional procedure (1DT,  $\gamma$  IP-tuning). [4] Within the tunable  $\alpha\gamma$  sector, IP-tuned parameter sets are selected and the delocalization error for each is probed. The optimal 2DT functional minimizes  $J^2$  and has the smallest  $E(\Delta N)$  curvature. For pNA, it led to parametrization #3 (LC-PBEh-3, LC-3), which due to essentially zero delocalization error gives physically meaningful extent of  $\pi$ LP(N) LMO and CT energy very close to an accurate wave-function theory reference value.

As has been shown in recent years, the use of LC functionals, functional tuning, and explicit quantification of the delocalization error, have provided valuable insight regarding the performance of (TD)DFT for molecular properties. This is illustrated further by scrutinizing selected molecular properties which probe different aspects of electronic structure. [3-6] In particular, excellent results for a very challenging case of a molecular property that depends directly on the ground-state density, the copper electric field gradient (EFG) in CuCl, are demonstrated. Despite being a seemingly simple diatomic molecule, CuCl poses a difficult case for DFT quantum-chemical modeling. Relativistic highly accurate coupled-cluster theory and experiment place the largest-magnitude EFG tensor element at Cu about -0.3 au, while most popular density functionals fail to reproduce its magnitude, or even the sign. Based on an analysis of the contributions from different orbitals to the Cu field gradient, it was shown that the Cu EFG is coupled to a dative covalent character of the predominantly ionic copper-chloride bond and determined by a highly sensitive balance between the Cu 3p and 3d shells; too much delocalization or too little distorts this balance. The nearly vanishing curvature of  $E(\Delta N)$  in the two-dimensionally IP-tuned functional results in the accurate EFG.

Although molecule-specific parameters for DFT calculations are not particularly satisfying, as they for example break size-consistency, there is considerable value in using ionization potential tuning and delocalization error minimization concepts as diagnostics and to improve calculations of spectroscopic and optical properties at comparatively low computational cost. The findings of the presented studies may provide clues for future

improvements of DFT methods since different molecular properties exhibit varying sensitivity to approximations in the electronic structure model.

### References

- [1] Cohen, A.J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Science* 2008, 321, 792.
- [2] Cohen, A.J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. *Chem. Rev.* 2012, 112, 289.
- [3] Autschbach, J.; Srebro, M. *Acc. Chem. Res.* submitted.
- [4] Srebro, M.; Autschbach, J. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 576.
- [5] Srebro, M.; Autschbach, J. *J. Chem. Theory Comput.* 2012, 8, 245.
- [6] Moore, B., II; Srebro, M.; Autschbach, J. *J. Chem. Theory Comput.* 2012, 8, 4336.
- [7] Perdew, J.P.; Parr, R.G.; Levy, M.; Balduz, J.L. Jr. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49, 1691.
- [8] Yanai, T.; Tew, D.P.; Handy, N.C. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51.
- [9] Vydrov, O.A.; Scuseria, G.E.; Perdew, J.P. *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 154109.
- [10] Rohrdanz, M.A.; Herbert, J.M. *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 034107.
- [11] Baer, R.; Livshits, E.; Salzner, U. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2010, 61, 85.

### Acknowledgements

MS acknowledges financial support from the Foundation for Polish Science Homing Plus programme co-financed by the European Regional Development Fund under Operational Programme Innovative Economy, and the Ministry of Science and Higher Education in Poland 'Outstanding Young Scientist' scholarship.

Poster-27

**INFLUENCE OF ROTATIONAL DYNAMICS  
ON ESR AND 2HNMR LINESHAPE****Aleksandra Kubica-Misztal<sup>1</sup>, Danuta Kruk<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4, 30-059 Krakow, Poland<sup>2</sup> Faculty of Mathematics and Computer Science, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Sloneczna 54, PL-10710 Olsztyn, Poland

e-mail: aleksandra.kubica@uj.edu.pl

A general theory of lineshapes in electron spin resonance (ESR) and nuclear quadrupole resonance (NQR) [1], based on the stochastic Liouville equation, is presented. NQR is one of the key methods providing information on mechanisms of molecular dynamics. The quadrupolar interaction is known as the most reliable probe of biomolecular dynamics. The authors used the mathematical similarity of the Zero Field Splitting (ZFS) and quadrupolar Hamiltonians to apply the "Swedish Slow Motion Theory" [1] to simulate the NQR lineshape. The ESR lineshape for systems with spin  $S \geq 1$  is dominated by the ZFS, while the nuclear analogue are nuclei possessing quadrupole moments and the dominating mechanism of relaxation is nuclear quadrupole interaction. Presented general approach allowed the analysis of ESR lineshape outside of the perturbation theory, which works only when the Redfield condition is fulfilled. The perturbation theory describes only two limited situations. The first case occurs for fast motions, then the Redfield limit  $\omega_X \tau_C \ll 1$ , where  $\omega_X$  is the amplitude of interaction and the time scale of the fluctuations of the interaction is described by  $\tau_C$ . The second opposite situation is when the system can be treated as rigid. Furthermore, the main problem in the analysis of NQR spectra is caused by the fact, that the analysis does not surpass the Lorentzian line, Pake doublet or its superposition. To solve those problems and describe ESR and NQR spectra beyond validity regimes of the perturbation theory the "Swedish Slow Motion Theory" is used. This theory can handle complexes of any symmetry and for any spin. Additional two models of rotational dynamics were applied. Our work presents how the *jump* and *free diffusion* models for static as well as transient ZFS affects the ESR lineshape. The static ZFS is understood as averaged part of spin interaction. This component is time independent only within the molecular fixed frame, while within the laboratory frame (related to external magnetic field) is stochastically fluctuating. This is caused by changing the orientation of molecular frame respect to laboratory frame caused by molecular tumbling. The transient ZFS is deviation of averaged part of Hamiltonian. The *free* and *jump diffusion* mechanisms of motion lead to changes in the orientation of the molecular fixed frame with respect to the laboratory frame. The first model, *free diffusion* was applied to the molecular frame connected with transient ZFS and static ZFS.

The *free diffusion* model describes the situation when the molecule reorients freely in a given time and then jumps to a new orientation (for instance due to collision) and then again reorients freely. The principal axis system of the transient ZFS is described by distortional correlation time, while the molecular frame of static ZFS is described by rotational correlation time. The *jump diffusion* model describes the case when the molecule has a fixed averaged orientation for a time  $\tau$  and then jumps to a new direction. Including new motional models extends the motional model of Brownian diffusion by additional parameter  $\tau$ , the life time of the orientation. Those models were also applied in the description of NQR spectra.

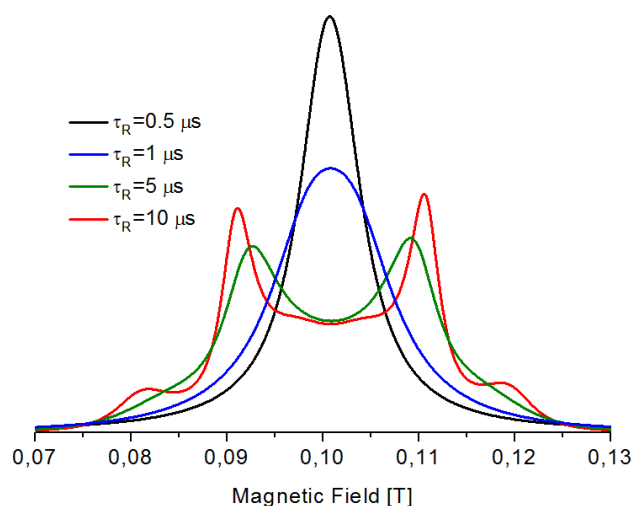


Fig.1. Simulations of NQR spectra at  $B_0=0.1\text{T}$  for  $a_Q=220\text{kHz}$ , for different correlation times  $\tau_R$  [2].

The presented general approach for NQR, works very well for such systems as proteins [2]. Simulations of the NQR spectra for different rotational correlation time obtained by general theory are presented in Figure 1. Examples of ESR lineshape for the free diffusion model are presented in Figure 2.

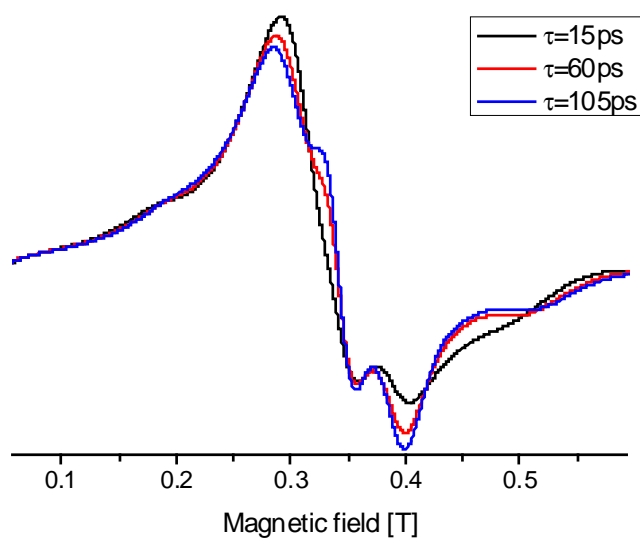


Fig.2. Simulations of ESR spectra for spin  $S=7/2$  at  $B_0=0.34\text{T}$  for varying  $\tau$  - the life time of orientation. Transient ZFS,  $D_T=0.04\text{cm}^{-1}$ , Static ZFS  $D_S=0.045\text{cm}^{-1}$ , distortional correlation time  $\tau_D=15\text{ps}$ , rotational correlation time  $\tau_R=10^7\text{ps}$ .

### References

- [1] T. Nilsson, J. Kowalewski, J. Magn. Reson., 146, 200, 146, 345
- [2] D. Kruk et al., J. Chem. Phys, 2011, 135, 224511
- [3] D. Kruk et al., J. Chem. Phys, 2012, 136, 244509

This work was supported by the Polish National Centre of Science Grant No. DEC 2012/07/N/ST4/00312

Poster-28

**EPR STUDY OF ERYTHROCYTES PROPERTIES AFTER IN VITRO TREATMENT WITH UREA****Anna Pieniążek<sup>1</sup>, Krzysztof Gwoździński<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Department of Thermobiology, University of Lodz, 90-237 Lodz, Poland<sup>2</sup>Department of Molecular Biophysics, University of Lodz, 90-237 Lodz, Poland

e-mail: annap@biol.uni.lodz.pl

Chronic renal failure (CRF) is a debilitating condition which is responsible for high morbidity and mortality of suffering patients. The bad condition of the patient may be exacerbated due to the constant presence of uremic toxins and oxidative stress. The presence of Highly reactive oxygen species react with other molecules (e.g., lipids, proteins, DNA, etc.) that come in contact with them [1,2]. Structural changes in albumin and increase in lipid peroxidation in plasma as well as numerous changes in the structure of the cell membrane of erythrocytes of patients with chronic renal failure were observed [3]. In patients with chronic renal failure has been observed. The lipid composition and fatty acid content in CRF erythrocytes were disturbed [4,5]. Structural changes in the cell membrane may result from the interaction of its components with uremic toxins and/or free radicals. Furthermore, these changes in lipid composition and physical properties of the membrane may also result in the aging process of erythrocytes or premature removal from the circulation. Both high levels of uremic toxins and oxidative stress may influence on lead to higher incidence of complications such as anemia, atherosclerosis, cardiovascular disease, accelerated aging processes [6]. As a consequence of chronic renal failure (uremia), the plasma levels of urea are greatly increased (30-50 mM) above normal (3-7 mM) [7]. Urea is spontaneously decomposed to cyanate and ammonia. Cyanate is rapidly converted into its active form, isocyanic acid. In vitro, isocyanic acid can interact with amino groups of proteins causing their carbamylation [8]. Carbamylation alters the structural properties of proteins by destabilization of their secondary and tertiary structures of proteins, which leads to conformational changes [8].

The aim of this study was to evaluate properties of red blood cells after treatment with urea. The changes in erythrocyte plasma membrane fluidity, conformational state of membrane proteins as well as conformational state of internal components (mainly hemoglobin) were investigated using spin labeling technique in electron paramagnetic resonance (EPR).

Whole blood (under sterile conditions) was incubated with urea to a final concentration of 35 mM or with PBS (control). Isolated erythrocytes, erythrocyte plasma membranes and hemolysate were used to analysis. Lipid fluidity was examined at three different depths of membrane bilayers, using 5-DS, 12-DS and 16-DS (DS-doxylosteoric acid derivatives). For investigation of conformational changes of hemoglobin and membrane proteins two spin labels were used (4-maleimido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, MSL and 4-iodoacetamide-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, ISL). EPR spectra measurements were performed on the Bruker ESP 300 E spectrometer at room temperature.

Incubation of blood with urea resulted in a slightly increase of lipid fluidity of the cell membrane at a depth of 5th and 12 th carbon atom of hydrocarbon fatty acids chain. However, at the 16th carbon atom of hydrocarbon chain of fatty acids no differences in lipid membrane fluidity were observed.

The conformational state of membrane proteins measured using ISL showed a statistically significant change in the rotational correlation time. Both the label MSL and ISL attached to hemoglobin showed no statistically significant changes in the determined parameters.



Erythrocytes and plasma components in CRF patients can be damaged by higher concentrations of urea in the blood, which can lead to carbamylation of lipids, proteins, nucleic acid etc. [8]. Our results showed rather slight changes in plasma membrane fluidity as well as in membrane protein conformation. These results indicated also small changes in hemoglobin structure. These observations can be a results of short time of urea treatment but also might be caused by an absence of other uremic toxins, which also play important role in chronic renal failure.

- [1] F. Antolini, F. Valente, D. Ricciardi, M. Baroni, R.M. Fagugli, *Clin. Chim. Acta.* 2005, 358., 87-94.
- [2] J. Valentini, D. Grotto, C. Paniz, M. Roehrs, G. Burg, S.C. Garcia, *Biomed. Pharmacother.* 2008, 62, 378-382.
- [3] A. Pieniazek, J. Brzeszczynska, I. Kruszynska, K. Gwozdziński, *Free Radic. Res.* 2009, 43., 1008-1018.
- [4] J. Witkowska, J. Bober, D. Chlubek, *Ann. Acad. Med. Stetin.* 2007, 53., 46-51.
- [5] J. Brzeszczynska, M. Luciak, K. Gwozdziński, *Free Radic. Res.* 2008, 42., 40-48.
- [6] R.B. Bhogade, A.N. Suryakar, N.G. Joshi, R.Y. Patil, *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 2008, 23., 233-237.
- [7] D.J. Trepanier, R.J. Thibert, T.F. Draisey, P.S. Caines, *Clin Biochem.* 1996, 29., 347-55.
- [8] S. Jaisson, C. Pietrement, P. Gillery, *Clin. Chem.* 2011, 57., 1499-1505.

Poster-29

## ILOŚCIOWE OZNACZENIA WOLNYCH RODNIKÓW WE KRWI METODĄ EPR JAKO CZYNNIK PROGNOSTYCZNY WYSTĄPIENIA SKURCZU NACZYNIOWEGO U CHORYCH Z KROWTOKIEM PODPAJĘCZYNÓWKOWYM

**Ewelina Grzywna<sup>1</sup>, Krzysztof Stachura<sup>1</sup>, Krzysztof Kruczała<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Klinika Neurochirurgii i Neurotraumatologii, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum

<sup>2</sup>Zakład Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

e-mail: e.grzywna@uj.edu.pl

### Zarys problemu i cele pracy

Skurcz naczyniowy to jedno z najczęstszych i najpoważniejszych powikłań krwotoku podpajęczynówkowego. Jego obecność w badaniach obrazowych naczyń mózgowych u pacjentów z krwotokiem podpajęczynówkowym spowodowanym pęknięciem tętniaka (aSAH = aneurysmal subarachnoid hemorrhage) ocenia się na 30-70%. U 20-30% z nich skurcz naczyniowy ma przebieg objawowy – powoduje niedokrwienie mózgu i rozwój objawów neurologicznych (DIND = delayed ischemic neurological deficits) [1,2]. Stosowane metody oceny ryzyka rozwoju skurczu oparte są na obrazie klinicznym. Brakuje powszechnie uznanych markerów biochemicznych, a to wynika z niedostatecznie poznanej patofizjologii skurczu naczyniowego. Obecny stan wiedzy wskazuje, że rozwój skurczu naczyniowego to skutek kaskady wydarzeń spowodowanych obecnością wynaczynionej krwi, a następnie produktów jej rozpadu w przestrzeni podpajęczynówkowej. Postuluje się, że jedną z kluczowych ról odgrywają wolne rodniki [1,2,3,4]. Obecność niesparowanego elektronu nadaje wolnym rodnikom właściwości paramagnetyczne, które są wykorzystywane w metodach pomiarowych opartych na elektronowym rezonansie paramagnetycznym (EPR). Wyniki oznaczeń z zastosowaniem CMH (CMH = 1-hydroxy-3-methoxycarbonyl-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine) w badaniach nad miażdżycą i chorobą Alzheimera potwierdzają użyteczność tej sondy spinowej w oznaczeniach EPR, co zachęca do prób z użyciem sondy na materiale od pacjentów z krwotokiem podpajęczynówkowym [5].

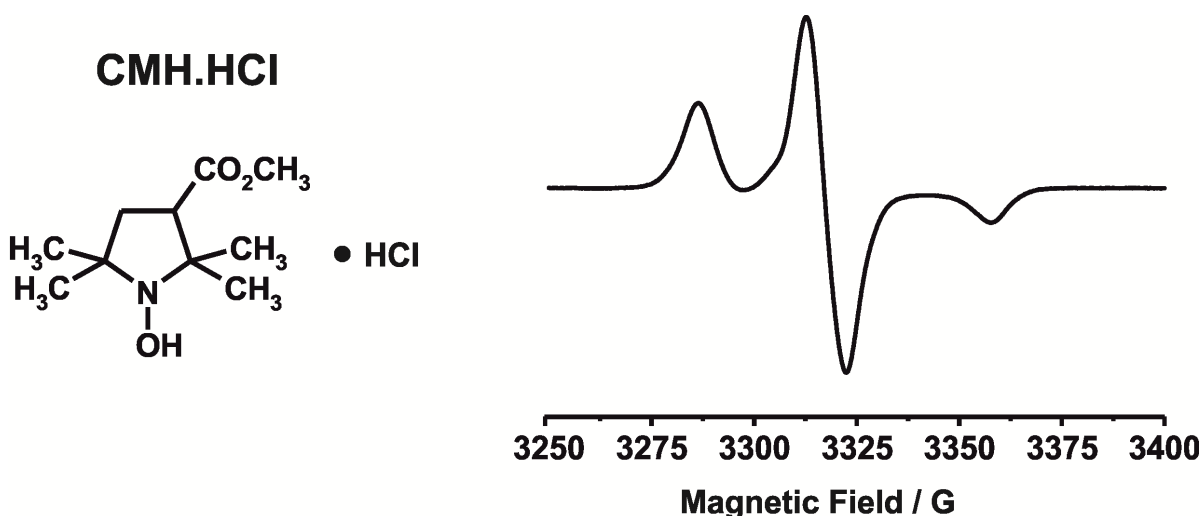
Celem pracy było ustalenie znaczenia stężeń wolnych rodników we krwi żyłnej pacjentów jako niezależnego czynnika prognostycznego wystąpienia skurczu naczyniowego u chorych z nieurazowym krwotokiem podpajęczynówkowym.

### Materiał i metody

Przebadano 24 pacjentów z nieurazowym krwotokiem podpajęczynówkowym spowodowanym pęknięciem tętniaka naczyń mózgowych i 7 pacjentów stanowiących grupę kontrolną (ze zdiagnozowanym niepękniętym tętniakiem naczyń mózgowych). Pacjentów rekrutowano w oparciu o ustalone wcześniej kryteria włączenia i wyłączenia.

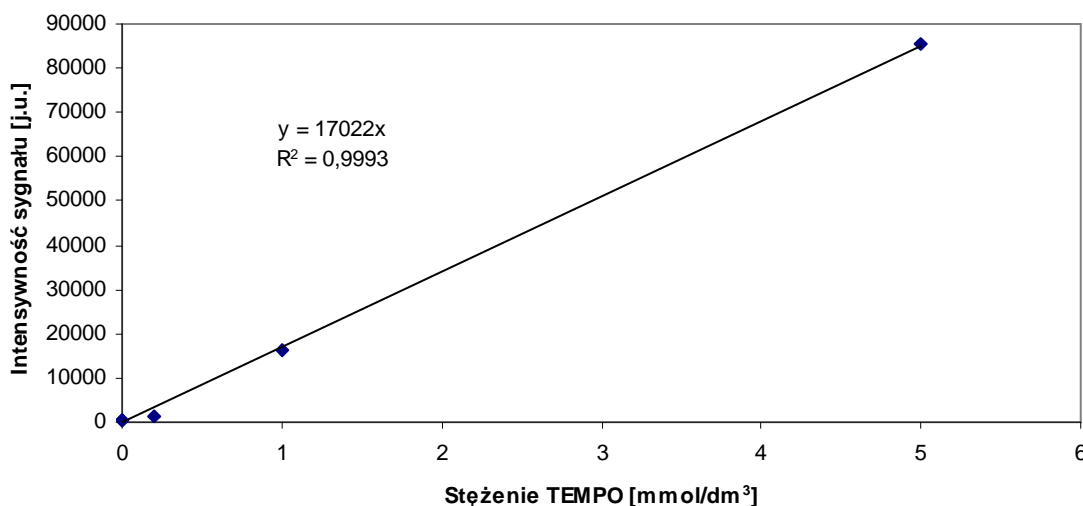
Badanie obejmowało pobranie obwodowej krwi żyłnej w dobach 1, 3-4 i 5-7 od przyjęcia (postępowanie w grupie badanej). U chorych z grupy kontrolnej pobranie krwi żyłnej wykonywane było jednorazowo (przy przyjęciu). Krew pobierano do probówek z heparyną litową i przygotowanym roztworem buforu Krebs-Hepes pH 7.4 (bąbelkowany Ar przez 30min. na lodzie) i sondy spinowej CMH. Stężenie sondy w roztworze roboczym wynosiło 10 mmol/l; krew z roztworem mieszano w stosunku 1:1. Niezwłocznie po pobraniu przygotowywano próbki w kwarcowych rurkach EPR typu 'precision' (Wilmad-Labglass), które natychmiast zamrażano w ciekłym azocie (-196°C). Jednocześnie zabezpieczano próbkę odniesienia (roztwór roboczy).

Widma EPR rejestrowano z użyciem spektrometru Bruker X-band ELEXSYS E500 pracującym w paśmie X, w zakresie 9,4 GHz, przy mocy mikrofal 2 mW i amplitudzie modulacji 0,1 mT. Wszystkie pomiary EPR wykonano w temperaturze 150 K (przystawka temperaturowa ER 4111 VT). Typowe widma EPR sondy CMH w temperaturze 150 K przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Typowe widmo EPR rodników CMH w temperaturze 150K.

Stężenie wolnych rodników w badanych próbkach obliczono w oparciu o krzywą kalibracyjną sporządzoną na podstawie widm roztworów TEMPO (2,2,6,6-tetrametylopiperdydno-1-oksyl) o znanym stężeniu (Rys. 2).



Rys.2. Krzywa kalibracyjna dla TEMPO w temperaturze 150K.

Obecność skurczu naczyniowego oceniano nieinwazyjnie za pomocą przezczaszkowej kodowanej kolorem ultrasonografii dopplerowskiej (TCCD = transcranial color coded doppler) z użyciem aparatu Aloka ProSound 3500SX oraz poprzez codzienną ocenę neurologiczną (m.in. skala NHISS). Uzyskane dane opracowano statystycznie z wykorzystaniem programu STATISTICA 10. Do celów analizy grupę badaną podzielono ze względu na wystąpienie lub nie skurczu naczyniowego. W niektórych przypadkach nie udało się uzyskać pełnych obserwacji (zgon pacjenta, brak zgody pacjenta na kontynuację udziału w badaniu, utrata próbek w transporcie lub przy wykonywaniu oznaczeń).

Badanie uzyskało pozytywną opinię lokalnej komisji bioetycznej i zostało przeprowadzone zgodnie z zasadami dobrej praktyki klinicznej (Good Clinical Practice).

## Wyniki

W grupie pacjentów z krwotokiem podpajęczynówkowym objawowy skurcz naczyńniowy rozpoznano u 6 chorych. Nie wykazano istotnej statystycznie różnicy stężeń wolnych rodników między grupą badaną a kontrolną ( $p=0.3$ ; test Kruskal-Wallis'a) dla pomiarów wykonanych przy przyjęciu (Tab. 1).

Tab. 1. Wyniki analizy stężeń wolnych rodników we krwi pacjentów przy przyjęciu.

| Stężenie wolnych rodników [mmol/dm <sup>3</sup> ] | Grupa kontrolna | Grupa badana – pacjenci, którzy nie rozwinęli skurczu naczyńniowego | Grupa badana – pacjenci, którzy rozwinęli skurcz naczyńniowy | p     |
|---|-----------------|---|--|-------|
| Średnia ± SEM                                     | 0,48±0,12       | 0,55±0,16   | 1,18±0,48  |       |
| 95% CI  | 0,19 – 0,78     | 0,20 – 0,90   | -0,13 – 2,50   | 0,300 |
| mediana   | 0,49            | 0,34  | 0,48   |       |
| IQR   | 0,57            | 0,35  | 1,96   |       |

SEM – standardowy błąd średniej

95% CI – 95% przedział ufności

IQR – rozstęp kwartyłowy

Zgodnie z założeniami projektu pomiary kontynuowano w grupie badanej. Porównanie stężeń wolnych rodników we krwi pacjentów podzielonych ze względu na rozwój skurczu naczyńniowego wykazało istotne statystycznie różnice (Tab. 2) po upływie 72 godzin lub więcej od zachorowania ( $p=0,012$ , test Manna-Whitney'a).

Tab. 2. Wyniki analizy stężeń wolnych rodników we krwi pacjentów z SAH po upływie co najmniej 72 godzin.

| Stężenie wolnych rodników [mmol/dm <sup>3</sup> ] | Grupa badana – pacjenci, którzy nie rozwinęli skurczu naczyńniowego | Grupa badana – pacjenci, którzy rozwinęli skurcz naczyńniowy | p     |
|---|---|--|-------|
| Średnia ± SEM                                     | 0,65±0,37   | 3,18±1,52  |       |
| 95% CI  | -0,19 – 1,49  | 0,70 – 7,07  | 0,012 |
| mediana   | 0,34  | 2,07   |       |
| IQR   | 0,26  | 5,07   |       |

SEM – standardowy błąd średniej

95% CI – 95% przedział ufności

IQR – rozstęp kwartyłowy

## Omówienie wyników

Z powodu krótkiego czasu życia i niskich stężeń wolnych rodników w próbkach biologicznych ich bezpośrednie badanie jest utrudnione, a czasami niemożliwe. Pomiary pośrednie z użyciem tzw. pułapek oraz sond spinowych stworzyły w spektrometrii EPR nowe możliwości [6]. Wykorzystanie w tych badaniach sondy spinowej CMH w połączeniu z przechowywaniem próbek w temperaturze ciekłego azotu pozwoliło na uzyskanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników nawet gdy pomiar był wykonywany kilka dni później od momentu pobrania materiału od pacjenta. W tym badaniu pomiary EPR wykonano w temperaturze 150 K uzyskując za każdym razem wyraźny i możliwy do interpretacji sygnał EPR (rys. 1)

Skurcz naczyńniowy pojawia się typowo nie wcześniej niż w trzeciej dobie od zachorowania [7]. Daje to lekarzowi cenny czas na rozpoznanie, który z chorych jest szczególnie zagrożony wystąpieniem skurczu objawowego i w związku z tym wymaga wczesnego wdrożenia intensywnych metod postępowania: monitorowania, agresywnych metod zapobiegania i leczenia [8,9]. Stosowane metody oceny ryzyka rozwoju skurczu naczyń mózgowych oparte są na obrazie klinicznym (skala Boterella w modyfikacji Hunta i Hessa, skala WFNS – World Federation of Neurological Surgeons) i radiologicznym (skala Fishera i jej późniejsze modyfikacje, Hijdra Sum Scoring System, skala Claassensa) [8,10].

Jednak w żadnej ze skal nie udało się uzyskać jednocześnie wysokiej czułości i specyficzności. Brakuje powszechnie uznanych markerów biochemicznych, a to wynika z niedostatecznie poznanej patofizjologii skurczu naczyniowego. Przedstawione wyniki pozostają w zgodzie z założeniami dotyczącymi udziału wolnych rodników w rozwoju skurczu naczyniowego.

We krwi zdrowych ochotników wykrywano pewne podstawowe stężenie wolnych rodników związane z obecnością ferryl-hemoglobiny [12]. Nie było jednak dotąd wiadomo jak zmienia się ono u chorych z SAH i skurczem naczyniowym. Przedstawione wyniki wskazują na wzrost stężenia wolnych rodników powyżej 72 godzin od zachorowania u pacjentów z objawowym skurczem naczyniowym. Stanowi to dowód na udział wolnych rodników w rozwoju skurczu naczyniowego, ale nie znamy jeszcze jego charakteru. Analiza uzyskanych wyników nie wykazała związku między stężeniem wolnych rodników we krwi pacjentów w dobie przyjęcia a ryzykiem rozwoju skurczu naczyniowego w odległych dobach hospitalizacji. Należy podkreślić jednak, że wyniki te dotyczą niewielkiej na razie grupy chorych, a badanie trwa nadal i niewykluczone, że ten fakt może ulec zmianie w związku ze zmianą wielkości próby statystycznej. Przemawia za tym korelacja, którą z kolei wykazano dla stężenia wolnych rodników we krwi pacjentów a objawowym skurczem naczyniowym 72 godziny i dłużej od zachorowania. Prezentowano dane stanowią więc dowód na udział wolnych rodników w patofizjologii skurczu naczyniowego w krwotoku podpajęczynówkowym, Aby uzyskać jednoznaczną odpowiedź na pytanie, czy ilościowe oznaczenia wolnych rodników mają wartość prognostyczną konieczne są dalsze badania.

#### Literatura

- [1] Crowley RW, Medel R, Kassell NF et al. *Drug Discov Today* 2008; 13: 254 – 60
- [2] Vergouwen MD, Vermeulen M, van Gijn J et al. *Stroke* 2010; 41: 2391 – 95.
- [3] Koźniewska E, Michalik R, Rafałowska J et al. *J Physiol Pharmacol Suppl.* 2006; 57: 145 – 60.
- [4] Pluta RM, Hansen-Schwartz J, Dreier J et al. *Neurol Res.* 2009; 31: 151 – 58.
- [5] Dicalov SI, Vitek MP, Mason RP. *Free Radic Biol Med.* 2004; 36 (3): 340 – 7.
- [6] Janzen EG. *Acc Chem Res.* 1971; 4 (1): 31–40.
- [7] Weir B, Grace M, Hansen J et al. *J Neurosurg.* 1978; 48: 173 – 78.
- [8] Connolly ES Jr, Rabinstein AA, Carhuapoma JR et al. *Stroke* 2012; 43 (6): 1711 – 37.
- [9] Feigin VL, Rinkel GJ, Algra A et al. *Neurology* 1998; 50: 876.
- [10] Claassens J, Bernardini GL, Kreiter K et al. *Stroke* 2001; 32: 2012 – 20.
- [11] Marshall SA, Nyquist P, Wendy CZ. *Neurosurg Clin N Am.* 2010; 21: 291 – 303.
- [12] Svistunenko DA, Patel RP, Voloshchenko SV, Wilson MT. *J Biol Chem.* 1997; 272 (11): 7114 – 7121.

#### Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach projektu pn. Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie „Nauki molekularne dla medycyny” MOL-MED, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego - Program Operacyjny Kapitał Ludzki 2007-2013.

Poster-30

**THE ACID-CATALYZED INTERACTION OF MELANIN WITH NITRITE IONS.  
AN EPR INVESTIGATION****Zenon Matuszak<sup>1</sup>, Collin F. Chignell<sup>2</sup> and Krzysztof J. Reszka<sup>2</sup>.**<sup>1</sup>Department of Medical Physics and Biophysics, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Krakow, Poland<sup>2</sup>Laboratory of Pharmacology and Chemistry, National Institute of Environmental Health Sciences, NIH, P.O. Box 12233, Research Triangle Park, North Carolina 27709, U.S.A

e-mail: Zenon.Matuszak@fis.agh.edu.pl

The interaction of synthetic DOPA melanin (DM) with nitrite ions,  $\text{NO}_2^-$ , in the pH 3.6-7.0 range has been investigated using EPR. We found that at acid pH, especially at  $\text{pH} < 5.5$  the reaction of DM with nitrite generated large quantities of new melanin radicals, which implies the involvement of nitrous acid,  $\text{HNO}_2$ , in the radical formation process. When the total nitrite concentration was kept constant the amplitude of the melanin EPR signal increased as pH of the medium decreased from ca. pH 5.5 to 3.6. Measurements carried out at constant pH of 3.6 showed that the melanin signal increased also when the nitrite concentration increased reaching, at  $[\text{HNO}_2]$  of ca. 0.1 mM, a plateau level which was more than 4-fold larger compared to the initial signal amplitude observed in a nitrite free buffer of the same pH. In contrast, when nitrite was omitted acidification caused a small decrease in the melanin EPR signal. The effects of nitrite and DM concentrations on the melanin free radical content were also investigated. It is proposed that the radicals are being generated by one electron - oxidation of melanin ortho-hydroquinone groups to ortho-semiquinones by  $\text{HNO}_2$ , or related nitrogen oxides such as  $\text{NO}_2^\bullet$  radicals. The possible involvement of nitric oxide ( $^\bullet\text{NO}$ ) and peroxynitrite ( $\text{ONOO}^-$ ) in DM oxidation was also examined. In air-free solutions, nitric oxide *per se* did not generate melanin radicals, however, in the presence of oxygen a marked increase in the melanin EPR signal intensity was observed. This result is interpreted in terms of generation of radicals via oxidation of DM by peroxynitrite. Our findings suggest that melanin can function as a natural scavenger of nitrous acid and some nitrous acid-derived species. This property may be relevant to physiological functions of the melanin pigments *in vivo*.

## Poster-31

## INTERACTION OF CATIONIC PROCAINE DERIVATIVE WITH LIPID BILAYERS IN LIPOSOME SYSTEMS. ESR AND FLUORESCENT PROBE STUDIES

Małgorzata Steblecka<sup>1</sup>, Ileana Dragutan<sup>2</sup>, Ewa Szajdzińska-Pietek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lodz University of Technology, Institute of Applied Radiation Chemistry, Wroblewskiego 15, 93-590 Lodz. <sup>2</sup>The Romanian Academy of Sciences, Institute of Organic Chemistry "C.D. Nenitescu" 060023 Bucharest, Romania

e-mail: [espietek@mitr.p.lodz.pl](mailto:espietek@mitr.p.lodz.pl) (ES-P)

Local anesthetics (LAs) have been used in medicine since the beginning of the 20<sup>th</sup> century, but the mechanism of their action at the molecular level is still not fully understood. In particular, it is not unambiguously explained what role in this mechanism is played by transport of the drug through the neuronal membrane to sites of sodium channels responsible for the gating properties, and whether drug-induced changes in the physical state of membrane lipids correlate with the observed pharmacological effect.

Hough et al. [1] have showed that activity of lidocaine in cationic form, with the dioctylsulfosuccinate anion, is stronger than that of clinically used lidocaine hydrochloride, and suggested that the action mechanism of the two derivatives may be different. The aim of our study was to gain information how such structural modification of LAs affects the drug-membrane interaction.

We have performed comparative EPR and fluorescence experiments for the model systems of anionic liposomes of dipalmitoyl- and dimyristoyl-phosphatidylglycerol (DPPG and DMPG, respectively) containing procaine hydrochloride (PRC in cationic form, PRCH<sup>+</sup>) and procaine dodecylsulfate (ion pair PRCH<sup>+</sup>DS<sup>-</sup>, insoluble in water).

The LA effect on the physical state of lipid bilayers was monitored with the use of two spin probes: 5-doxylstearic acid methyl ester (5DSE) and 1-palmitoyl-2-stearoyl-(5-doxyl)-*sn*-glycero-3-phosphocholine (5DPC). Analysis of EPR spectral line shapes (in a wide temperature range) clearly indicates that PRCH<sup>+</sup>DS<sup>-</sup> significantly decreases local fluidity of lipid chains (at the doxyl group site), while for protonated PRC the effect is small or unnoticeable. At the same time, in the presence of PRCH<sup>+</sup>DS<sup>-</sup> melting temperature of the chains (gel→L<sub>α</sub> phase transition),  $T_m$ , is much lower than in blank samples, and cooperativity of the process drastically decreases, cf. Figure 1.

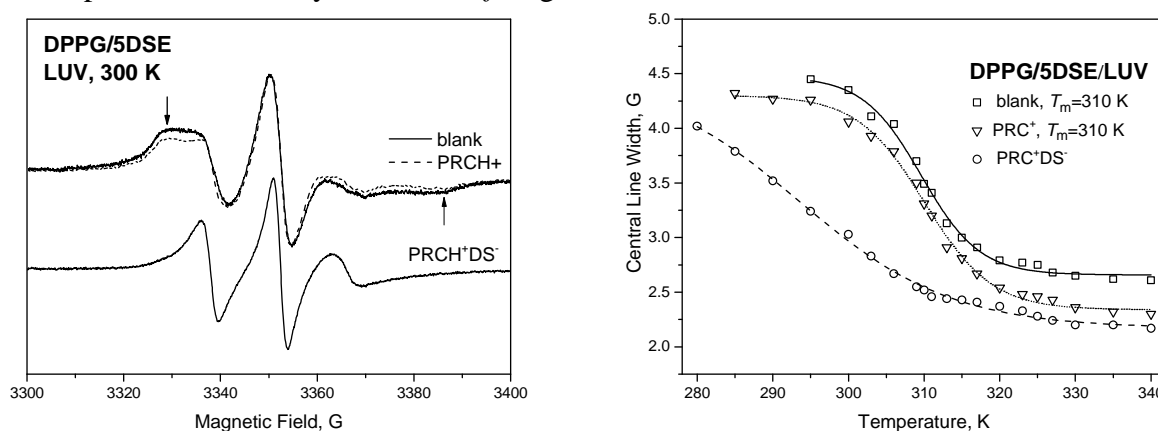


Figure 1. Left panel: EPR spectra of 5DSE spin probe in large unilamellar DPPG liposomes in the presence and the absence of protonated or cationic procaine. The signals are normalized for amplitude of the central line; arrows indicate the low-field minimum and the high-field maximum in slow tumbling spectra.

Right panel: Peak-to-peak linewidth of the central line plotted against temperature.

In photophysical experiments 1-palmitoyl-2-{6-[(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]hexanoyl}-*sn*-glycero-3-[phospho-*rac*-(1-glycerol)] was used as a fluorescent probe, and we have examined quenching of the excited state of the nitrobenzoxadiazole group by the two forms of procaine. The cationic derivative appears to be more efficient quencher, the result indicating a deeper location of the aromatic moiety of procaine in the lipid bilayer.

Altogether, our data reveal that a local anesthetic in the cationic form penetrates more readily into membranes, and exerts a much stronger effect on lipid chains in comparison to the hydrochloride of the same LA. This may bring about an increased therapeutic activity, as observed for the cationic derivative of lidocaine [1]. Noteworthy, other studies also suggest that a deeper transient location of the drug in the neuronal membrane facilitates its access to sodium channels [2-5].

### Literature

- [1] Hough, W. L.; Smiglak, M.; Rodriguez, H.; Swatloski, R. P.; Sprear, S. K.; Daly, D. T.; Pernak, J.; Grisel, J. E.; Carliss, R. D.; Soutullo, M. D.; Davis, Jr., J. H.; Rogers, R. D. *New J. Chem.* 2007, 31, 1429.
- [2] Fraceto, L. F.; Pinto, L. M. A.; Franzoni, L.; Braga, A. A. C.; Spinsi, A.; Schreier, S.; de Paula, E. *Biophys. Chem.* 2002, 99, 229.
- [3] Fraceto, L. F.; Spinsi, A.; Schreier, S.; de Paula, E. *Biophys. Chem.* 2005, 115, 11.
- [4] de Paula, E.; Schreier, S.; Jarrell, H. C.; Fraceto, L. F. *Biophys. Chem.* 2008, 132, 47.
- [5] Pickholz, M.; Fraceto, L. F.; de Paula, E. *Int. J. Quantum Chem.* 2008, 108, 1386.

### Acknowledgement

This work has been funded from the Polish budget for science (research project N N204537339, 2010-2013, and Dz. St. 10/2014).



## Poster-32

## ODDZIAŁYWANIE KWASÓW HUMUSOWYCH NA BŁONY LIPOSOMÓW EYL: TECHNIKA EPR

**Barbara Pytel<sup>1</sup>, Aneta Filipiak<sup>2</sup>, Izabela Pisarek<sup>3</sup>, Dariusz Man<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, doktorantka

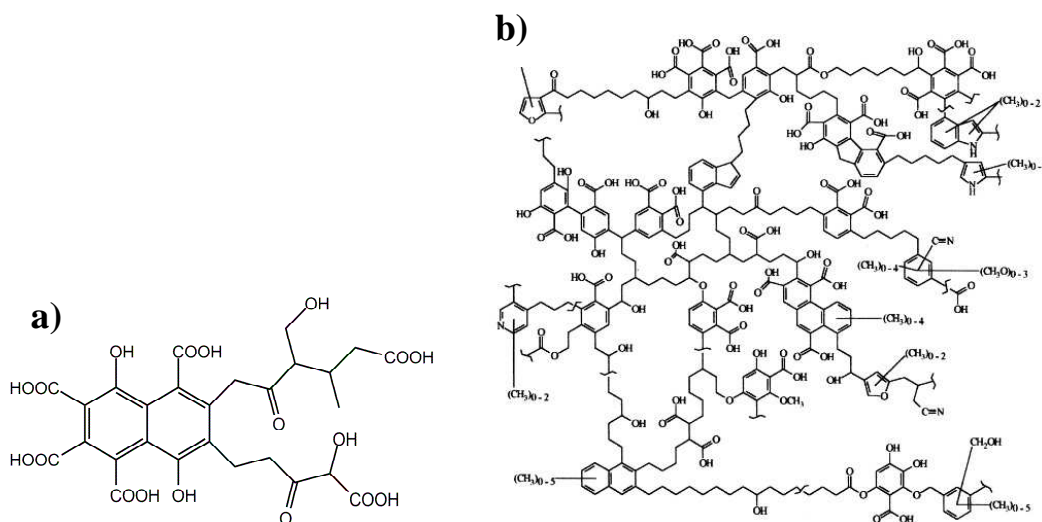
<sup>2</sup> Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole, doktorantka

<sup>3</sup> Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 22, 45-052 Opole

<sup>4</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

e-mail: barbarapytel@poczta.onet.pl

Humusy, tworzą się w biochemicznych procesach rozkładu związków organicznych zawartych w glebie [1, 2, 3]. Budowa tych wyjątkowo skomplikowanych związków (rys.1.) nie jest jeszcze do końca poznana, dlatego najczęściej rozpatruje się je na zasadzie porównania różnic pomiędzy nimi. Wśród naturalnych substancji humusowych wyróżnia się kwasy huminowe HA, kwasy fulwowe FA i huminy.



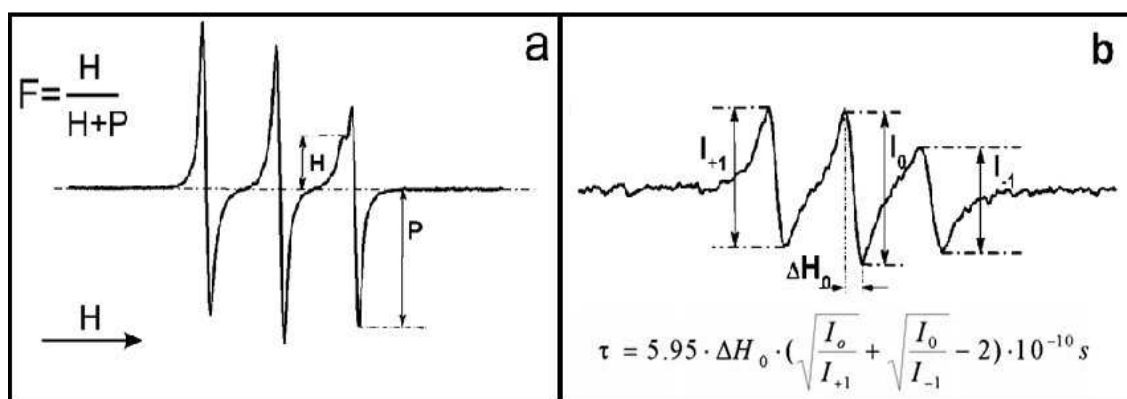
Rys.1. a) struktura kwasu fulwowego zaproponowana przez Buffle'a [4];  
b) struktura kwasu humusowego zaproponowana przez Shulten'a [5].

Wydziela się je z gleby i materiałów organicznych, na podstawie różnic w ich rozpuszczalności. Kwasy fulwowe, rozpuszczają się w wodzie, w kwasach i zasadach. Kwasy huminowe, rozpuszczają się tylko w roztworach zasadowych i wytrącają w postaci żeli w środowisku kwaśnym. Ponieważ jednym z najlepszych wskaźników określających stan środowiska, są parametry gleby, dlatego w szczególności poprzez informacje zawarte w humusie, można wskazywać kondycję konkretnego ekosystemu na przestrzeni lat. Środowisko w jakim znajdują się kwasy humusowe, ma bezpośredni wpływ na ich skład. Z naukowych badań [6, 7, 8, 9] wynika, iż różne typy związków chemicznych (modyfikatory), w zależności od wprowadzonego stężenia, zmieniają fizyczne parametry błon. Wiadomo, że istnieje związek pomiędzy aktywnością biologiczną modyfikatora (np. toksycznością w działaniu na organizmy żywe), a jego wpływem na płynność błon modelowych [8, 9].

Celem pracy, było zbadanie wpływu kwasów fulwowych i huminowych, pochodzących ze środowiska naturalnego oraz syntetycznych na płynność błon liposomów. Do badań zastosowano technikę elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

Wykorzystane do badań kwasy humusowe, pochodziły z warstwy powierzchniowej torfu [10]. Ekstrakcję oraz oczyszczanie kwasów huminowych i fulwowych przeprowadzono metodą Schnitzera (1978). Liposomy uformowano w procesie sonikacji lecytyny pochodzącej z żółtka jaja kurzego, w środowisku wodnym. Lecytyna, została spreparowana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego, zgodnie z opisem przedstawionym w pracy [11]. W eksperymencie, zastosowano dwie sondy spinowe: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) i 2-Ethyl-2-(15-methoxy-15-oxopentadecyl)-4,4-dimethyl-3-oxazolidinyloxy (16-DOXYL) penetrujące różne rejony błony.

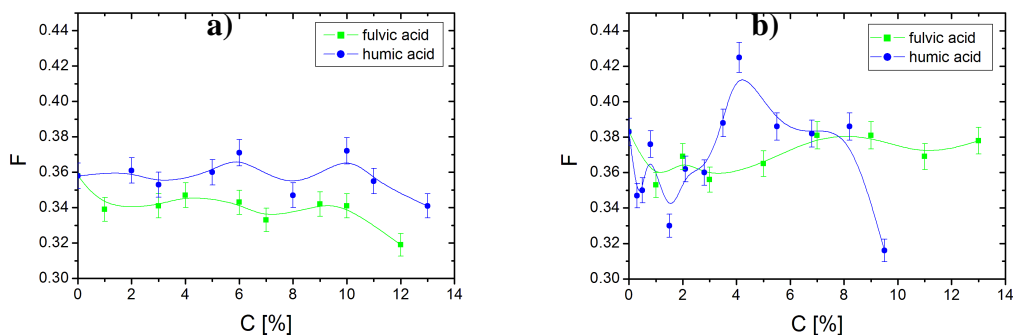
Naważki kwasów humusowych, sporządzone z roztworów podstawowych, po odparowaniu rozpuszczalnika, zostały wprowadzone do dyspersji wodnej liposomów. Ze względu na złożoną budowę substancji humusowych, w badaniach zastosowano stężenia wagowe, które w stosunku do lecytyny zmieniano od 0% do 13%. Użyte sondy spinowe, dobrano w taki sposób, aby dawały informację z różnych obszarów błony. Sonda TEMPO lokowała się zarówno w części hydrofobowej błony jak i w środowisku wodnym, informując o zmianach zachodzących w interfacie lipid – woda. Na podstawie widma tej sondy (rys.2a) wyznaczono spektroskopowy parametr - współczynnik podziału  $F$ , który związany jest z płynnością błon [12]. współczynnika  $F$  jest stosunek amplitudy wysokopolowej linii w widmie EPR sondy rozpuszczonej w środowisku wodnym ( $P$ ), do amplitudy linii niskopolowej pochodzącej od środowiska lipidowego ( $H$ ). Wzrost parametru  $F$ , informuje o wzroście płynności błony. Na podstawie widma sondy 16-DOXYL (rys.2b) wyznaczono parametr  $\tau$  - czas korelacji rotacyjnej. Wartość tego parametru zależy od stopnia płynności środka dwuwarstwy lipidowej [13]. Spadek wartości parametru  $\tau$ , świadczy o wzroście płynności wnętrza błony - wzrasta prędkość rotacji sondy.



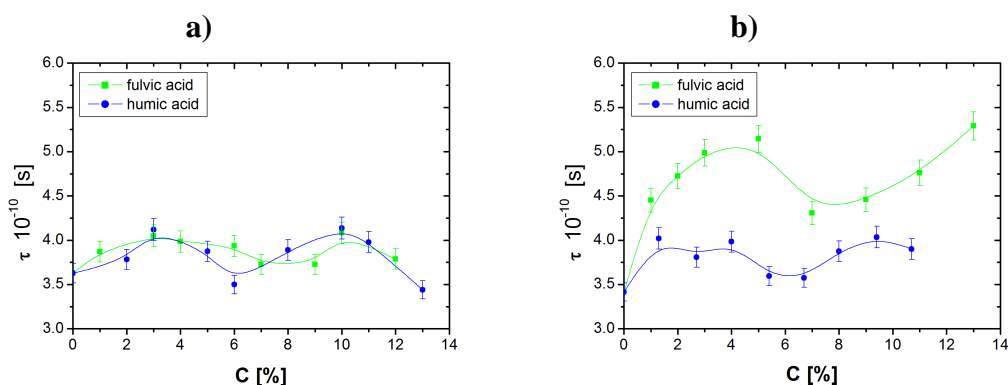
Rys.2. Widmo EPR sondy spinowej umieszczonej w dyspersji wodnej liposomów EYL  
a) sonda TEMPO, b) sonda 16-DOXYL.

Analiza parametrów spektroskopowych ( $F$  i  $\tau$ ), dostarczyła informacji o dynamicznych właściwościach badanej błony, pod wpływem zmieniającego się stężenia domieszek związków humusowych. Względne błędy pomiarowe wynosiły odpowiednio: 2% dla parametru  $F$  oraz 3% dla parametru  $\tau$ .

Na rys.3 i rys.4 przedstawiono wpływ domieszek, kwasów fulwowych i huminowych, na wartości parametrów spektroskopowych sond spinowych umieszczonych w błonach liposomów. Rys.3a. oraz rys.4a. przedstawiają wpływ kwasów pochodzących z torfu, natomiast rys.3b. oraz rys.4b. opisują wpływ kwasów syntetycznych.



Rys.3. Zmiany wartości współczynnika podziału  $F$  dla sondy TEMPO w funkcji stężenia domieszek kwasów humusowych: a) naturalnych, b) syntetycznych.



Rys. 4. Zmiany wartości czasu korelacji rotacyjnej  $\tau$  dla sondy 16-DOXYL w funkcji stężenia domieszek kwasów humusowych: a) naturalnych, b) syntetycznych.

Na rys.3. przedstawiono zmiany wartości parametru spektroskopowego  $F$  - współczynnika podziału sondy TEMPO, w funkcji stężenia kwasów humusowych: a) dla kwasów pochodzących z torfu i b) dla kwasów syntetycznych. Z rysunku wynika, że dla kwasów wyekstrahowanych z torfu, zarówno kwasy huminowe jak i fulwowe nieznacznie usztywniały powierzchniowy obszar dwuwarstwy lipidowej, o czym świadczyła malejąca wraz z wzrostem stężenia domieszek kwasów, wartość parametru  $F$ . Natomiast dla związków syntetycznych, kwasy fulwowe nieznacznie upłynniają warstwę powierzchniową błony, a kwasy huminowe usztywniają (rys.3).

Na rys.4 przedstawiono zmiany parametru spektroskopowego - czasu korelacji rotacyjnej  $\tau$  w funkcji stężenia kwasów humusowych: a) dla kwasów pochodzących z torfu i b) dla kwasów syntetycznych. Z rysunku wynika, że dla kwasów wyekstrahowanych z torfu, zarówno kwasy huminowe jak i kwasy fulwowe upłynniały środkowy obszar dwuwarstwy lipidowej, o czym świadczył spadek wartości parametru  $\tau$ , wraz ze wzrostem stężenia domieszek kwasów. Zaobserwowano nieco silniejszy wpływ kwasów huminowych od fulwowych. Dla związków syntetycznych, wzrost stężenia kwasów huminowych powoduje wzrost płynności błon. Inaczej jest w przypadku kwasów fulwowych, gdzie wzrost stężenia kwasów usztywnia błonę (rys.4).

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Kwasy fulwowe i kwasy huminowe, w różny sposób wpływały na płynność błon liposomów.
2. Dla kwasów huminowych wzrost stężenia domieszki wywołuje podobny efekt zarówno dla kwasów wyekstrahowanych z torfu, jak i dla kwasów syntetycznych.

3. Dla kwasów fulwowych wyekstrahowanych z torfu wzrost stężenia domieszki wywołuje efekt przeciwny jak dla kwasów syntetycznych. Może to świadczyć o występujących zanieczyszczeniach modyfikujących torf.

4. Torfowe kwasy fulwowe, upłynniały środkowy obszar dwuwarstwy lipidowej, natomiast nieznacznie modyfikowały płynność warstwy powierzchniowej (usztyniając ją). Świadczyć to może, o migracji cząsteczek kwasów fulwowych, do środka błony i osłabianiu wiązań występujących pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi cząsteczek fosfolipidów.

5. Torfowe kwasy huminowe, podobnie jak kwasy syntetyczne, usztyniały obszar powierzchniowy błony oraz znacznie wpływały na jej hydrofobowe wnętrze. Świadczyć to może o lokowaniu się tych związków tuż pod polarnymi główkami cząsteczek fosfolipidów. Możliwe, że kwasy huminowe, spinając warstwę powierzchniową, w konsekwencji prowadzą do jej usztynienia.

#### **Literatura**

- [1] Choudhry G.G., Gordon and Breach Science Publishers, Inc., 1984, 170.
- [2] Pisarek I., Humic Substances and Ecosystems, 2003, 5, 93-99.
- [3] Schnitzer M. Schnitzer M, Khan S.U., Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier, 1978, 1-64.
- [4] Buffle J.A.E., Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquee de A.G.H.T.M.. l'Universite d'Orsay, 1977, 3-10.
- [5] Schulten H.R., Plage B., Schnitzer M., Naturwiss., 1991, 78, 311-312.
- [6] Man D., Podolak M., Engel G., Cellular & Molecular Biology Letters, 2006, 11, 56-61.
- [7] Man D., Słota R., Mele G., Li J., Z. Naturforsch, 2008, 65 c, 440-444.
- [8] Boniewska-Bernacka E., Man D., Słota R., Broda M., J Biochem Mol Toxicol, 2011, 25(4), 231-237.
- [9] Mitrus S., Man D., J Biochem Mol Toxicol, 2012, 26(4), 162-7.
- [10] Soil Taxonomy, 1999, Soil Survey Staff. USDA-NRCS. Agric. Hand. 436, US Gort. Printing Office, Washington, DC.
- [11] Man D., Słota R., Broda M., Mele G., Li J., J Biol Inorg Chem, 2011, 16(1), 173-81.
- [12] Shimshick E.J., McConnell H.M., Biochemistry, 1973, 12, 2351-2360.
- [13] Hemminga M.A., Chem. Phys. Lipids, 1983, 32, 323-383.

Poster-33

**ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDIES OF LYSOZYME SORPTION BY HYDROGEL CONTACT LENSES****Justyna Mrozińska<sup>1</sup> Ryszard Krzymiński<sup>1</sup>, Alina Zalewska<sup>1,2</sup>, Bernadeta Dobosz<sup>1</sup>, Zdzisław Kruczyński<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Medical Physics Division, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland,<sup>2</sup>Department of Chemical Technology, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

e-mail: jw@amu.edu.pl

The protein deposits to contact lens has shown the increase of allergic risk and inflammatory reactions. Lysozyme is one of the major protein components of the human tear fluid and the most prevalent protein adsorbed onto hydrogel contact lenses. Lysozyme is bacteriolytic enzyme with a relatively small molecular weight of 14.5 kDa, composed of 129 amino acids. Electrostatic interaction between the negatively charged hydrogel and the overall positive charge of lysozyme is thought to be the cause of lysozyme uptake by hydrogels. In hydrogel contact lenses UV radiation generates free radicals which can be investigated using EPR spectroscopy.

We investigated two different hydrogel contact lenses materials: etafilcon A and nelfilcon A. The main components of etafilcon A are 2-hydroxyethyl methacrylate, methacrylic acid and ethylene glycol dimethacrylate. Etafilcon A is ionic, highly hydrated polymer contains 58% of water. Nelfilcon A is non-ionic lens, contains 69% of water comprised of polyvinyl alcohol partially acetalized with N-formylmethyl acrylamide. These contact lenses materials were soaked in lysozyme solution and UV exposed. The solution of lysozyme was prepared at a concentration of 0,1mg/ml, 0,5mg/ml, 1mg/ml, 2mg/ml, 3mg/ml and the lenses were doped for 24 hours. The tested materials were soaked in a solution of lysozyme at different concentrations in order to verify if lysozyme was absorbed by the polymer. Dried samples were UV-irradiated for 1 hour. All samples were examined at room temperature. In our experiment the increasing concentration of lysozyme solution has caused the growth of the amount of protein adsorbed by etafilcon A and was highest for the concentration of 2 mg/ml. For nelfilcon A lysozyme sorption is insignificant. The changes in the characteristics of the EPR spectrum were observed with increasing concentration of lysozyme solution for etafilcon A. Nelfilcon A adsorbed a very small amount of lysozyme which does not affect on the shape of EPR spectrum.

## Poster-34

## INTERACTION OF REACTIVE OXYGEN SPECIES (ROS) WITH ELEMENTS OF GRAINS FROM CEREAL VARIETIES OF DIFFERENT OXIDATIVE STRESS TOLERANCE

**Magdalena Kurdziel<sup>1</sup>, Beata Drabik<sup>1</sup>, Maria Filek<sup>2</sup>, Maria Łabanowska<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

<sup>2</sup> Institute of Plant Physiology, Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland

e-mail: labanows@chemia.uj.edu.pl, kurdziel@chemia.uj.edu.pl

Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) was used to differentiate cereal (wheat, barley and oat) genotypes according to their sensitivity to oxidative stress. EPR spectra of grain materials revealed the presence of signals which were ascribed to carbon-centred radicals formed in the structures of soluble sugars and starch, present mainly in endosperms; semiquinone radicals situated in seed coats and phenoxyl radical species of tyrosyl character, located in the structures of seed coats and embryos. Grains and their parts obtained from sensitive genotypes showed higher content of stable organic radicals than those from tolerant ones (Fig. 1).

The aim of this work was to show if stable organic radicals present in grains resulted from the action of reactive oxygen species (ROS) destructing cell structures and if ROS were more aggressive towards grains originating from sensitive varieties than tolerant ones. Therefore, the cereal grains and their parts were subjected to impact of reactive oxygen species, formed during ozone treatment and UV irradiation. In both cases the increase of the amounts of radical species, more intensive in grains of sensitive genotypes was noticed (Fig. 1). This effect could be explained by the destruction of phenolic, protein and carbohydrate structures confirming that stable radicals were generated in the process of deactivation of reactive oxygen species. The higher amount of stable radicals and greater ability to their formation in grains of sensitive varieties could indicate the higher level of damages of biochemical structures in these plant tissues. Hence, the susceptibility to stable radical formation could be considered as a marker of the plant resistance to stress conditions.

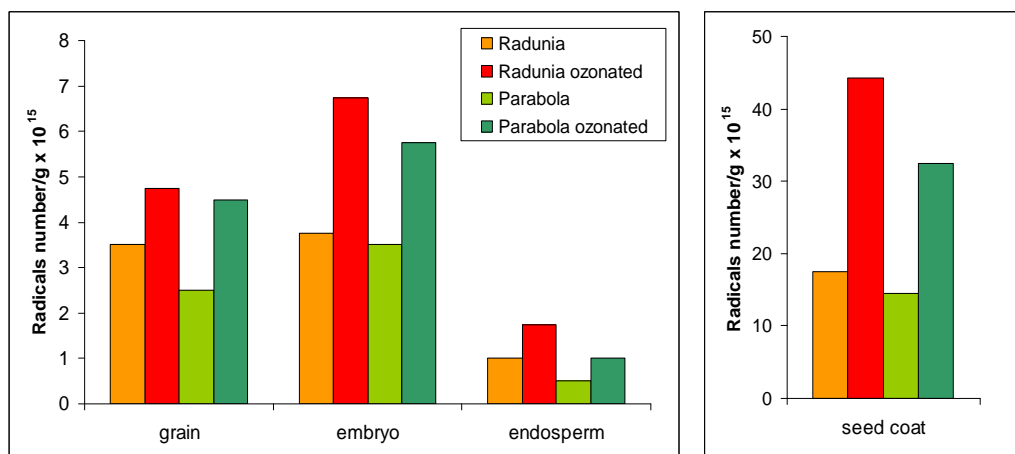


Fig. 1. The changes in radical content in parts of grains of two genotypes of wheat – Radunia (stress sensitive) and Parabola (stress tolerant) occurring after ozonation.

### References:

- [1] M.Łabanowska, M.Kurdziel, M.Filek, S.Walas, A.Tobiasz, A.Wesęłucha-Birczyńska, *Carbohydr. Polym.*, 2014, 101, 846.

This work was supported by grant of NCN, No: 2011/03/B

## Poster-35

**EFFECT OF UV IRRADIATION ON FREE RADICALS IN HASCOBASA THERMALLY STERILIZED AT DIFFERENT TEMPERATURES****Paweł Ramos, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: bpilawa@sum.edu.pl

EPR studies bring to light free radical contents in drugs after thermal sterilization process [1-6]. Free radical concentrations change during storage of drugs [1-6]. UV irradiation and interactions with oxygen molecules are the potential reasons of these transformations in free radical systems in pharmacological substances. In this work changes in free radicals in thermally sterilized hascobasa exposed to ultraviolet radiation was examined by electron paramagnetic resonance spectroscopy. Evolution of free radical concentrations in the samples during storage at the presence of UV was determined. The relative changes of spin-lattice times were discussed.

Hascobasa is combination a hydrophilic cream, comprising a mixture of white petrolatum with emulsifiers comprehensive and other ingredients [7-9]. It includes in its composition of 40% of purified water (*Aqua purificata*). It is a white, soft, creamy mass [7-9]. Hascobasa is used in the manufacture of creams with a delicate consistency. It is also one of the basic raw materials forming stable, liquid emulsions - lotions, which provides ample opportunities the use of the dosage form in dermatology and pharmacy [7-9]. It also serves as a supplement to other ointments, creams and liquid emulsions prescription solving difficult, unforeseen problems discrepancies encountered individuals [7-9].

Thermal sterilization was performed in hot air at temperatures: 160°C (120 minutes), 170°C (60 minutes), and 180°C (30 minutes). The professional hot air oven with air circulation thermally produced by Memmert Firm (Germany) was used as the sterilizer.

The powdered samples after thermal sterilization were exposed to UV irradiation at different times. The UV lamp Medisun 250 lamp with 4 radiators with power of 20W was used. The UVA radiation with waves of  $\lambda$ : 315–400 nm was performed from the distance of lamp to the sample of 30cm. Different times of UV irradiation were applied.

The first-derivative EPR spectra of the thermally sterilized drug without and after UV irradiation were measured by the use of an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland) and the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). EPR spectra were recorded with the microwave powers in from 2.2 mW to 70 mW. Lineshape and parameters of the EPR spectra were analysed. g-Factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ) were obtained. The influence of microwave power on the spectra was tested. Free radical concentrations (N) in thermally sterilized hascobasa and in UV irradiated samples were determined. Ultramarine and a ruby crystal were the references. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

EPR spectra of hascobasa depend on both thermal sterilization conditions and time of UV irradiation. The practical application of the results about the changes in free radical system during hascobasa exposition to UV were discussed.

**References**

- [1] Ramos P., Pilawa B., Krztoń A., Liszka B., 2012, *Pharmaceut.Anal.Acta.* 3, 9, 1-13.
- [2] Ramos P., Pilawa B., Stroka E., *Nukleonika*, 2013, 58, 3, 413-418.
- [3] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., *Acta. Phys. Pol. A.*, 2012, 121, 2, 514-517.
- [4] Ramos P., Pilawa B., Adamski M., *Ann.Acad.Med.Siles.*, 2014, 68, 1, 28-37.

- [5] Kościelniak-Ziemniak M., Pilawa B., Appl.Magn.Reson., 2012, 519, 4, 519-530.
- [6] Ramos P., Pepliński P., Pilawa B., Eng. Biomater., 2009, 12, 89-91, 162-164.
- [7] Janicki S., Fiebig A., Farmacja stosowana, PZWL, Warszawa, 2008.
- [8] Krówczyński L., Jachowicz R., Ćwiczenia z receptury, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2000.
- [9] Jaczowicz R., Receptura apteczna, PZWL, Warszawa, 2008.

**Acknowledgments**

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-2-002/N/4/N



## Poster-36

**NUMERICAL ANALYSIS OF LINESHAPE OF THE MULTI-COMPONENT EPR SPECTRA OF THERMALLY STERILIZED CHLORAMPHENICOL**Paweł Ramos<sup>1</sup>, Barbara Pilawa<sup>1</sup>, Marcin Bernaś<sup>2</sup><sup>1</sup> Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland;<sup>2</sup> University of Silesia, Institute of Informatics, Będzińska 39, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: bpilawa@sum.edu.pl

Complex free radical system in chloramphenicol was studied by the electron paramagnetic resonance spectral analysis. Thermal sterilization causes free radical formation in drugs [1-6]. Different chemical bounds may be ruptured under heating, so several types of free radicals may appear. In this work multi-component EPR spectra of thermally sterilized chloramphenicol were analysed. The aim of our studies was to determine the number of different groups of free radicals in heated chloramphenicol. Concentrations of the individual types of free radicals in thermally sterilized chloramphenicol were determined. Microwave saturation effect was used to deconvolution of the multi-component EPR spectra to obtain the number of component lines. Complex character of free radical system in thermally treated chloramphenicol was not known so far.

Chloramphenicol is antibiotic with a bacteriostatic effect against a range of Gram negative and Gram positive bacteria and mycoplasma, rickettsiae and chlamydia [7, 8]. Chloramphenicol is a product isolated from Gram positive bacteria *Streptomyces venezuelae*. It can also be obtained synthetically [7, 8]. Chloramphenicol is used locally in skin infections, eye and ear. Chloramphenicol can be used in the form of drops, ointment or suspension [7, 8]. Used in selected cases of typhoid fever, life-threatening infections *Haemophilus influenzae*, rickettsiosis, brucellosis, tularemia, plague and serious anaerobic infections and tuberculosis, typhoid, paratyphoid, whooping cough and dysentery. chloramphenicol is often used together with streptomycin [7, 8]. Chemical structure of chloramphenicol is presented in Figure 1 [9].

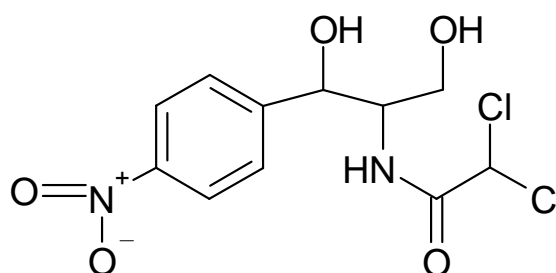


Fig. 1. Chemical structure of chloramphenicol [9].

Sterilization of chloramphenicol was performed according to the Polish pharmacopoeia norms [10] in hot air oven with air circulation thermally produced by Memmert Firm (Germany). The following conditions of sterilization process in hot air were used: a) temperature 160°C and heating time 120 minutes, b) temperature 170°C and heating time 60 minutes, and c) temperature 180°C and heating time 30 minutes.

EPR measurements for powdered samples were done 15 minutes after sterilization at room temperature. The measurements at room temperature were done by an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer with magnetic modulation of 100 kHz produced by Radiopan Firm

(Poznań, Poland). Numerical acquisition of the spectra with microwave powers in the range of 2.2-70 mW was performed by the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). Lineshape and parameters of the EPR spectra were analysed by the use of numerical analysis application. The experimental EPR spectra were fitted by superpositions of Gauss and Lorentz lines. The shapes and parameters of the component lines were evaluated: g-factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ). Percentage fractions of the individual lines in the total spectrum were obtained. Total free radical concentrations (N) in thermally sterilized chloramphenicol and the concentrations of the individual types of free radicals were determined. Ultramarine was used as the reference. Additionally the ruby crystal EPR signals were measured. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

The exemplary EPR spectra of chloramphenicol sterilized at temperatures 160°C, 170°C, and 180°C according with norms [10, 11]. The shape of the spectra changed with microwave power. The influence of microwave power on the individual component lines of the EPR spectra of the tested drug samples was discussed.

Concentrations of the individual types of free radicals in the sterilized chloramphenicol depend on the sterilization conditions. The parameters of the component lines in the EPR spectra of the thermally treated drug differ relative to temperature and time of heating. EPR studies confirmed complex character of free radical system formed during thermal sterilization of chloramphenicol. The results were useful to optimize sterilization process of chloramphenicol.

## **References**

- [1] Ramos P., Pilawa B., *Curr. Top. Biophys.*, 2010, 33, 183-187.
- [2] Ramos P., Pilawa B., Stroka E.: *Nukleonika*, 2013, 58, 3, 413-418.
- [3] Ramos P., Pilawa B., *Farm. Przegl. Nauk.*, 2009, 7, 5, 28-33.
- [4] Ramos P., Pilawa B., Krztoń A., Liszka B., 2012, *Pharmaceut. Anal. Acta.* 3, 9, 1-13.
- [5] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., *Acta. Phys. Pol. A.*, 2012, 121, 2, 514-517.
- [6] Ramos P., Pilawa B., Adamski M., *Ann. Acad. Med. Siles.*, 2014, 68, 1, 28-37.
- [7] Janiec W., *Farmakodynamika*, PZWL, Warszawa, 2009.
- [8] Kostowski W., Herman Z., *Farmakologia- podstawy farmakoterapii*, PZWL, Warszawa, 2010.
- [9] Zejc A., Gorczyca M., *Chemia leków*, PZWL, Warszawa, 2009.
- [10] *Farmakopea polska wydanie IX*, PTFarm, Warszawa, 2011.
- [11] PN-EN 556, 2005. Sterylizacja wyrobów medycznych. Wymagania dotyczące wyrobów medycznych określanych, jako STERYLNE. Część 1: Wymagania dotyczące finalnie sterylizowanych wyrobów medycznych; PN-EN 556, 2005. Sterylizacja wyrobów medycznych. Wymagania dotyczące wyrobów medycznych określanych, jako STERYLNE. Część 2: Wymagania dotyczące wyrobów medycznych wytwarzanych w warunkach aseptycznych, Warszawa, Polski Komitet Normalizacyjny, 2002 (in Polish).

## **Acknowledgments**

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-2-002/N/4/N, KNW-1-005/K/4/0

Poster-37

**EFFECT OF MICROWAVE POWER ON EPR SPECTRA OF THERMALLY STERILIZED *EUCERINUM ANHYDRICUM*****Paweł Ramos, Piotr Pepliński, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: bpilawa@sum.edu.pl

The complex structure of free radicals system in thermally sterilized *eucerinum anhydricum* (EA) was studied by the use of continuous microwave saturation of its EPR spectra. The asymmetrical EPR lines with shapes changed with microwave power were detected for the others drugs by as [1-6]. The *eucerinum anhydricum* studied in this work is the anhydrous base homogeneous, slightly translucent soft-mass [7-9]. The consistency is very soft. *eucerinum anhydricum* isointment used as standalone or in ointment basecombination with other components[7-9]. Total Water *eucerinum anhydricum* is about 220 - 300 which makes it a valuableabsorbent substrate [7-9].

Sterilization of *eucerinum anhydricum* was performed in hot air oven with air circulation thermally produced by Memmert Firm (Germany). The following conditions of sterilization process were used: a) temperature 160°C and heating time 120 minutes, b) temperature 170°C and heating time 60 minutes, and c) temperature 180°C and heating time 30 minutes.

EPR measurements for powdered samples were done 15 minutes after sterilization at room temperature. An X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer wit magnetic modulation of 100 kHz produced by Radiopan Firm (Poznań, Poland) was used. The EPR spectra with microwave powers in the range of 2.2-70 mW were detected by the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). Lineshape and parameters of the EPR spectra were analysed. Free radical concentrations (N) in thermally sterilized *eucerinum anhydricum* was determined. Ultramarine was use as the reference. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

The shape of the spectra changed with microwave power. The effect of microwave power on shape of the exemplary EPR spectra of *eucerinum anhydricum* sterilized at temperature 160°C is shown in Figures 1 a-c, respectively.

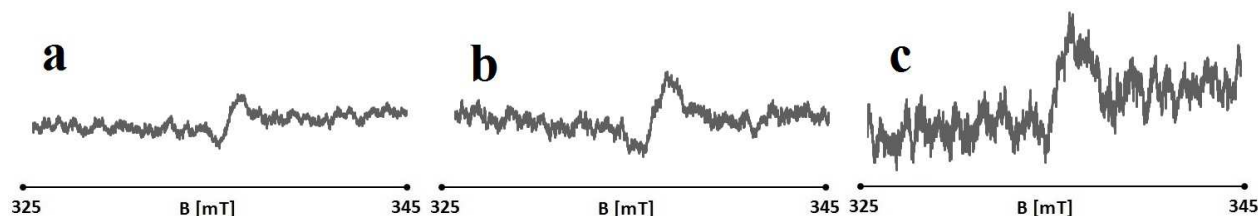


Fig. 1. EPR spectra of *eucerinum anhydricum* sterilized at 160°C during 120 minutes. The measurements were performed with attenuations (a) 10 dB, (b) 8 dB, and (c) 6 dB. Total microwave power produced by klystron was 70 mW. **B** - magnetic induction.

The changes of shape of the thermally sterilized *eucerinum anhydricum* indicate that several groups of free radicals exist in the samples. Thermal decompositions cause formation of free radicals with different saturated EPR signals.

### **References**

- [1] Ramos P., Pilawa B., Farm. Przegl. Nauk., 2009, 7, 5, 28-33.
- [2] Kościelniak-Ziemniak M., Pilawa B., Appl.Magn.Reson., 2012, 519, 4, 519-530.
- [3] Ramos P., Pilawa B., Curr. Top. Biophys., 2010, 33, 183-187.
- [4] Ramos P., Pepliński P., Pilawa B., Eng. Biomater., 2009, 12, 89-91, 162-164.
- [5] Ramos P., Pilawa B., Stroka E.: Nukleonika, 2013, 58, 3, 413-418.
- [6] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., Acta. Phys. Pol. A., 2012, 121, 2, 514-517.
- [7] Janicki S., Fiebig A., Farmacja stosowana, PZWL, Warszawa, 2008.
- [8] Krówczyński L., Jachowicz R., Ćwiczenia z receptury, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2000.
- [9] Jachowicz R., Receptura apteczna, PZWL, Warszawa, 2008.

### **Acknowledgments**

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-2-002/N/4/N

Poster-38

**EPR STUDIES OF FREE RADICAL FORMATION DURING THERMAL AND STEAM STERILIZATION OF METAMIZOLE SODIUM****Paweł Ramos, Piotr Pepliński, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: pawelramos@sum.edu.pl

Pharmaceutical substances should not contain microorganisms [1-5] and free radicals [6]. EPR spectroscopy is proposed to test usefulness of sterilization in oven and autoclave for the exemplary drug. The formation of free radicals in metamizole sodium during such kind of sterilization was checked. The aim of this work was to determine free radical types, properties and concentrations in metamizole sodium sterilized at temperature 160°C, 170°C, 180°C during 120, 60, 30 minutes in oven with air circulation and high pressure 101.3 kPa at the temperature 121°C during 15 minutes in autoclave.

Metamizole sodium is a pyrazolone derivatives. Drug is use with analgesic, antipyretic and anti-inflammatory activity [7, 8]. The mechanism of action has not been fully elucidated it can be bonded include the inhibition of cyclooxygenase [7, 8]. Indications for use of metamizole sodium is a pain of various origins, unremitting fever after other medicines. In children, only in the case of life-threatening febrile conditions persist after the administration of other drugs [7, 8]. Chemical structure of metamizole sodium is shown in Figure 1 [9].

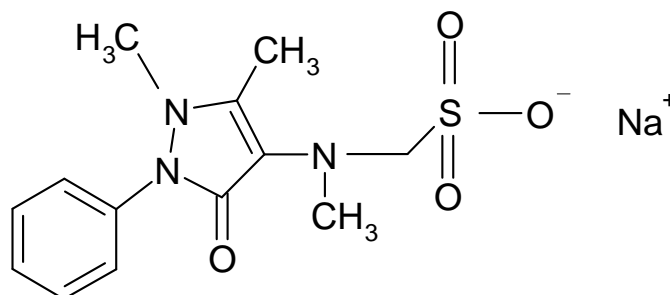


Fig. 1. Chemical structure of metamizole sodium [9].

Thermal sterilization was performed in hot air oven with air circulation thermally. The samples were heated at temperature 160°C for 120 minutes, 170°C for 60 minutes, and 180°C for 30 minutes. Steam sterilization was performed in autoclave at the pressure of 101.3 kPa and at the temperature 121°C during 15 minutes. The conditions of sterilization were according to the pharmaceutical norms [1, 2]. The thermal sterilizer produced by Memmert Firm was used as the thermally sterilization. The autoclave produced by sterilclave Cominox Firm was used as the steam sterilization.

EPR spectra were measured at room temperature for the solid and liquid product of sterilization. An X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland) and the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland) were used. EPR spectra were recorded with the microwave powers in from 2.2 mW to 70 mW. Lineshape and parameters of the EPR spectra were analysed. Free radical concentrations (N) in sterilized metamizole sodium were

determined. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

Similar to our earlier EPR studies of thermally sterilized drugs [10-13], EPR lines were obtained for metamizole sodium sterilized in oven and autoclave. The concentrations of free radicals depend on time of sterilization. Negative free radical effects in cells and tissues may be expected.

### **References**

- [1] Janicki S., Fiebig A., Farmacja stosowana, PZWL, Warszawa, 2008.
- [2] Farmakopea polska wydanie IX, PTFarm, Warszawa, 2011.
- [3] PN-EN 552, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 1999.
- [4] PN-EN 552, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2002.
- [5] ISO 11137, International Organization for Standardization, Genewa, 2006.
- [6] Bartosz G., Druga twarz tlenu, PWN, Warszawa, 2004.
- [7] Kostowski W., Herman Z., Farmakologia- podstawy farmakoterapii, PZWL, Warszawa, 2010.
- [8] Janiec W., Farmakodynamika, PZWL, Warszawa, 2009.
- [9] Zejc A., Gorczyca M., Chemia leków, PZWL, Warszawa, 2009.
- [10] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., Acta. Phys. Pol. A., 2012, 121, 2, 514-517.
- [11] Ramos P., Pilawa B., Stroka E., Nukleonika, 2013, 58, 3, 413-418.
- [12] Ramos P., Pilawa B., Farm. Przegl. Nauk., 2009, 7, 5, 28-33.
- [13] Ramos P., Pilawa B., Krztoń A., Liszka B., 2012, Pharmaceut.Anal.Acta. 3, 9, 1-13.

### **Acknowledgments**

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-1-005/K/4/0

Poster-39

**EPR EXAMINATION OF FREE RADICALS THERMALLY FORMED IN  
*vaselinum flavum*****Paweł Ramos, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: pawelramos@sum.edu.pl

Electron paramagnetic resonance studies pointed out that free radicals are formed during thermal sterilization of the major drugs [1-8]. In this work free radicals in thermally treated *vaselinum flavum* (VF) were examined. Free radical concentrations in heated *vaselinum flavum*, type of free radicals and their properties were determined. The aim of our work was to optimize thermal sterilization conditions for the tested *vaselinum flavum*. The VF sample should be sterilized according to the pharmacological norms [9, 10], and the product should not contain high amount of free radicals. Free radicals via unpaired electrons destroy structures in tissues and they are responsible for toxic effects in living organism [11]. The sterilization conditions resulted in low free radical concentration in VF were searched.

The tested *vaselinum flavum* is a greasy, translucent, odorless, low melting, no dries, the color yellow substance [12-14]. *Vaselineum flavum* is obtained from the distillation of crude oil. VF is used as a base to the prescription of biologically active substances and drugs [12-14].

*Vaselineum flavum* was sterilized according to the pharmacopeal norms [9, 10] in hot air at temperatures: 160 °C, 170 °C, and 180 °C. Times of heating of the drug sample were: 120 minutes, 60 minutes and 30 minutes respectively. The professional hot air oven with air circulation thermally produced by Memmert Firm (Germany) was used in the experiment.

The powdered samples after thermal sterilization were studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy. The measurements at room temperature were done by an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland). Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland) was used to numerical acquisition of the spectra. The total microwave power produced by klystron was 70 mW. EPR spectra were recorded with the microwave powers in the range of 2.2-70 mW. Lineshape and parameters of the EPR spectra were analysed. g-Factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ) were obtained. The influence of microwave power on lineshape and parameters of the EPR spectra of all the samples were tested. Free radical concentrations (N) in VF sterilized at different conditions were determined. Ultramarine and a ruby crystal were the references. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

EPR signals were not observed for the original unheated drug. EPR lines appeared after thermal sterilization of *vaselinum flavum* at temperatures 160 °C, 170 °C, and 180 °C. The exemplary EPR spectra of the tested drug after its thermal sterilization at these temperatures are presented in Figure 1.

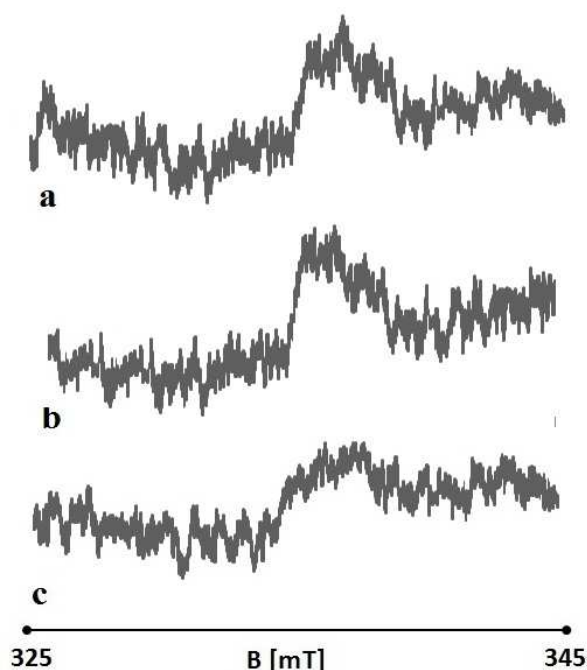


Fig. 1. EPR spectra of *vaselinum flavum* sterilized at (a) 160 °C (120 minutes), (b) 170 °C (60 minutes), and (c) 180 °C (30 minutes). B - magnetic induction. The EPR spectra were measured with attenuation of 10 dB.

The shape of the EPR spectra indicates their complex character and the majority of free radical system in the samples. Free radical concentrations in *vaselinum flavum* depend on temperature and time of thermal sterilization. The optimal conditions of sterilization for *vaselinum flavum* were discussed. The free radical concentration changed during storage thermally sterilized VF. Interactions of the sample with oxygen are probably responsible for this effect. The performed studies confirmed usefulness of electron paramagnetic resonance spectroscopy in pharmacy.

### References

- [1] Kościelniak-Ziemniak M., Pilawa B., Appl.Magn.Reson., 2012, 519, 4, 519-530.
- [2] Ramos P., Pilawa B., Curr. Top. Biophys., 2010, 33, 183-187.
- [3] Ramos P., Pepliński P., Pilawa B., Eng. Biomater., 2009, 12, 89-91, 162-164.
- [4] Ramos P., Pilawa B., Stroka E.: Nukleonika, 2013, 58, 3, 413-418.
- [5] Skowrońska A., Wojciechowski M., Ramos P., Pilawa B., Kruk D., Acta. Phys. Pol. A., 2012, 121, 2, 514-517.
- [6] Ramos P., Pilawa B., Adamski M., Ann.Acad.Med.Siles., 2014, 68, 1, 28-37.
- [7] Ramos P., Pilawa B., Krztoń A., Liszka B., 2012, Pharmaceut.Anal.Acta. 3, 9, 1-13.
- [8] Ramos P., Pilawa B., Farm. Przegl. Nauk., 2009, 7, 5, 28-33.
- [9] Farmakopea polska wydanie IX, PTFarm, Warszawa, 2011.
- [10] PN-EN 556, 2005. Sterylizacja wyrobów medycznych. Wymagania dotyczące wyrobów medycznych określanych, jako STERYLNE. Część 1: Wymagania dotyczące finalnie sterylizowanych wyrobów medycznych; PN-EN 556, 2005. Sterylizacja wyrobów medycznych. Wymagania dotyczące wyrobów medycznych określanych, jako STERYLNE. Część 2: Wymagania dotyczące wyrobów medycznych wytwarzanych w warunkach aseptycznych, Warszawa, Polski Komitet Normalizacyjny, 2002 (in Polish).
- [11] Bartosz G., Druga twarz tlenu, PWN, Warszawa, 2004.
- [12] Janicki S., Fiebig A., Farmacja stosowana, PZWL, Warszawa, 2008.
- [13] Krówczyński L., Jachowicz R., Ćwiczenia z receptury, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2000.
- [14] Jachowicz R., Receptura apteczna, PZWL, Warszawa, 2008.

### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-2-002/N/4/N



Poster-40

**EPR STUDIES OF INTERACTIONS OF DERMATOLOGICAL MATERIALS WITH FREE RADICALS****Ewa Pierzchała<sup>1</sup>, Paweł Ramos<sup>2</sup>, Barbara Pilawa<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup>Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine,<sup>1</sup>Institute of Aesthetic Medicine, Kasztanowa 3, 41-200 Sosnowiec, Poland;<sup>2</sup>Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: pawelramos@sum.edu.pl

Free radicals as the active molecules with unpaired electrons may be responsible for major toxic reactions in skin and the neighboring tissues [1-5]. Free radicals play a dominant negative role during aging of skin [1-5]. Materials used in dermatology and esthetical medicine should quench free radicals in the skin and cells. In this work electron paramagnetic resonance spectroscopy was used to examine interactions of the exemplary dermatological substances with free radicals. The samples differ in contents. The pharmacological substances strong interacting with free radicals were searched. The effect of UV irradiation on free radical interactions of the tested samples was also determined.

The interactions of the tested samples with free radicals were examined by the use of DPPH. DPPH solutions in ethyl alcohol with concentration antiaging substance were prepared. EPR lines of the model free radicals of DPPH were measured. Next EPR lines for DPPH solution in ethyl alcohol at the presence of the tested samples were detected. The quenching of the model free radicals by the tested dermatological sample causes decreasing of the amplitude (A) and integral intensity (I) of EPR line of DPPH.

The dermatological samples were exposed to ultraviolet irradiation. The UV lamp Medisun 250 lamp with 4 radiators with power of 20W was used. The UVA radiation with waves of  $\lambda$ : 315–400 nm was performed from the distance of lamp to the sample of 30cm. Different times of UV irradiation were applied.

The first-derivative EPR spectra of DPPH were measured by the use of an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer of Radiopan Firm (Poznań, Poland) and the Rapid Scan Unit of Jagmar Firm (Kraków, Poland). EPR spectra were recorded with low microwave power of 2.2 mW to avoid microwave saturation of the detected signals. Parameters of the EPR spectra of the original DPPH and DPPH interacting with the samples were compared. g-Factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ) were obtained. The spectroscopic programs of Jagmar Firm and LabView (National Instruments) were used.

The quenching of EPR line of DPPH by the exemplary dermatological sample is presented in Figure 1. This substance reveals antiaging properties.

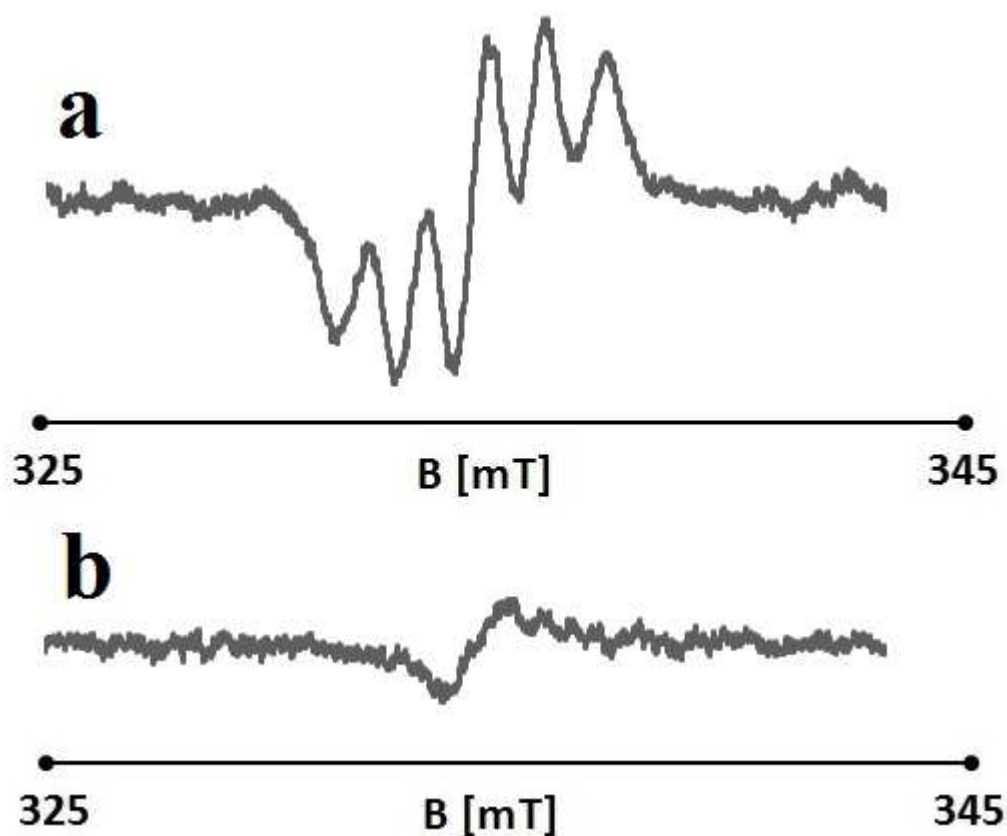


Fig. 1. EPR spectra of DPPH in ethyl alcohol solution (a) and (b) DPPH interacting with the strong antiaging substance.  $B$  – magnetic induction. The spectra were detected with microwave power of 2.2 mW.

The strong effect of UV irradiation on interactions with free radicals was observed. The dependence of this effect on composition of the dermatological samples was discussed.

#### References

- [1] Bartosz G., *Druga twarz tlenu*, PWN, Warszawa, 2004.
- [2] Shimizu S., Tanaka H., Sakaki S., *J. Traum.*, 2002, 52, 4, 683–687.
- [3] Portugal M., Barak V., Ginsburg I., Kohen R., *Biomed. Pharmacother.*, 2007, 61, 7, 412–422.
- [4] Afanas'ev I, *Aging and Disease*, 2010, 1, 2, 75–88.
- [5] Kliment C.R., Oury T.D., *Free Radic. Biol.Med.*, 2010, 49, 5, 707–717.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant numbers: KNW-1-009/N/4/0 and KNW-1-005/K/4/0

## Poster-41

**APPLICATION OF EPR SPECTROSCOPY TO EXAMINE THE EFFECT OF CISPLATIN CONCENTRATION ON FREE RADICALS IN A-2058 HUMAN *melanoma malignum* CELLS****Magdalena Zdybel<sup>1</sup>, Barbara Pilawa<sup>1</sup>, Ewa Chodurek<sup>2</sup>**Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, <sup>1</sup>Department of Biophysics, <sup>2</sup>Department of Biopharmacy, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: mzdylbel@sum.edu.pl

Electron paramagnetic resonance spectroscopy was used to examine cisplatin (*cis*-diamminedichloroplatinum) as the chemotherapy drug. The interactions of cisplatin with A-2058 human *melanoma malignum* cells were tested. Chemical structure of cisplatin is presented in Figure 1 [1].

Tumor cells are very aggressive and resistant to therapy, so effective antitumor compounds are sought still [2-5]. Changes in free radical system of the analysed tumor cells after treatment with cisplatin of different concentrations were determined.

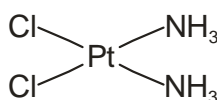


Fig. 1. Chemical structure of cisplatin [1].

The human *melanoma malignum* cells A-2058 were purchased from LGC Prochem (Łomianki, Poland). Cell line was maintained in Minimum Essential Medium Eagle (MEM, Sigma-Aldrich) at standard conditions: temp. 37 °C, and an atmosphere containing 95 % air and 5 % CO<sub>2</sub>. A-2058 cells were exposed to cisplatin in the following concentrations: 0.1, 0.3 and 1 μM. The cells were incubated with cisplatin for 2 days.

The measurements were performed by the use of an X-band (9.3 GHz) EPR spectrometer with magnetic modulation of 100 kHz produced by Radiopan (Poznań, Poland) and the Rapid Scan Unit of Jagmar (Kraków, Poland). Microwave frequency was measured by MCM101 recorder of EPRAD (Poznań, Poland). The EPR spectra were obtained with microwave power in the range of 2.2-70 mW. The total microwave power produced by klystron was 70 mW. Spectroscopic programs SWAMP by Jagmar (Kraków, Poland) and LabVIEW 8.5 by National Instruments were used to measure and analyse the EPR spectra.

Free radicals concentrations in the control A-2058 cells and the cells treated with cisplatin were compared. Ultramarine was used as the reference for free radical concentration. *g*-Factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ) were analysed. The influence of microwave power on amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ), were drawn.

For all the tested A-2058 tumor cells: the control cells and the cells treated with cisplatin of different concentration, EPR spectra were obtained. The EPR spectra of cells treated with cisplatin of 0.1 μM and 1 μM concentration, are shown in Figures 2 and 3, respectively. All detected EPR spectra were the very broad lines, with linewidths higher than 2 mT.

The continuous microwave saturation of the EPR spectra indicated that they are homogeneously broadened. Linewidths increased with rising of microwave power used during the detection of the lines. The fast spin-lattice relaxation processes exist in the control cells and the cells treated with cisplatin. The amplitudes of the EPR spectra increase with increasing of microwave power in the whole tested range (up to 70 mW).

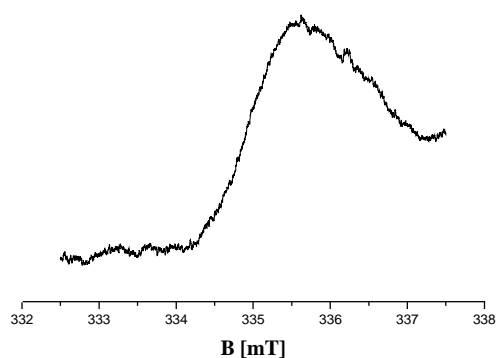


Fig. 2. EPR spectrum of tumor A-2058 cells treated with cisplatin. The concentration of cisplatin was 0.1  $\mu\text{M}$ . The microwave attenuation of 8 dB was used. B – magnetic induction.

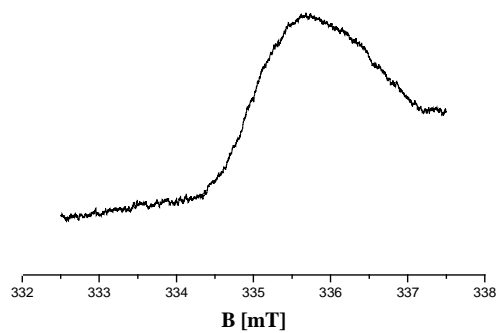


Fig. 3. EPR spectrum of tumor A-2058 cells treated with cisplatin. The concentration of cisplatin was 1  $\mu\text{M}$ . The microwave attenuation of 8 dB was used. B – magnetic induction.

The higher free radicals concentrations characterized A-2058 human *melanoma malignum* cells after treatment with cisplatin, independent on concentration of this substance, compared to the control cells. The lowest free radicals concentrations were obtained for A-2058 cells with cisplatin of 0.1  $\mu\text{M}$  concentration. The highest free radicals concentrations were in these cells treated with cisplatin of 0.3  $\mu\text{M}$  concentration.

The EPR studies confirmed usefulness of electron paramagnetic resonance spectroscopy to examine antitumor compounds. The results have broadened our knowledge of the interactions of free radicals in A-2058 human *melanoma malignum* cells with cisplatin.

#### References

- [1] Gurtowska N., Kloskowski T., Med Biol Sci, 2009, 23, 11.
- [2] Hoshimoto S., Faries M. B., Morton D. L., Shingai T., Kuo C., Wang H. J., Elashoff R., Mozzillo N., Kelley M. C., Thompson J. F., Lee J. E., Hoon D. S., Ann Surg, 2012, 255, 357.
- [3] Davies M. A., Fox P. S., Papadopoulos N. E., Bedikian A. Y., Hwu W. J., Lazar A. J., Prieto V. G., Culotta K. S., Madden T. L., Xu Q., Huang S., Deng W., Ng C. S., Gupta S., Liu W., Dancey J. E., Wright J. J., Bassett R. L., Hwu P., Kim K. B., Clin Cancer Res, 2012, 18, 1120.
- [4] Chodurek E., Zdybel M., Pilawa B., J Appl Biomed, 2013, 11, 173.
- [5] Chodurek E., Zdybel M., Pilawa B., Dzierzewicz Z., Acta Pol Pharm - Drug Res, 2012, 69, 1334.

#### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-1-005/K/4/0.

Poster-42

## EFFECT OF UV IRRADIATION ON FREE RADICALS IN SYNTHETIC MELANIN AND MELANIN BIOPOLYMER FROM *Sepia officinalis* – EPR EXAMINATION

**Magdalena Zdybel, Barbara Pilawa**

Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: mzdylbel@sum.edu.pl

Melanins contain o-semiquinone free radicals [1-6]. Free radicals of melanin polymers play an important role in binding of metal ions [1, 4, 5, 7-9] and drugs [1, 7-11]. Modification of free radicals in melanins by the external physical condition in the environment effect their ability to complex formation with ligands (metal ions and drugs). The ability binding of ligands to melanin biopolymer is a very important feature for melanotic tumor cells and antitumor compounds. In this work free radicals in synthetic and natural melanin polymers exposed to ultraviolet were examined. Eumelanin (Fig. 1) mainly exist in living organism [3, 12-14].

The aim of this study was to compare changes in free radical system of melanin biopolymer from *Sepia officinalis* after UV irradiation with those in synthetic melanin prepared by oxidation of tyrosine with hydrogen peroxide.

Melanin and melanin from *Sepia officinalis* were obtained from Sigma-Aldrich. The powdered solid samples were tested. The samples were irradiated by UVA (315-400 nm) with Medisun 250 lamp (Schulze & Böhm GmbH), with 4 radiators each and the power of 20 W. Different times of UV irradiation were used.

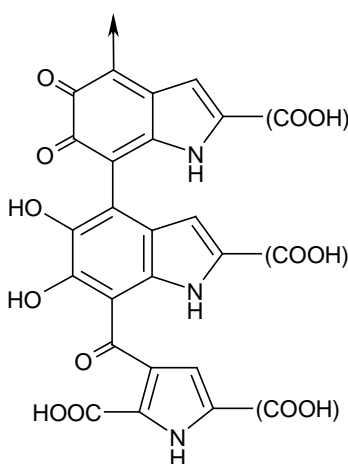


Fig. 1. Chemical structure of eumelanin [14].

EPR spectra of melanins were measured with the electron paramagnetic resonance spectrometer of Radiopan (Poznań, Poland) with magnetic modulation of 100 kHz and the system of numerical detection produced by EPRAD (Poznań, Poland). The first-derivative EPR spectra were collected with microwave power from 2.2 mW to 70 mW at room temperature. Free radical concentrations and the parameters of the EPR spectra were determined.

EPR spectra of melanin and melanin from *Sepia officinalis* are shown in Figure 2, respectively. These spectra are the single broad lines.

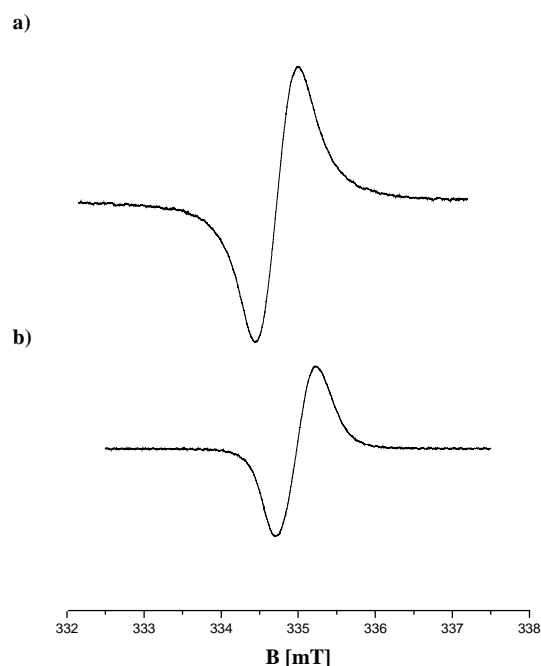


Fig. 2. EPR spectra of melanin (a) and melanin from *Sepia officinalis* (b) measured at room temperature with microwave attenuation of 9 dB. B – magnetic induction.

The g-values characteristic for o-semiquinone free radicals are obtained. The EPR lines of both melanin and melanin from *Sepia officinalis* are homogeneously broadened. Slow spin-lattice relaxation processes exist in the tested synthetic and natural melanin. The free radical concentrations in both the examined polymer samples changed after UV irradiation. These changes depend on time of exposition on UV. The usefulness of our results to evaluate of melanin interactions with metal ions and drugs is discussed.

### References

- [1] Sarna T., Zagad Biof Współ, 1981, 6, 201.
- [2] Pasenkiewicz-Gierula M., Sealy R. C., Biochim Biophys Acta, 1986, 884, 510.
- [3] Płonka P. M., Michalczyk D., Popik M., Handjiski B., Paus R., J Dermatol Sci, 2008, 49, 227.
- [3] Zdybel M., Chodurek E., Pilawa B., Appl Magn Reson, 2011, 40, 113.
- [4] Najder-Kozdrowska L., Pilawa B., Więckowski A. B., Buszman E., Wrześniok D., Appl Magn Reson, 2009, 36, 81.
- [5] Chodurek E., Czyżyk D., Pilawa B., Wilczyński S., Eng Biomater, 2009, 86, 28.
- [6] Zdybel M., Pilawa B., Buszman E., Wrześniok D., Krzyminiwski R., Kruczyński Z., Appl Magn Reson, 2012, 43, 341.
- [7] Zdybel M., Pilawa B., Buszman E., Wrześniok D., Chem Phys Lett, 2013, 556, 278.
- [8] Najder-Kozdrowska L., Pilawa B., Buszman E., Więckowski A. B., Świątkowska L., Wrześniok D., Wojtowicz W., Acta Phys Pol A, 2010, 118, 613.
- [9] Beberok A., Buszman E., Zdybel M., Pilawa B., Wrześniok D., Chem Phys Lett, 2010, 497, 115.
- [10] Beberok A., Zdybel M., Pilawa B., Buszman E., Wrześniok D., Chem Phys Lett, 2014, 592, 41.
- [11] Krzywda A., Petelenz E., Michalczyk D., Płonka P. M., Cell Mol Biol Lett, 2008, 13, 130.
- [12] Roulin A., Ducrest A. L., Eur J Pharmacol, 2011, 660, 226.
- [13] Wakamatsu K., Ito S., Pigment Cell Res, 2002, 15, 174.

### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice, grant number: KNW-1-005/K/4/0.

## Poster-43

**TYPES OF PARAMAGNETIC CENTERS IN DOPA-MELANIN  
AND ITS COMPLEXES WITH ZINC(II) AND NETILMICIN  
– EPR EXAMINATION IN TEMPERATURES 105-300 K**

**Magdalena Zdybel<sup>1</sup>, Barbara Pilawa<sup>1</sup>, Ewa Buszman<sup>2</sup>, Dorota Wrześniok<sup>2</sup>, Zdzisław Kruczyński<sup>3</sup>, Ryszard Krzyminiewski<sup>3</sup>, Robert Koprowski<sup>4</sup>, Zygmunt Wróbel<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup>Medical University of Silesia in Katowice, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine, <sup>1</sup>Department of Biophysics, Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland; <sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Chemistry, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland;

<sup>3</sup>Adam Mickiewicz University, Institute of Physics, Department of Medical Physics, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland;

<sup>4</sup>University of Silesia, Institute of Computer Science, Department of Biomedical Computer Systems, Będzińska 39, 41-200 Sosnowiec, Poland

e-mail: mzdylbel@sum.edu.pl

Free radicals ( $S = 1/2$ ) and biradicals ( $S = 1$ ) were found in DOPA-melanin and DOPA-melanin complexes with kanamycin and copper(II) [1-5]. In this work paramagnetic centers in DOPA-melanin – the model eumelanin, its complexes with diamagnetic zinc(II) and netilmicin, were studied by the use of electron paramagnetic resonance at the X-band. Chemical structure of netilmicin is presented in Figure 1 [6].

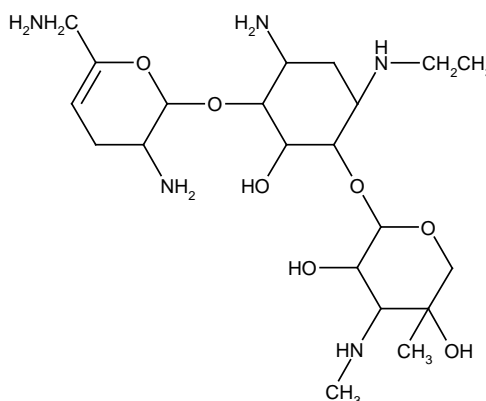


Fig. 1. Chemical structure of netilmicin [6].

EPR spectra of melanin samples were measured with the electron paramagnetic resonance spectrometer of BRUKER. The first-derivative EPR spectra were collected with microwave power in the range 0.3-200 mW at temperatures from 105 K to room temperature. Free radicals concentrations and the parameters of the EPR spectra were determined. The following parameters were obtained: g-factors, amplitudes (A), integral intensities (I), and linewidths ( $\Delta B_{pp}$ ). The correlations between amplitudes, integral intensities, linewidths, and the measuring temperature were drawn. EPR lines of free radicals obey the Curie law, and the other functions describe correlation between integral intensity of biradicals and the measuring temperature [7-9]. The temperature experimental data for melanin samples were numerically fitted by sum of theoretical functions characteristic for free radicals and biradicals.

The broad asymmetric EPR lines were detected for DOPA-melanin, and its complexes with zinc(II) and netilmicin, independent on the measuring temperature. The exemplary EPR spectra for DOPA-melanin-zinc(II) and DOPA-melanin-netilmicin complexes recorded at 140 K are shown in Figure 2, respectively.

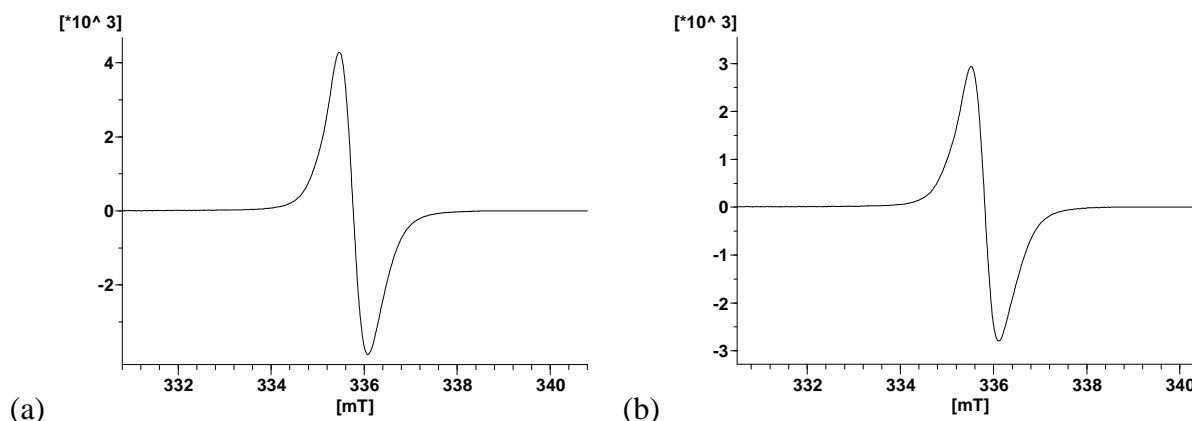


Fig. 2. EPR spectra of DOPA-melanin-zinc(II) (a) and DOPA-melanin-netilmicin complexes (b) measured at 140 K with microwave attenuation of 7 dB. B – magnetic induction.

The shape and parameters of the EPR spectra of melanin samples changed strongly with temperature. The performed numerical analysis confirmed our expectations about the existence of two types of paramagnetic centers in the tested samples.

o-Semiquinone free radicals ( $S = 1/2$ ) and biradicals ( $S = 1$ ), were observed in all the studied melanin samples. Both free radicals and biradicals take part during complex formation between DOPA-melanin and zinc(II), and netilmicine.

### References

- [1] Najder-Kozdrowska L., Pilawa B., Więckowski A. B., Buszman E., Wrześniok D., *Appl Magn Reson*, 2009, 36, 81.
- [2] Kozdrowska L., Doctoral dissertation. University of Zielona Góra, Zielona Góra 2006.
- [3] Zdybel M., Doctoral dissertation. Medical University of Silesia, Katowice 2008.
- [4] Najder-Kozdrowska L., Pilawa B., Buszman E., Więckowski A. B., Świątkowska L., Wrześniok D., Wojtowicz W., *Acta Phys Pol A*, 2010, 118, 613.
- [5] Najder-Kozdrowska L., Pilawa B., Więckowski A. B., Buszman E., Wrześniok D., *Acta Phys Pol A*, 2013, 124, 112.
- [6] Zejc A., Gorczyca M., *Drug chemistry for students of pharmacy and pharmacists*. PZWL, Warszawa 2004.
- [7] Wertz J. E., Bolton J. R., *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. Chapman and Hall, London 1986.
- [8] Eaton G. R., Eaton S. S., Salikhov K. M., *Foundations of modern EPR*. World Scientific, Singapore 1998.
- [9] Hatfield W. E., *Properties of magnetically condensed compounds*. [In:] Boudreaux E. A., Mulay L. N., *Theory and applications of molecular paramagnetism*. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1976.

### Acknowledgments

This work was financially supported by Medical University of Silesia in Katowice (partially grant number: KNW-1-005/K/4/0).



## **ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW STRESZCZEŃ**

Açıkgöz, M., 172  
Adamczyk, J., 117, 119, 120  
Aleshkevych, P., 122  
Augustyniak-Jabłokow, M.A., 23  
Autschbach, J., 178  
Baranowski, M., 33  
Barylyak, A., 156  
Bednarowicz, M., 31  
Bednarski, W., 24, 25  
Berczyński, P., 22  
Berkowski, M., 26  
Bernaś, M., 201  
Bester, M., 162, 163  
Bidzińska, E., 164  
Bikas, R., 122  
Bilkova, I., 63  
Bobitski, J., 156  
Bugaj, A., 56, 128  
Buszman, E., 215  
Chiesa, M., 153  
Chignell, C.F., 190  
Chlewicki, W., 33  
Chmura-Skirińska, A., 113, 171  
Chodurek, E., 211  
Cieniek, B., 130, 156, 162  
Czarczyński, W., 34  
Czechowski, T., 33  
Decyk, P., 63  
Derengowski, M., 149  
Dobosz, B., 31, 129, 197  
Dolat, D., 22  
Drabik, B., 198  
Drabik, G., 171  
Dragutan, I., 191  
Drażikowska, K., 170  
Drzał, A., 106  
Drzewiecki, A., 58  
Duber, S., 24  
Duclaux, L., 24  
Dutka, M., 104, 171  
Dziliński, K., 96  
Elas, M., 106  
Fedaruk, R., 39  
Fedorowicz, A., 113  
Filek, M., 198  
Filipiak, A., 193  
Francik, A., 34, 150  
Froncisz, W., 104, 113, 171  
Gałęcka, K., 93, 97  
Glenis, S., 22  
Głowacki, M., 26  
Gnutek, P., 172  
Gonet, M., 106  
Grzeszczuk-Kuć, K., 93  
Grzywna, E., 186  
Gurbiel, R., 29, 113, 171  
Guskos, A., 22  
Guskos, N., 22  
Gwoździński, K., 184  
Hałupka-Bryl, M., 31  
Hosseini-Monfared, H., 122  
Hruszowiec, M., 34  
Jaegermann, Z., 128  
Jagličić, Z., 25  
Jankowska, A., 126  
Jasińska, K., 106  
Jerzykiewicz, M., 111  
Jeziarska, J., 52  
Jurga, J., 33  
Jurga, K., 33  
Kabacińska, Z., 129  
Kaczmarek, S.M., 26  
Kaczmarzyk, T., 96  
Karbowiak, M., 79  
Kawecka, A., 100  
Kempiński, M., 30  
Kempiński, W., 24, 30  
Kędzia, P., 33  
Khavryuchenko, O., 23  
Kindrat, I.I., 58  
Komorowska, M., 93, 97  
Koprowski, R., 215  
Kowalak, S., 126  
Kozłowska, M., 167  
Krasowska, A., 158  
Kruczała, K., 68, 164, 186  
Kruczyński, Z., 197, 215  
Kruk, D., 82, 182  
Krzykawska, M., 106  
Krzyminiewski, R., 31, 129, 197, 215  
Krzystek, J., 19  
Kubiak, T., 31  
Kubica-Misztal, A., 182  
Kubicki, M., 122  
Kuc, J., 25  
Kurczewska, J., 31  
Kurdziel, M., 198  
Kuźma, M., 74, 162, 163  
Leniec, G., 26  
Lijewski, S., 23  
Lis, T., 122  
Łabanowska, M., 198

Łańcucki, Ł., 68  
Łoś, Sz., 24  
Maćkowiak, M., 23  
Makarova, K., 170  
Malinowski, P., 33  
Man, D., 100, 107, 193  
Markevich, S.A., 39  
Markowski, D., 30  
Matam, S., 25  
Matuszak, Z., 105, 190  
Maziarz, W., 74  
Mazur, T., 83, 153  
Michalik, J., 56  
Morawski, A.W., 22  
Moza, S., 22  
Mrozińska, J., 197  
Najder-Kozdrowska, L., 63  
Nawolska, E., 164  
Nowak, K., 34  
Ogrodowicz, N., 164  
Olchawa, R., 100, 107  
Olszewski, M., 145  
Osyczka, A., 104  
Owczarzak, A.M., 122  
Ożarowski, A., 47, 52  
Padlyak, B.V., 58, 145  
Pelpiński, P., 203, 205  
Pieniążek, A., 184  
Pierzchała, E., 209  
Pietrzyk, P., 83, 153, 158, 174  
Pilawa, B., 117, 119, 120, 199, 201, 203, 205, 207, 209, 211, 213, 215  
Pintscher, S., 104  
Pisarek, I., 193  
Pliński, E.F., 34  
Podolska-Serafin, K., 83, 153, 174  
Popovych, V., 163  
Proniewski, B., 113  
Protasiuk, V.O., 58  
Prukała, W., 33  
Pytel, B., 100, 107, 193  
Radoń, M., 89  
Ramos, P., 117, 119, 120, 199, 201, 203, 205, 207, 209  
Reszka, K.J., 190  
Rogalska, I., 134, 138, 142  
Rudowicz, Cz., 79, 172  
Rutkowska, I., 96  
Sadło, J., 56, 128  
Saiko, A.P., 39  
Sarewicz, M., 104  
Savchuk, A.I., 134  
Schroeder, G., 31  
Sergeev, N.A., 145  
Sheregii, E.M., 134  
Siczek, M., 122  
Skibiński, T., 26  
Skórka, T., 106  
Słowik, G.P., 42  
Sobańska, K., 158  
Sojka, Z., 83, 153, 158, 174  
Srebro, M., 178  
Stachura, K., 186  
Stankowski, T., 149  
Steblecka, M., 191  
Stefaniuk, I., 72, 74, 130, 134, 138, 142, 156, 163  
Sterniczuk, M., 56, 128  
Stolyarchuk, I.D., 134  
Strzelczak, G., 56, 128  
Strzelczyk, R., 23  
Suska, B., 170  
Szajdzińska-Piętek, E., 191  
Szczepanik, P., 33  
Szcześniak, E., 33  
Szczygieł, J., 164  
Szostak, M., 33  
Szulc, P., 33  
Szyld, M., 126  
Szymczak, R., 122  
Tadyszak, K., 23  
Tazbir, I., 150  
Typek, J., 22  
Virt, I., 130  
Walas, S., 164  
Walski, T., 93  
Wawer, I., 167, 170  
Wencka, M., 25, 129  
Więckowski, A.B., 42, 63  
Więckowski, T., 34  
Witwicki, M., 87, 111  
Wosiński, S., 33  
Wróbel, Z., 215  
Wrześniok, D., 215  
Zalewska, A., 126, 197  
Zawada, K., 167, 170  
Zdybel, M., 211, 213, 215  
Zinchenko, V., 156  
Ziółek, M., 63  
Żbikowska, A., 167  
Żołnierkiewicz, G., 22