

Kandidátusi értekezés

**ESR aktív centrumok alkalmazása szondaként,
szilárd- és folyadékfázisban.**

Korecz László

MTA
Központi Kémiai Kutató Intézet
Budapest
1994

Tartalom

1. Bevezetés	2
2. A mérôrendszer leírása	7
2.1 Hardware	7
2.2 Software rendszer	8
3. Elméleti áttekintés	10
4. Eredmények	14
4.1 Gd-al doppolt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+v}$ spektrumok értelmezése	14
4.10 Elôzmények	14
4.11 A minták elôkészítése, kísérleti technika	16
4.12 A Gd^{3+} ion ESR spektruma	17
4.13 Alacsony oxigén tartalmú minták ESR spektruma	19
4.14 Magas oxigén tartalmú minták ESR spektruma	26
4.15 A spektrum és az oxigén konfiguráció kapcsolata	29
4.2 Ôttagú gyûrûk pszeudórotációjának vizsgálata	32
4.21 A pszeudorotációs paraméterek és a hiperfinom csatolási állandók kapcsolata	34
4.22 ^{13}C hiperfinom csatolások azonosítása	41
4.23 β -szén csatolások és a pszeudórotációs paraméterek	43
4.24 Szubsztitúciók hatása	46
4.25 ^{14}N hiperfinom csatolása	50
4.26 Relaxációs idô és konformáció preferencia	52
4.3 Relaxáció mechanizmusok nitroxil gyökökben	55
4.31 Mágneses relaxáció	56
4.311 Anizotróp Zeeman és hiperfinom relaxáció	57
4.312 Spin-rotáció relaxáció	59
4.32 Nitroxil gyökök relaxációs viselkedése	60
5. Összefoglalás	66
6. Köszönetnyilvánítás	70
7. Irodalom	71

1. Bevezetés

Az elektronspinrezonancia (továbbiakban ESR) igen elterjedten használt szerkezetvizsgáló módszer. Elsősorban paramágneses molekulák vizsgálhatók ezzel a módszerrel. Ebben az esetben a molekula mágneses tér nélküli alapállapota degenerált (itt a degeneráció alatt az értendő, hogy a nívók szeparációja olyan, hogy az alkalmazott rádiófrekvenciás tér nem indukál átmenetet).

ESR spektroszkópia alkalmas továbbá, szabadgyökök, átmenetifém- és ritkaföldfém- vegyületek illetve fémek, félvezetők, ferro- és antiferromágneses sajátsággal rendelkező anyagok, színcentrumok, ionkristály hibahelyek valamint újabban szupravezetők vizsgálatára.

ESR vizsgálatok egyaránt végezhetők gáz- folyadék- és szilárd-fázisban. A spektrumokból igen sok információ nyerhető, a leggyakrabban használt szerkezeti információkon kívül felvilágosítást kaphatunk a rendezettségéről az intermolekuláris kölcsönhatásokról, a molekula - és szegmens- mozgásokról, a kinetikáról és termodinamikai paramétereiről stb. Az anyagoknak egy tekintélyes része nem alkalmas ESR vizsgálatokra, azonban számos esetben van arra lehetőség, hogy a ESR aktív centrumot juttatva rendszerbe, és azokat mintegy szondaként használva azok környezetéről információkat nyerjünk. Az ilyen általános értelemben vett "szonda" technika igen változatos lehetőségeket kínál pl: fémek juttatása a rendszerbe (szilárd fázisban is), a molekulák stabil gyökkel történő kémiai megjelölése (biológia), konformációk, vagy szubsztituensek konformációra gyakorolt hatásának vizsgálata stabil gyökökön, vagy egyszerűen stabil gyökök juttatása a rendszerbe. Polimerek esetén gyakori az ún. töltőanyagok használata, melyek egy része ásványi eredetű és ESR aktív centrumokat tartalmaz. Az eredetileg véletlenszerű orientáció eloszlású kristallitok mechanika deformációk

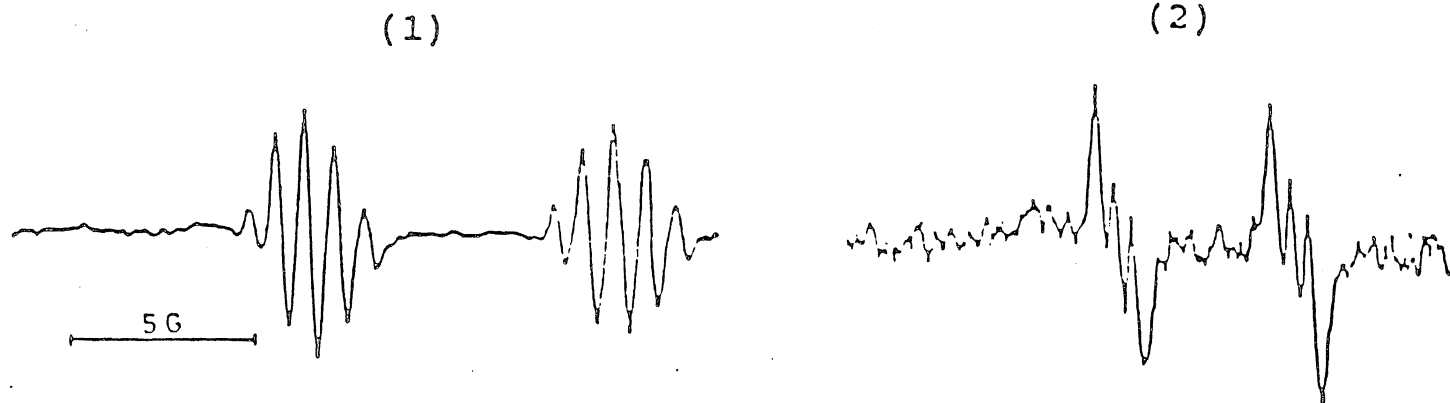
pl. nyírófeszültségek esetén orientálódnak. Ezek az orientáció változások szerencsés esetben ESR spektroszkópiával nyomon követhetőek.

A leggyakoribb eset az amikor a sonda szerepét egy stabil gyök tölti be. Ebben az esetben a spektrum hiperfinom szerkezete igen gazdag információt szolgáltat a rendszerről. Tekintve, hogy a hiperfinom szerkezet a magspineknek a kompenzálatlan elektronspinnel történő csatolása miatt jön létre ezért csak nem nulla magspinnel rendelkező magok észlelésére van remény. Egy adott magot egy másik magspinű izotópra cserélve a vonalak számának (amit a magspin változáson kívül a csatolási állandó nagyságrendi változása is okozhat) változása segítséget nyújthat a molekula azonosításánál.

Ezt a módszert alkalmaztuk 2-aminofenol, kobaloxim jelenlétében történő katalitikus oxidációja során keletkező szabadgyök köztitermékek azonosítása esetén (1-1. ábra).

A gyakorlatban azonban általában a probléma fordítva jelentkezik, mivel a nagyon fontos atommagok egy része sajnos nem rendelkezik magspinnel, így nem ad ESR csatolást, azaz ESR szempontból néma. Ilyenek pl. a szén az oxigén stb. Azonban az ESR inaktív magok egy részének van magspinnel rendelkező izotópja, tehát amennyiben az egyébként ESR vizsgálatra alkalmas molekula ezen izotópokból épül fel ezen magokról is nyerhető információ. Az ebbe a kategóriába tartozó atomok közül talán a legfontosabb a szén melynek ^{13}C -as izotópja rendelkezik magspinnel hasznos információt szolgáltat. Annak elérése, hogy a molekulában levő szénnek mind ^{13}C -ak legyenek igen drága és sokszor meglehetősen nagy munkát igényel. Egy alternatív utat kínál az ún. ^{13}C ESR spektroszkópia, mely azon alapul, hogy a ^{13}C magok feles magspinnel rendelkeznek, azaz ESR aktívak, azonban tekintve, hogy a természetes előfordulási aránya kb 1% így a különböző pozícióban levő ^{13}C atomok között nincs kölcsönhatás. Segítségével információ nyerhető a molekulában

	$a_N(G)$	$a_H(G)$ (NH ₂)	$a_H(G)$ (orto)
I CH ₃ OH	0.83	0.83	8.94
II CD ₃ OD	0.83	-	8.17



1-1. ábra 2-aminofenol, kobaloxim származék jelenlétében végzett katalitikus oxidációja során keletkező köztitermék szabadgyök normál és deuterált oldószerben.

található szénatomokról is, amely különösen szerves vegyületek esetén döntő fontosságú, és a szerkezet felderítéséhez gazdag információt szolgáltat. Maga a módszer korábban is ismert volt, azonban használatához a kísérleti technika igényesebb a szokásosnál. A hagyományos módszerekkel csak a különlegesen jól feloldott spektrumok voltak kezelhetőek, ezért a ^{13}C módszert gyakorlatilag csak érdekességként tartották számon. Megfelelő számítógépes háttérrel azonban rutineljárássá tehető.

Egy igen elterjedten használt módszer az úgynevezett spinszonda technika, melynek lényege, hogy egy ismert tulajdonságú stabil szabadgyököt (ami nem szükségképpen monoradikális) juttatunk a vizsgált rendszerbe, a környezettel való kölcsönhatás megváltoztathatja a spektrum alakját, amiből következtethetünk a rendszer tulajdonságaira. Annak ellenére, hogy amíg a leggyakrabban használt gyök típusok esetére a problémakör elméletileg tisztázott a gyakorlatban használt erősen közelítő jellegű összefüggések érvényességi köre és megbízhatósága nem kellően tisztázott.

Intézetünkben a Központi Kémiai Kutató Intézet Dr. Rockenbauer Antal vezette ESR spektroszkópiai csoportjában a konkrét kutatási feladatok mellett mindig nagy figyelmet szenteltek az új ESR metodikák kidolgozására, a spektrumok információ tartalmának mind teljesebb mértékű kiaknázására, továbbá a már meglévő eljárásoknak területekre történő adaptálására. A metodikai fejlesztésekhez nagymértékben hozzájárult az elnyert OTKA támogatás is (OTKA 1792/89).

Dolgozatom célja, hogy ESR aktív centrumoknak mint szondáknak az alkalmazásával, új hatékony módszereket dolgozzak ki, nagymértékben támaszkodva az on-line számítógépes adatfeldolgozás lehetőségeire.

Kutatócsoportunk egy kb 12 éves X sávú ESR spektrométerrel rendelkezik. Ez a berendezés gyárilag hagyományos regisztrálóval volt felszerelve, így a spektrumok szimulációja nehézkes és lassú volt, továbbá a spektrumok automatikus szimulációja sem volt megoldható. Ahhoz, hogy a tervezett metodikai fejlesztéseket elvégezzük feltétlenül szükséges volt a rendszer modernizálása. Ezen dolgozatban röviden ismertetem az általam modernizált mérôrendszert, és bemutatok néhány olyan eredményt amely a konkrét alkalmazáson túlmenôen más területeken is érdeklôdésre tarthat számot.

2.A mérőrendszer leírása

2.1 Hardware

A méréshez használt berendezés egy JEOL JES-FE3X típusú X sávú ESR spektrométeren alapul, amely egy hőmérséklet szabályozó egységgel és a mágneses tér kalibrációjához egy DONNER MODEL 3193 típusú NMR térmérővel van kiegészítve. A készülék leírására nem kívánunk kitérni, miután eltekintve attól, hogy a mikrohullámú forrásként a szokásos klisztron helyett Gun-diódás mikrohullámú tápegység szolgál, megegyezik a szokásos X-sávú spektrométerek felépítésével.

A spektrométer felépítése olyan, hogy a berendezés külső, közvetlenül számítógépprogramból történő vezérlése csak az ESR elektronikájának nagymértékű átalakításával lett volna megoldható. Ezért megegyeztem az adatgyűjtés számítógépre vitelével. A detektált ESR szignál TTL szintre konvertálása után egy illesztésen keresztül egy PC-LabCard PCL-818 típusú analóg-digitál átalakító bemenetelére kerül. Ez a kártya programból is vezérelhető. Két különböző adatgyűjtési módot valósítottam meg. Az egyik esetben a mintavételt a program vezérli, a másik esetben a mintavételt egy kvarcóra vezérli, ami igen nagy pontosságot biztosít. A spektrum 3000 vagy 6000 (ez nagyobb mint a kereskedelmi készülékeknél szokásos) pontból áll attól függően, hogy milyen felbontásra van szükség. A pontok száma növelhető amennyiben szükséges, de tapasztalataim szerint ez elegendő.

A PCL-818 főbb jellemzői:

Csatornák száma.....16 vagy 8
Felbontás..... 12 bit
Konverzió tip.....szukcesszív apr.
Konv. sebesség.....max. 100 kHz
Pontosság..... ± 1 bit
Linearitás..... ± 1 bit
Adatátvitel.....program, megszakítás, DMA

Az adatok feldolgozását egy AT 486 típusú számítógéppel végeztük.

2.2 Software rendszer

Az adatgyűjtéshez és az adatfeldolgozáshoz egy software csomagot készítettem. A teljes ESR szoftvercsomag egyetlen menüből hívható, a menü felépítése olyan, hogy új programokkal egyszerűen bővíthető. Azért, hogy a rendszer elhagyása nélkül minden lényeges feladat elvégezhető legyen a csomagot kiegészítettem két általános célú gyári programmal illetve két FORTRAN nyelvű, Dr. Rockenbauer Antal által írt szimuláló programmal. A programcsomag jelenleg rendelkezésre álló programjai:

- általános célú programok
 - editor (az adatfájlok komment szövegeinek esetleges módosítására)
 - gépóra nyilvántartó rendszer

- szimulációs és grafikus megjelenítő programok
 - általános célú automatikus szimuláció (FORTRAN)
 - Gd szimuláció (FORTRAN)

- biradikális (automatikus) szimuláció
- grafikus megjelenítő, amely a szokásos zoom funkciókon kívül a kísérleti és szimulált spektrum összehasonlítását is lehetővé teszi.

- adatgyűjtő programok
 - alapvonal ideális beállítását segítő program
 - Demonstrációs adatgyűjtő program
A spektrum a felvétel során megjelenik a képernyőn.
 - Nagypontosságú adatgyűjtő program
A mintavételt külön kvarcóra vezérli.
A paraméterek beállítása egész képernyős paranccsal történik. Az egyes mérési paraméterek csak az ESR-en ténylegesen beállítható értékeket vehetik fel. Az adatgyűjtés a mérés kezdetekor automatikusan indul.

- adatmanipulációs programok
 - gyors integrálás
automatikus alapvonal korrekció, első és második integrál
 - spline simítás
A simított spektrum az alapspektrummal azonos módon használható. Az eredeti spektrum megőrződik.

A fentiekén kívül programcsomaghoz tartozik még néhány speciális adatkonverziós program.

3. Elméleti áttekintés

Ebbe a fejezetben röviden áttekintjük az ESR módszer alapjait. Az mágneses térbe helyezett elektron μ mágnes momentuma kölcsönhat a \mathbf{H} mágneses térrel, energiája:

$$E = -\mu \mathbf{B} \quad (3.-1)$$

A μ mágnes momentum abban az esetben, ha az elektron nem szabad, hanem egy atomhoz vagy molekulához tartozik két részből tevődik össze: egyrészt a spinmomentumból $\hat{\mu}_S = -g\mu_e \hat{\mathbf{S}}$ (μ_e a Bohr magnetont jelenti) másrészt a pálya impulzus-momentumból $\hat{\mu}_L = -\mu_e \hat{\mathbf{L}}$ létrejövő mágneses momentumból.

$$\hat{\mathbf{H}}_B = \mu_e \sum_{i=1}^N (\hat{\mathbf{L}}_i + g_e \hat{\mathbf{S}}_i) \mathbf{B} = \mu_e (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \mathbf{B} \quad (3.-2)$$

Ahol $\hat{\mathbf{L}}$ és $\hat{\mathbf{S}}$ a molekula egy elektronjának pályaimpulzus- illetve spinimpulzus-momentuma. Az elektronrendszer mágneses térrel való kölcsönhatását leíró 3.-2. egyenletben az összegzés valamennyi elektronra értendő, ezért még relatíve egyszerű rendszerekre is igen összetett.

Ha feltételezzük, hogy degenerált alapállapot feletti első gerjesztett állapot jóval nagyobb mint a 3.-2 egyenlet által leírt Zeeman-energia akkor a mágneses kölcsönhatást kis perturbációként kezelhetjük. Ennek az esetnek a kezelésére vezették be az ún. spin-Hamilton operátor formalizmust. A spin-Hamilton operátor (Pryce és Abragam vezette be) koncepciója azon alapul, hogy feltesszük, hogy a molekula elektron hullámfüggvénye felírható egy térbeli és egy csak spintől függő hullámfüggvény szorzataként:

$$\psi = \psi_{\text{space}} \psi_{\text{spin}} \quad (3.-3)$$

Ebben az esetben, a hely-koordinátákra történő integrálás utáni operátor már csak a spin-koordinátákra fog hatni. Az ilyen módon létrejövő ún. spin-Hamilton operátor sajátértékei a mágneses tér nélküli energia sajátértékektől való eltérést adják meg:

$$\hat{H}_{\text{SH}} = \mu_e \hat{\mathbf{S}}^{\text{eff}} \mathbf{gB} \quad (3.4)$$

Célszerű S^{eff} értékét úgy megválasztani, hogy illeszkedjen az alapállapot degeneráltsági fokához ($2S^{\text{eff}}+1$). A mágneses momentum és az így bevezetett effektív spin általában nem parallel és nem olyan egyszerű kapcsolatban állnak egymással mint szabad elektron esetén. A köztük lévő kapcsolatot az ún. \mathbf{g} tenzor írja le. Az alapállapot kétszeres degenerációjakor $\hat{\mathbf{S}}^{\text{eff}}$ operátor a Pauli-féle mátrixokból származtatható:

$$\hat{\mathbf{S}}^{\text{eff}} \equiv \frac{1}{2} \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

$$S_x^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_x \quad S_y^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_y \quad S_z^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_z \quad (3.5)$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Gyökök izotróp spektruma

A molekulák gyors forgása esetén az anizotróp mennyiségek kiátlagolódnak és ilyenkor a spektrumvonalak helyét ezek a kiátlagolt mennyiségek határozzák meg. Ezt szokás izotróp spektrumnak nevezni. Gyökök esetén a g érték meglehetősen közel van a szabad elektron g értékéhez és ezért általában kevésbé informatív. Ebben az esetben az elődleges információforrás a hiperfinom szerkezet. A hiperfinom szerkezetet a párosítatlan elektron és atommagok magspinje (ha van ilyen) által létrehozott belső mágneses tér közötti csatolás okozza. A jelenséget izotróp esetben a következő spin-

Hamilton operátorral írhatjuk le:

$$\hat{H} = g\mu_e B \hat{S}_z + \hat{S}_z \sum_i a_i \hat{I}_i^z \quad (3.-6)$$

ahol az összegzés a párosítatlan elektronnal csatolást adó összes magra értendô, a_i a hiperfinom csatolási állandó \hat{I}_i^z a magspin operátor z komponense. A mágneses térben az energia különbség függ a spinkvantumszámoktól:

$$E(m_s, M_I) = g\mu_e B m_s + \sum_i a_i m_s M_{Ii} \quad (3.-7)$$

melyben m_s a spinkvantumszám M_I a magspinkvantumszám. A rezonancia feltétel:

$$E(1/2) - E(-1/2) = h\nu = \mu_e g B + \sum_i a_i M_{Ii} \quad (3.-8)$$

3.-8 egyenlet alapján könnyen megkaphatjuk a különböző kvantumszámokhoz tartozó abszorpciós vonalak helyét:

$$B = B_0 - \sum_i A_i M_{Ii} \quad (3.-9)$$

$$B_0 = \frac{h\nu}{g\mu_e} \quad \text{és} \quad A_i = \frac{a_i}{g\mu_e}$$

Kristálytér modell

A kristálytér modell abból a feltevésből indul ki, hogy egy ion Hamilton függvénye a $H = H_0 + V$ alakba írható, ahol H_0 a szabad ion Hamilton függvénye V pedig egy elektrosztatikus potenciál ami eleget tesz a $\Delta V = 0$ Laplace egyenletnek és olyan szimmetriájú mint az ion környezete. Ebben az esetben a V potenciál kifejezhető gömbfüggvényekkel:

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q r^k Y_k^q(\theta, \varphi) \quad (3.-10)$$

Áttérve a Stevens által bevezetett un. ekvivalens operátorokra²⁵ a spin-Hamilton operátor a következő alakba írható:

$$H = \mu_e (\mathbf{BgS}) + \sum_{k,q} B_k^q O_k^q \quad (3.-11)$$

ahol O_k^q az ekvivalens operátort B_k^q pedig az együtthatója (skalár). Ez formalizmus számos előnnyel jár. A spin-Hamilton függvényt a kristálytér szimmetriájának ismeretében felírhatjuk. A legfontosabb ekvivalens operátorok és mátrixelemeik táblázatokban megtalálhatók²⁵.

4. Eredmények

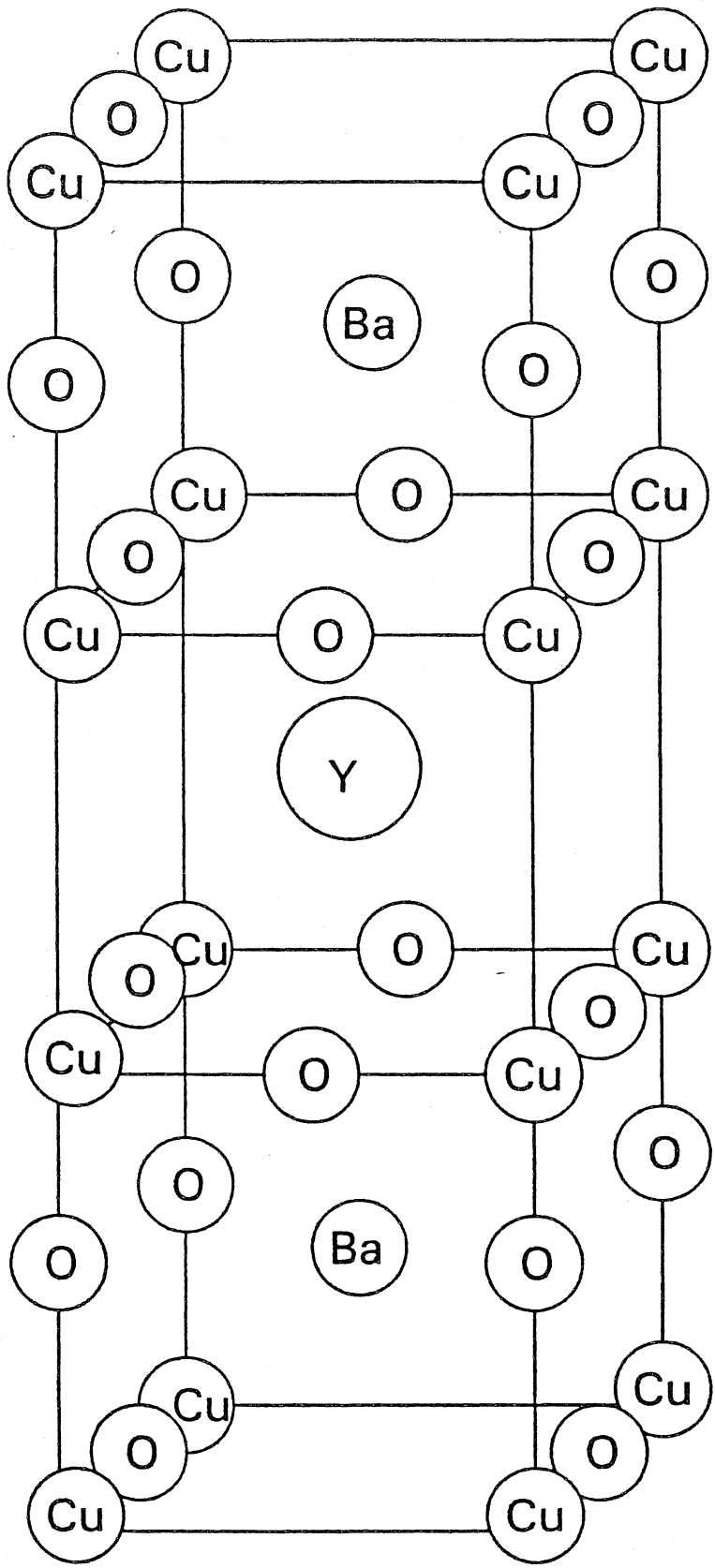
4.1 Gd-al doppolt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ spektrumok értelmezése

4.10 Előzmények

Az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében Dr. Jánossy András irányításával magas hőmérsékletű szupravezető kerámiák vizsgálata folyik (OTKA 89-1678 és OTKA 91-2932). Az egyik terület a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ típusú szupravezetők vizsgálata volt. Az irodalmi adatok és kutatócsoportunkkal végzett közös vizsgálatok azt mutatták, hogy az anyag Gd-al doppelva ESR vizsgálatokra alkalmas és a rendszerről fontos információkat szolgáltat. Ezen tapasztalatok alapján kezdődött meg a rendszer szisztematikus ESR vizsgálata.

A Gd-al doppel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ rendszer egy jellegzetes példája az ESR aktív centrumok környezeti szondaként történő alkalmazásának. Az anyag eredetileg nem ad ESR spektrumot (pontosabban általában ad, de ez a szennyezéseknek illetve a szerkezet tökéletlenségének tudható be). A gadolíniumot az itrium helyére juttatják be azzal a céllal, hogy spektrumának finom szerkezete információkat szolgáltatson a környezetéről, továbbá a spektrum változása segítségével nyomon követhessék a szerkezetben történő változásokat.

A $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ahol $0 \leq y \leq 1$ ideális rendszer a magas hőmérsékletű szupravezetők mágneses tulajdonsága és a szupravezetés összefüggésének vizsgálatára. Az anyag igen érdekes szendvics struktúrával rendelkezik. A két antiferromágneses $\text{Cu}(2)\text{O}_2$ réteg között szimmetrikusan helyezkednek el a ritka földfém ionok. A mágneses rétegeket nem mágneses Ba-O és Cu(1) rétegek választják el. A Gd^{3+} ion (ami kis koncentrációban az Y helyén van) csaknem szabad $S=7/2$ állapotban van. A kristályteret elsősorban a Cu(2)-O réteg oxigénjei határozzák meg.



4.1-1. ábra $YBa_2Cu_3O_7$ kristályszerkezete

Ha a Cu(1) rétegbe oxigént juttatunk és $y > 0.3-0.4$, a rendszer megszűnik antiferromágnesként viselkedni és szupravezetővé válik. A T_c az oxigén tartalom növelésével nő.

ESR vizsgálatok szempontjából az orientált minták számos előnyt nyújtanak ezért a vizsgálatokat ilyen mintákon végeztük.

4.11 A minták előkészítése, kísérleti technika

A $Y_{0.999}Gd_{0.001}Ba_2Cu_3O_{6+y}$ minták az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében készültek szilárdfázisú reakcióval nagytisztaságú (>99.999%) Y_2O_3 , Gd_2O_3 , $BaCO_3$ és CuO porból. Az Y_2O_3 és Gd_2O_3 porokat 16 órán keresztül $850\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárították az eljárás előtt. Az anyagokat sztöchiometrikus arányban összekeverték, porították, majd 16 órán keresztül $850\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcinálták. Az létrejött mintát porították és $900-930\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartották 12 órán át. Ez utóbbi eljárást még háromszor megismételték. A minták oxidációját áramló oxigénben végezték $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on, majd a mintát lassan, 120 óra alatt szobahőmérsékletre hűtötték le. Feltételezzük, hogy az ilyen módon előkészített minta oxigénnel teljesen telített azaz $y=1.00$. Az oxigénnel telített mintát 55 órán keresztül $700\text{ }^\circ\text{C}$ -on vakumban (a nyomás az eljárás végén 10^{-5} mbar alatt volt) tartva eltávolították az oxigént. A minta oxigén tartalmát a súlyvesztés alapján 6.00 ± 0.02 -nek találták. közbülső oxigén tartalmú mintákat egyensúlyi módszerrel állították elő. A teljesen oxigénnel telített és az oxigén mentes mintából megfelelő mennyiséget egy csőbe zártak, ahol 10^{-4} mbar nyomású vákuumot hoztak létre. Az előkészített rendszert $650\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hevítették és 120 óra alatt szobahőmérsékletre hűtötték. A porított mintát kétkomponensű gyantába keverték, és 2 T mágneses tér alkalmazásával a kristallitokak a kristálytani c irányba rendezték. A röntgen diffrakciós vizsgálatok szerint ilyen módon 2° -nál jobb orientációt lehetett elérni.

Az ESR méréseket a 0-1 T mágneses tér tartományban végeztük 100 kHz modulációs frekvencia alkalmazásával. A mintát úgy orientáltuk, hogy a c kristálytani tengely párhuzamos legyen a külső mágneses térrel. Az orientálást az tette lehetővé, hogy a 8000 G környékén található nagy-terű Gd sáv igen erősen orientációfüggést mutatott és maximuma a B II c estben volt. Ezzel a módszerrel az orientáció pontosságával meg lehetett közelíteni a minta orientációjának a pontosságát. A méréseket 77 K-en végeztük, kivéve az $\gamma=0.84$ és a 1.00 mintákat. Ez utóbbiak ugyanis ezen a hőmérsékleten már (legalább is részlegesen) szupravezetők és a moduláció hatására és a létrejövő vortekszek miatt a zaj olyan mértékű lesz, hogy lehetetlenné válik a spektrum detektálása. Ezekben az esetekben a méréseket 92 K-en végeztünk. Néhány esetben Q-sávú mérések is készültek, ezeket 77 ill 4.2 K-on a 0-15 000 G tartományban az Université J. Fourier, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Grenoble, France spektrométerén Dr. Jánossy András végezte.

4.12 A Gd^{3+} ion ESR spektruma

Az alap állapotú Gd^{3+} ion $S=7/2$ spinnel rendelkezik. A Hamilton operátor következő alakba írható:

$$H = \mu_B g S B + 1/3 \sum_m b_2^m O_2^m + 1/60 \sum_m b_4^m O_4^m + 1/1260 \sum_m b_6^m O_6^m \quad (4.1-1)$$

ahol O_2^m, O_4^m és O_6^m az Abragam és Bleaney által meghatározott spinoperátorok és $b_2^m = 3B_2^m, b_4^m = 60B_4^m$ és $b_6^m = 1260B_6^m$. A Zeeman tagról feltettük, hogy izotóp. A továbbiakban arra az esetre korlátozódunk, amikor a mágneses tér c irányú és feltesszük, hogy a spin Hamilton függvény csak tetragonális elemeket tartalmaz. Ha elhanyagoljuk a kicsi b_6^m tagot akkor a spin Hamilton függvény mátrixelemeit szétbonthatjuk négy kétdimenziós blokkra. Az S_z operátor $|M\rangle$ sajátállapotok közötti diagonális mátrixelemei:

(4.12)

M	$HM.M$
$\pm 7/2$	$\pm 7/2 \mu_B g B + 7b_2^0 + 7b_4^0 + b_6^0$
$\pm 5/2$	$\pm 5/2 \mu_B g B + b_2^0 - 13b_4^0 - 5b_6^0$
$\pm 3/2$	$\pm 3/2 \mu_B g B - 3b_2^0 - 3b_4^0 + 9b_6^0$
$\pm 1/2$	$\pm 1/2 \mu_B g B - 5b_2^0 + 9b_4^0 - 5b_6^0$

az el nem tûnô off-diagonális elemek:

(4.1-3)

M	M'	$HM.M$
$\pm 7/2$	$\pm 1/2$	$35^{-1/2} (7b_4^4 + 5b_6^4)$
$\pm 5/2$	$\pm 3/2$	$3^{-1/2} (3b_4^4 - 5b_6^4)$

Ha a 4.2-2 egyenletben a diagonális elemek különbsége összemérhetô a 4.3-3 egyenlet megfelelô off-diagonális elemével akkor az M állapotok erôs keveredése várható, így $|7/2\rangle, |-1/2\rangle$ és $|5/2\rangle, |-3/2\rangle$ esetén nívó keresztezés léphet fel. b_2^0 elôjele az egyes átmenetek intenzitásának arányából dönthetô el. 4.2K-fokon Q-sávban végzett mérések azt mutatják, hogy b_2^0 negatív elôjelû, ezt a fajhó adatok is megerôsítik. A nívók kereszteződéséhez tartozó energia sajátértékeket a következô módon számíthatjuk:

$$E_{a,b} = (3/2) \mu_B g B + b_2^0 + 8b_4^0 - b_6^0 \pm [(2\mu_B g B + 6b_2^0 - b_4^0 + b_6^0) + (7b_4^4 + 5b_6^4)/35]^{1/2} \quad (4.1-4)$$

$$E_{c,d} = (1/2) \mu_B g B - b_2^0 - 8b_4^0 + b_6^0 \mp [(2\mu_B g B + 2b_2^0 - 5b_4^0 - 7b_6^0) + (3b_4^4 - b_6^4)/3]^{1/2} \quad (4.1-5)$$

Az indexek a $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle$ függvényekre utalnak melyek a

$|7/2\rangle, |-1/2\rangle$ vagy $|5/2\rangle, |-3/2\rangle$ lineáris kombinációi. B előjelének konvertálásával megkaphatjuk a $|3/2\rangle, |-5/2\rangle$ és $|1/2\rangle, |-7/2\rangle$ esetre az energia sajátértékeket. Ez utóbbi esetben azonban az állapotok keveredése csekély, ezért megtarthatjuk az eredeti M kvantumszámokat.

A nyolc nívó között összesen 28 átmenet képzelhető el. Ha az $|M\rangle$ állapotok keveredése nem túl erős akkor könnyen megkülönböztethető a 7 megengedett $\Delta M = 0$ átmenet illetve a 21 tiltott $\Delta M > 0$ átmenet. Abban a mágneses tér tartományban azonban ahol a keveredés erős, különösen 2000 G alatt a megengedett és a tiltott átmenetek megkülönböztetése koránt sem triviális.

4.13 Alacsony oxigén tartalmú minták ESR spektruma

A két legalacsonyabb oxigén tartalmú minta ($y = -0.04, 0.06$) ESR spektruma nem mutat lényeges eltérést amennyiben azonos hőkezelésnek volt kitéve. Amennyiben a teljesen redukált ($y = -0.04$) minta nem volt kitéve ugyanannak a hőkezelésnek ami az oxigénkoncentráció beállításához volt szükséges, az orientált Gd centrumok vonalai eltolódtak és kiszélesedtek továbbá a szennyezés csúcsok (Cu^{2+} és nem orientált Gd^{3+} ion) relatív amplitúdója megnőtt. Hosszú szobahőmérsékletű tárolás esetén új orientált Cu^{2+} centrumok jönnek létre az alacsony oxigéntartalmú mintákba. A g érték ($g_{\parallel} = 2.285$ és $g_{\perp} = 2.06$) nem egyezik meg a YBaCuO kerámiákban megfigyelt réz centrumok g értékeivel. A 4.1-2. ábrán a frissen előállított $y = 0.06$ minta X-sávú ESR spektruma látható. A 2000 G feletti tartományban az alábbi hat megengedett átmenetként azonosítottuk:

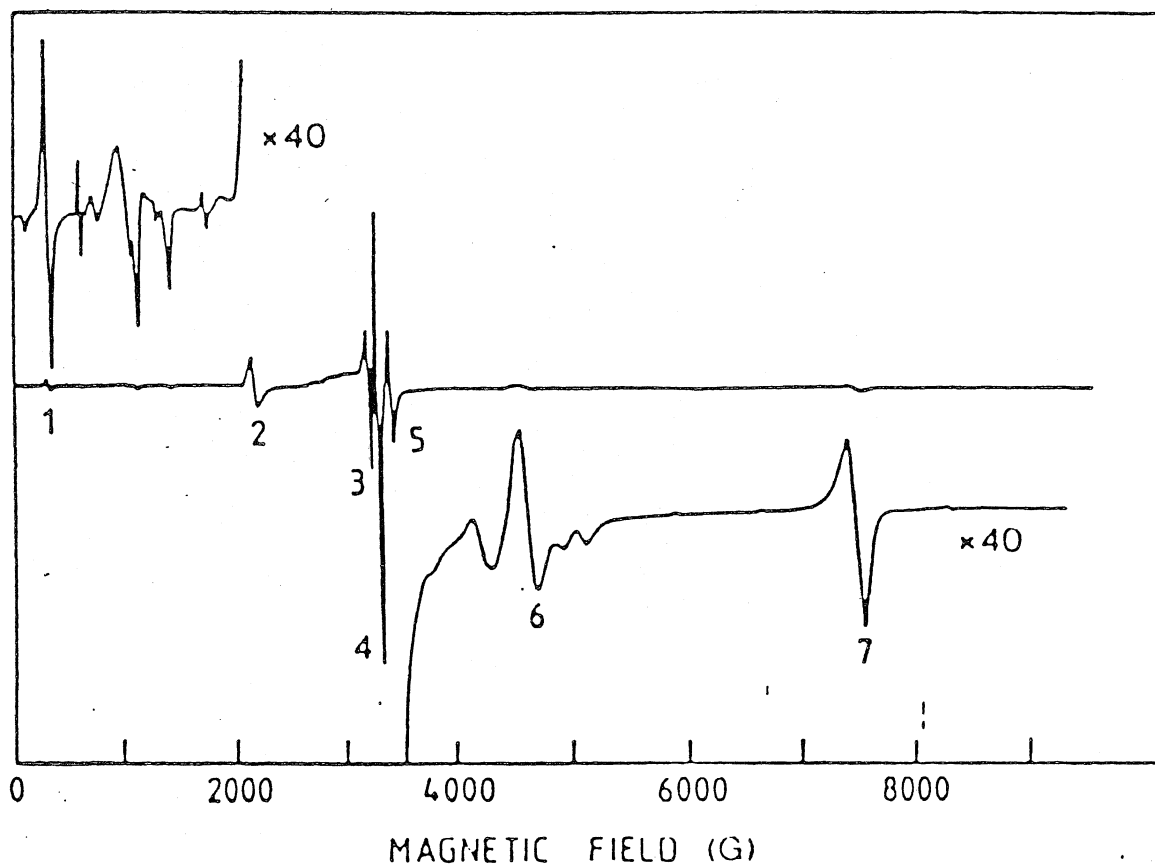
$$\begin{array}{lll}
A_2: & -3/2 \rightarrow -5/2 & (c \rightarrow -5/2) \\
A_3: & -1/2 \rightarrow -3/2 & (a \rightarrow c) \\
A_4: & 1/2 \rightarrow -1/2 & (1/2 \rightarrow a) \\
A_5: & 3/2 \rightarrow 1/2 & \\
A_6: & 5/2 \rightarrow 3/2 & (d \rightarrow 3/2) \\
A_7: & 7/2 \rightarrow 5/2 & (b \rightarrow d)
\end{array} \tag{4.1-6}$$

Elvileg a fenti hat rezonancia lehetővé teszi lehetővé teszi a hat spin-Hamilton paraméter $g, b_2^0, b_4^0, b_6^0, b_4^4, b_6^4$ meghatározását. Az A_6 átmenet különlegesen érzékeny az orientációra, sőt a krisztalitik orientációjának minőségére is. A 4.1-4 és a 4.1-5 egyenletek alapján meghatározott energia nívó diagram azt mutatja, hogy az $5/2$ és $-1/2$ állapotok 300 G a $7/2$ és $-1/2$ állapotok pedig 1200 G körül erősen kevertek. Az állapotok keveredése következtében az alacsony terű tartományban két nagy intenzitású átmenet várható; 300 G környékén a $c \rightarrow a$ 1000 G környékén a $d \rightarrow a$. Ennek alapján az A_1 sávot a kisterű tartomány 306G-nál található legnagyobb amplitúdójú éles vonalával azonosítottuk.

$$A_1: \quad 5/2 \rightarrow 7/2 \quad (a \rightarrow c) \quad (4.1-7)$$

A spin-Hamilton paraméterek ($g, b_2^0, b_4^0, b_6^0, b_4^4, b_6^4$) meghatározását a 4.1-4 és a 4.1-5 egyenletek segítségével az A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 és az A_7 sávok kísérletileg meghatározott pozíciója alapján végeztük. Az iteratív eljárás a következő volt:

- Az A_2, A_3, A_5 és az A_7 pozíciójának segítségével meghatároztuk a diagonális elemekre vonatkozó 4.1-2 egyenletben szereplő g, b_2^0, b_4^0 és b_6^0 paramétereket, úgy, hogy a 4.1-3 egyenlet nem-diagonális elemeit elhanyagoltuk.
- A b_4^4 és b_6^4 paramétereket a 4.1-4 és a 4.1-5 egyenletek felhasználásával, úgy hogy illesztettük az A_1 sáv és az A_3 és A_5 sáv centrumának ($A_4 - (A_3 + A_5)/2$) az A_4 sáv pozíciójának eltérését.



4.1-2. ábra $Y_{0.999}Gd_{0.001}Ba_2Cu_3O_{6.06}$ ESR spektruma 77 K - fokon

- Amennyiben a 4.1-4 és a 4.1-5 egyenletekben a b_4^4 és b_6^4 nem-diagonális kifejezéseket is figyelembe vesszük az egyes sávok számított pozíciója változni fog:

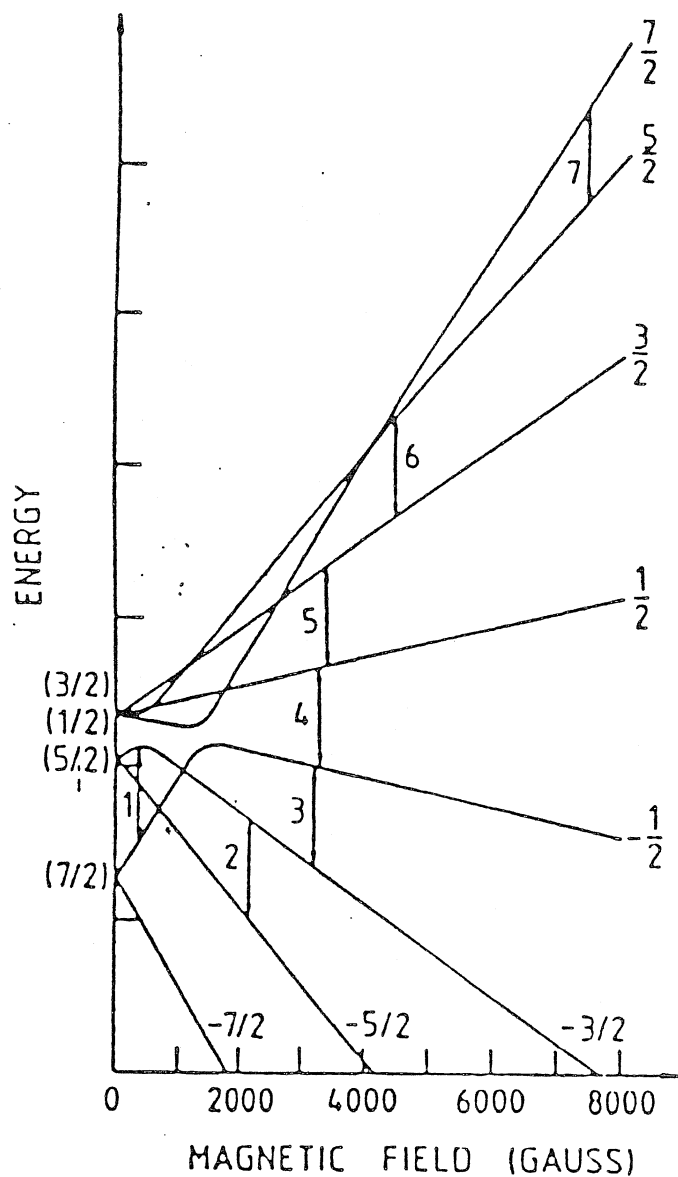
$$\Delta A_i = A_i^{\text{szám}} - A_i^{\text{kis}} \quad (i = 2, 3, 5, \text{ és } 7) \quad (4.1-8)$$

Az eltérés felhasználásával vezessünk be egy korrigált rezonancia pozíciót:

$$\Delta A_i^{\text{kor}} = A_i^{\text{kis}} - \Delta A_i \quad (i = 2, 3, 5, \text{ és } 7) \quad (4.1-9)$$

A sávok korrigált pozíciójával az eljárást megismételjük mindaddig, amíg a 4.1-9 egyenletben a korrekció minden sávra két egymást követő esetben 1 G alatt marad. A számított és mért rezonancia

pozíciók $y=0.06$ esetén a mind a megengedett mind a tiltott átmenetekre a 4.1-1 táblázatban láthatók. A spin-Hamilton paramétereket a 4.1-2 táblázatban foglaltuk össze.



4.1-3. ábra Az $y=0.06$ oxigén tartalmú minta energia-nívó diagramja és a megengedett átmenetek

Az egyezés a tiltott vonalak esetén is meglehetősen jó ami a

meghatározott paraméterek értékeinek realitását igazolja. A kísérleti és a számított tiltott átmenetek azonosítását a rezonancia tér alapján az intenzitás figyelembe vételével végeztük. A 4.1-4 és a 4.1-5 egyenletek alapján számított energiaszint diagramok a 4.1-2 és a 4.1-3 ábrákon láthatóak. A jobb áttekinthetőség kedvéért a teljes tartomány esetén (4.1-2 ábra) csak a megengedett átmeneteket, az alacsony terű tartomány esetén (4.1-3 ábra) a tiltott átmeneteket is feltüntettük (ez utóbbiak ugyanis zömmel itt jelentkeznek). Az ábrák alapján látható, hogy miért különböznek annyira vonalszélességek. Pl. a $\Delta M=5$ átmenetknél a szintek meredekségének a különbsége jelentős a vonalak különösen élesek, a $\Delta M=1$ esetben a meredekség különbségek csekélyek a vonalak meglehetősen szélesek, a $\Delta M=3$ esetén a meredekség a kettő közé esik itt a vonalszélesség is közepes. Ezt a korrelációt azzal magyarázhatjuk, hogy a zérustér paraméterek (elsősorban b_2^0) a feszültségek miatt különbözőek a különböző Gd-ok esetén és ez vonal kiszélesedéshez vezet. A 4.1-1 táblázatban -ahol az összes lehetséges átmenetet feltüntettük-feltűnő, hogy 4100 G-nál a $7/2 \rightarrow 3/2$ átmenet meglepően nagy intenzitású, annak ellenére, hogy a 4.1-3 egyenletben megadott off-diagonális tagok által létrehozott állapotkeveredés csak páratlan átmeneteket hozhat létre.

Ezt a jelenséget a kristálytani c tengely orientációjának és a mágneses tér irányának kismértékű eltéréseivel magyarázhatjuk. Jelöljük ε -al a kristálytani c tengely és a külső mágneses tér iránya közötti szöveget, írjuk fel a Zeeman kölcsönhatásra a nem diagonális mátrixelemet;

$$\langle M | H_Z | M + 1 \rangle = [S(S + 1) - M(M + 1)]^{1/2} \sin \varepsilon \mu_B g B \quad (4.1-10)$$

4.1-1 táblázat Gd rezonanciák $Y_{0.999}Gd_{0.001}Ba_2Cu_3O_{6.06}$ mintán

Átmenet	Számított tér [G]	Kiséleti tér [G]	Átmenet	Számított tér [G]	Kiséleti tér [G]
1. $-5/2 \rightarrow a$	115	100	15. $d \rightarrow a$	1365	1349
2. $c \rightarrow a$	307	306	16. $1/2 \rightarrow c$	1530	-
3. $a \rightarrow -7/2$	472	-	17. $3/2 \rightarrow a$	1560	-
4. $3/2 \rightarrow 5/2$	482	-	18. $b \rightarrow c$	1664	1672
5. $b \rightarrow a$	540	528	19. $b \rightarrow a$	2103	-
6. $d \rightarrow -5/2$	606	588	20. $c \rightarrow 5/2$	2117	2109
7. $1/2 \rightarrow -5/2$	638	644	21. $d \rightarrow 1/2$	2205	-
8. $1/2 \rightarrow a$	722	729	22. $b \rightarrow 1/2$	2862	2848
9. $b \rightarrow -5/2$	900	-	23. $-1/2 \rightarrow -3/2$	3174	3158
10. $d \rightarrow a$	1017	996	24. $1/2 \rightarrow -1/2$	3236	3236
11. $3/2 \rightarrow c$	1049	1047	25. $3/2 \rightarrow 1/2$	3372	3354
12. $d \rightarrow c$	1063	-	26. $b \rightarrow 3/2$	4249	4100
13. $a \rightarrow 3/2$	1110	1150	27. $5/2 \rightarrow 3/2$	4436	4530
14. $a \rightarrow -5/2$	1273	1256	28. $7/2 \rightarrow 5/2$	7338	7333

Kis ε értékekre 4.1-10 egyenlet alapján a keveredés csak akkor lehet lényeges, ha az M az M+1 állapot meglehetősen közel fekszik egymáshoz. A 4.1-3 ábráról leolvasható, hogy az $5/2 \rightarrow 3/2$ (A_6) átmenet és a $7/2$ valamint $5/2$ szint metszéspontja nagyon közel van egymáshoz, azaz $7/2$ és $5/2$ állapotok keveredhetnek, ezért nullától különböző értéke esetén a $7/2 \rightarrow 3/2$ átmenet megjelenhet.

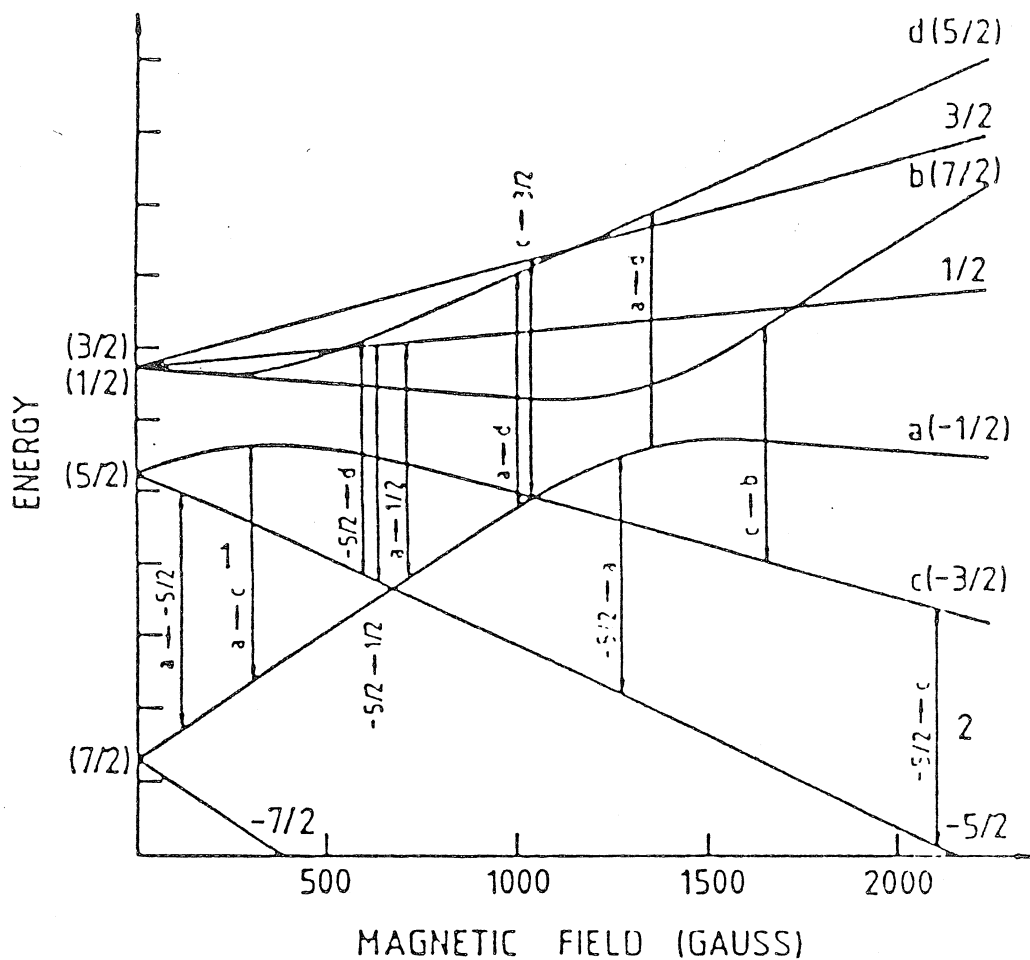
4.1-2. táblázat $Y_{0.999}Gd_{0.001}Ba_2Cu_3O_{6+y}$ minták spin-Hamilton paramétereit

$g = 1.990 \pm 0.005$ minden esetben

y	Sáv	b_2^0 (MHz)	b_4^0 (MHz)	b_6^0 (MHz)	b_4^4 (MHz)	b_6^4 (MHz)	Hőm. K	Frekv. GHz
0.06	A	-1270	-185.5	1.5	790	210	77	9.07
0.06	A	-1272	-188.1	0.5	-	-	80*	35.3*
0.06	A	-1264	-190.0	-1.0	-	-	4.2*	35.3*
0.17	A	-1232	-186.3	-2.6	730	130	77	9.07
0.17	B	-1417	-184.4	-2.3	1090	150	77	9.07
0.38	B	-1334	-186.3	2.3	1030	200	77	9.07
0.59	D	-1490	-186.3	1.3	880	240	77	9.07
0.77	F	-1622	-184.9	3.0	1030	200	77	9.07
0.77	G	-1794	-187.4	-	790	210	77	9.07

*Jánossy A. mérései

Ebben az esetben A_6 értéke a $4.1 \cdot 10^{-7}$ egyenlet miatt szintén módosulni fog. Fenti okfejtés magyarázatot ad arra a tapasztalatra, hogy a számított tér érték az $5/2 \rightarrow 3/2$ átmenetre kb. 100 G-al kisebb a $7/2 \rightarrow 3/2$ átmenet esetén kb. 200 G-al nagyobb mint a megfelelő kísérlet érték. Az $5/2 \rightarrow 3/2$ (A_6) átmenet pozíciójára $\varepsilon = 2.5^\circ$ esetén jó egyezést kapunk, ami összhangban van a röntgen diffrakcióból a kristallitok orientációjára kapott 2° -os értékkel.



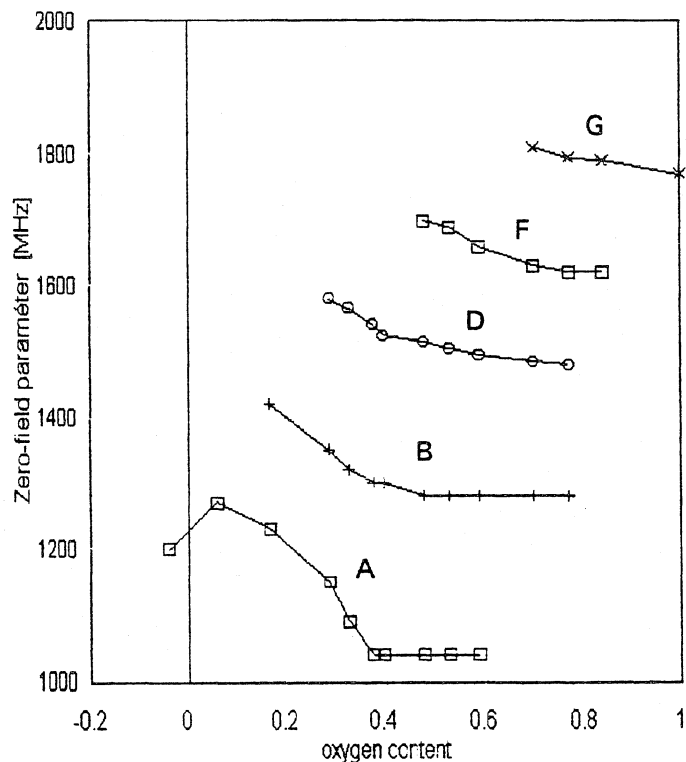
4.1-4. ábra Az $y=0.06$ oxigén tartalmú minta energia-nívó diagramja alacsony térben. A jelzett átmenetek a megfigyelt abszorpciók.

4.14 Magas oxigén tartalmú minták ESR spektruma

Az $y=0.17$ oxigén tartalomtól kezdve az alacsony oxigén tartalmú ($y \leq 0.1$) mintákkal ellentétben a spektrum érzékenyen reagált az oxigén tartalom változásaira. $y=0.17$ esetén a spektrum leglényegesebb jellemzői változatlanok maradtak. Az $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$ és A_7 , fő vonalak valamint a tiltott vonalak továbbra is jelen voltak azonban a sávok többé kevésbé eltolódtak és

kiszélesedtek. Az A_2 a magasabb A_6 és A_7 az alacsonyabb tér felé tolódik el. A legfeltűnőbb azonban egy új vonalszett (B) megjelenése. A B indexe mindig a megfelelő A átmenet indexére utal. A B vonalszett esetén meghatározott spin-Hamilton paramétereket a 4.2-2 táblázatban foglaltuk össze. A 4.1-5. ábrán b_2^0 zérustér paraméter oxigén koncentráció függését foglaltuk össze a különböző sávokra.

Látható, hogy $b_2^0(B)$ abszolút értéke lényegesen nagyobb mint $b_2^0(A)$ és csökken az oxigén koncentráció növekedtével. Az oxigén tartalmat $y=0.29$ értékre növelve, a vonal kiszélesedés folytatódik és az intenzitás arányok a B sáv felé tolódnak.

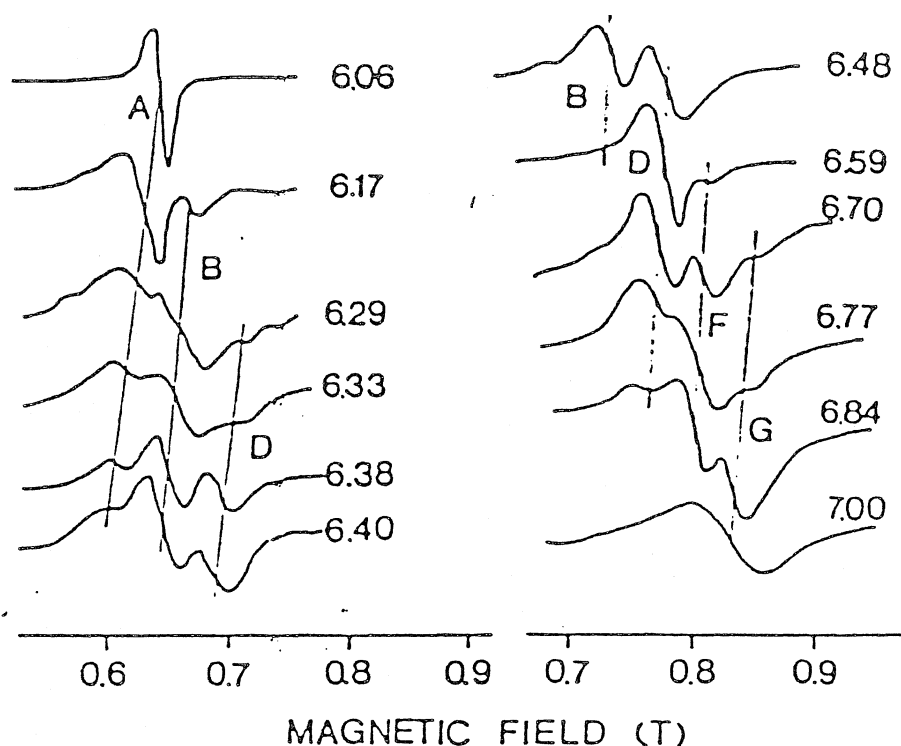


4.1-5. ábra - b_2^0 zérustér paraméter az oxigéntartalom függvényében

Az $y=0.33$ oxigén tartalom esetén B sáv intenzitása átlépi az A sávét, a vonalkiszélesedés nem folytatódik tovább, hanem egy új (D) sáv alakul ki. A sávok az oxigén koncentráció növekedtével körülbelül

azonos mértékben az alacsony tér felé tolódnak ld. 4.1-6 ábra. Az $y=0.38$ és 0.40 oxigén tartalom esetén a B sáv továbbra is domináns marad, az A sáv veszít intenzitásából, a D sáv pedig növekszik. Tovább növelve az oxigén tartalmat $y=0.48$, 0.53 majd 0.59 -re az A sáv eltűnik a B sáv visszahúzódik és a D sáv válik dominánssá. A D sávra körülbelül tükörszimmetrikusan megjelenik egy újabb sáv az F.

Az oxigén koncentráció további növelésével $y=0.70$ és 0.77 az F sáv válik dominánssá és az új G sáv megjelenésével a sáv szerkezet teljessé válik. A G sáv jól beillik az A,B,D és F sávok által létrehozott közel ekvidisztans sávok sorába.



4.1-6. ábra A $7/2 \rightarrow 5/2$ átmenetek oxigén koncentrációtól való függése
 $T=77\text{ K } y < 0.84$ és $T=92\text{ K } y \geq 0.84$

A nagy oxigén tartalmú minták $y=0.84$ és 1.0 , 77 K -on már szupravezetők ezért az ESR spektrumokat 92 K -on vettük föl. Az

$y=0.84$ esetén jól felbomlott D,F és G sávokat kaptunk, míg az oxigénnel telített esetben csak egy diffúz G sáv jelent meg.

Az összes sáv típusra meghatároztuk a spin-Hamilton paramétereiket, ezek az 4.1-2 táblázatban találhatóak. A spin-Hamilton paraméterek közül az A,B,D,F és G sávok esetén a legnagyobb mértékű változást a köbös szimmetriától való eltérést mutató b_2^0 mutatja. A b_4^0 és a g faktor ($g=1.990\pm 0.005$) gyakorlatilag állandó. A b_4^4 és b_6^4 nem-diagonális zérustér paraméterek ugyan mutatnak sávfüggést, azonban ezeknek a paramétereknek a megbízhatósága, lévén hogy egy orientáció alapján kerültek meghatározásra, kisebb.

4.15 A spektrum és az oxigén konfiguráció kapcsolata

A kristályteret a Gd környezetében elsősorban az első szomszédok az Y^{3+} , Cu^{2+} és az O^{2-} ionok töltése határozza meg. A távolabbi síkok (BaO és $Cu(1)O_y$) járuléka lényegesen kisebb, azonban lényeges szerepet játszanak, ha a köbös szimmetriát jelentősen torzítják. A b_2^0 paraméter a köbös szimmetria tetragonális torzulására jellemző, ezért a $Cu(1)O_y$ rétegbe beépülő O^{2-} ionok töltése a szimmetria torzulása miatt b_2^0 értékét jelentősen módosíthatja. A Gd-oknak a közelében levő két $Cu(1)O_y$ rétegben elvileg nyolc O szomszédja lehetséges, melyek alacsony oxigén tartalom $y \leq 0.3$ esetén, mivel a kristály ilyenkor tetragonális szimmetriájú, ekvivalensek. A négynél nagyobb számú pozíció betöltöttségének a valószínűsége azonban igen csekély. Nagyobb oxigén tartalom esetén az oxigén pozíciók száma négyre csökken, tekintettel arra, hogy a szimmetria ortorombos és csak a B irányba eső réz atomok közötti pozíciók hozzáférhetők. Ezek után elég kézenfekvőnek tűnik az az egyébként meglepő feltevés, hogy az A,B,D,F és G sávokat egyszerűen hozzárendelhetjük a Gd atomokhoz

legközelebb fekvő két $\text{Cu}(1)\text{O}_y$ sáv nulla, egy, kettő, három és négy oxigén konfigurációjához.

A 4.1-2 táblázatból és a és a 4.1-5 ábrából látható, hogy az egyes oxigén koordinációk milyen mértékben módosítják b_2^0 értékét,

$$b_2^0(n) \cong b_2^0(0) + n\Delta b_2^0 \quad (4.1-11)$$

ahol $n=1,2,3,4$ a beépült oxigének száma $b_2^0(0) = -1250 \pm 25$ és $\Delta b_2^0 = -160 \pm 25$ MHz. A b_2^0 kifejezés a teljes tartományban abszolútértékben nagy ezért 4.1-11 egyenletből - tekintve, hogy a a kristálytérre azt várjuk, hogy additíven változik az oxigén beépülésével - arra következtethetünk, hogy a tetragonális zérustér és a kristálytér között lineáris összefüggés áll fenn.

Ez az eredmény elméleti szempontból azért nagy jelentőségű, mert azt bizonyítja, hogy a tetragonális zérustér kifejezéséhez az összes nem lineáris kristálytér tag csak elhanyagolható járulékot ad. A legnagyobb köbös tag b_4^0 nem függ az n betöltöttségi számtól, hogy az oxigének negatív töltése és a réz atomok pozitív töltése úgy növeli a köbös kristálytértől való eltérést, hogy közben a köbös komponens változatlan marad. A nagyterű vonalak segítségével az A, B, D, F és G sávok intenzitásából meghatározhatjuk az egyes oxigén konfigurációk arányát. Az A_7, B_7, D_7, F_7 és G_7 vonalak számítógépes szimulációjánál a Lorentz és a Gauss görbe közötti köztes, kevert jelalak adta a legjobb eredményt. A normált I_A, I_B, I_D, I_F és I_G intenzitásokból a teljes oxigéntartalom meghatározható:

$$y_{\text{ESR}} = 0.25I_B + 0.5I_D + 0.75I_F + 1.0I_G \quad (4.1-12)$$

Az $y \leq 0.1$ esetén 4.1-12 egyenlet $y_{\text{ESR}} = 0$, magasabb hőmérséklet esetén y_{ESR} és minta készítése alapján számított oxigén tartalom és a 4.1-12 egyenletből számított érték között lineáris függés van és az eltérés az oxigén koncentráció növekedtével csökken.

4.2-12 egyenlet lehetővé teszi az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ minták oxigén tartalmának ESR technikával történő meghatározását.

Az oxigén beépülés valószínűségi eloszlását elméleti modell alapján Pekker Sándor és munkatársai tanulmányozták, eredményeik megerősítették a fenti okfejtést¹¹.

4.2 Öttagú gyűrűk pszeudórotációjának vizsgálata

A nagy flexibilitású öttagú gyűrűk a legjobb példái a pszeudórotációnak, mivel a szimmetrikus twist (fél szék) és a boríték konformációk konformációs energiája közel azonos. Szubsztitúció esetén a pszeudórotációs potenciál deformálódik, feloldva ezzel a ciklopentán eredetileg fennálló konformációs degenerációját. A gyűrű széles tartományban továbbra is flexibilis marad azaz a konformációk továbbra is betöltött maradnak sokszor a teljes pszeudórotációs tartományban és gyors konverziók lépnek fel a konformerek között. A flexibilitás miatt a hattagú gyűrűk leírására sikeresen alkalmazott befagyott konformációk koncepciója nem alkalmazható.

Geometriafüggő spektroszkópia, vagy diffrakció esetén a termikusan betöltött konformációk járulékának kezelése különböző technikákat kíván attól függően, hogy az alkalmazott mérési technika karakterisztikus ideje hogyan viszonylik a konformációk interkonverziós sebességéhez képest. Gyors technikák esetén (pl. IR vagy Raman) a spektrum diffúzzá válik ami az egyes konformációk szuperpozíciója. Lassú technikák, pl. ESR vagy NMR esetén a sávok élesek maradnak és a pozíciójukat az egyes konformerek populációval súlyozott átlaga határozza meg. A közbülső esetben amikor a mérés időskálája összemérhető az interkonverziós sebességgel úgynevezett "dinamikus" spektrum regisztrálható. Hattagú gyűrűk esetén az ESR és NMR technika jól alkalmazható, öttagú gyűrűk esetén azonban csak alacsony hőmérsékletű technika segítségével lehet elérni, hogy az interkonverziós sebesség elegendően lassú legyen ahhoz, hogy dinamikus ESR spektrumot kapjunk.

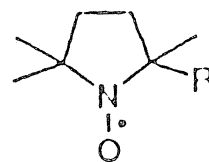
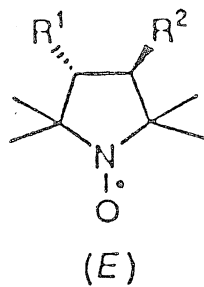
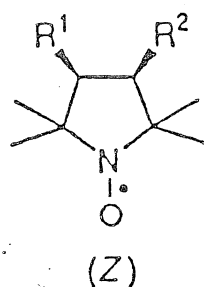
A cél egy ESR technikára alapozott, öttagú gyűrűk pszeudórotációjának tanulmányozására alkalmas alternatív módszer kidolgozása volt. Az ESR spektrumok használata azzal az előnnyel is jár, hogy a spektrumok még meglehetősen bonyolult szubsztituensek

esetén is relatíve egyszerűek. Célszerű volt ESR vizsgálatok céljára olyan öttagú gyűrűs vegyület családot választani, amely olyan kellően stabil szabadgyököt tartalmaz ami eléggé ismert ahhoz, hogy a molekula szerkezet, konfiguráció és konformáció spektrumra gyakorolt hatását értelmezni lehessen.

Vizsgálataimat a nagyon stabil N-oxyl pirrolidin (pyrno) vegyületeken végeztem, ahol a 2 és a 5 pozíció mindig szubsztituálva volt, de a 3 és 4 pozícióban további szubsztitúció volt lehetséges. A vizsgált vegyületeket a 4.2-1 táblázatban foglaltam össze. Az N-oxil típusú vegyületeknél alacsony hőmérsékleten (mint ahogy ez várható volt) széles vonalakkól álló anizotróp spektrumot kaptunk és dinamikus spektrum nem volt megfigyelhető. Ezért a méréseket a 200-350 K tartományban végeztem, ahol a molekuláris mozgások elegendően gyorsak voltak ahhoz, hogy jól feloldott hiperfinom struktúrával rendelkező spektrumot kapjunk.

A 2,2,5,5 tetraszubsztituált pyrno vegyületeknél a β -hidrogén hiánya nehezíti a helyzetet, mivel a legkézenfekvőbb geometriai információt a β -proton csatolási állandójának dihedrális szögtől való függése szolgáltatja⁴⁵. A ^{13}C szatellitek számítógépes szimulációval kapott hiperfinom csatolási állandói is nagyon informatívak.

A spektrumok szimulálására a 2.2 fejezetben említett általános szimuláló programot használtam. 36 szubsztituált pyrno stabilgyök ^{13}C hiperfinom csatolási állandóit határoztuk meg (4.1-2 táblázat), a referencia vegyület az 1-es a 2,2,5,5-tetrametil-pyrno volt. Ahhoz hogy a kísérletileg meghatározott hiperfinom csatolási állandók és a pseudo rotációs paraméterek között kapcsolatot teremthessünk át kell alakítani a Stone-Maki elméletet melyet eredetileg a β -proton hiperfinom csatolási állandó torziómozgástól való függésének leírására állítottak fel⁴⁶. Az átírt modell segítségével meghatározható a pseudorotációs potenciálgát és az egyensúlyi geometria a különbözőképpen szubsztituált gyűrűkre.



No.	R ¹	R ²
1	H	H
2	CH ₂ OH	H
3	CH ₂ Br	H
4	Ph	H
5 (Z)	CN	CN
6 (E)	CN	CN
7 (Z)	CH ₂ NO ₂	CN
8 (E)	CH ₂ NO ₂	CN
9 (Z)	Ph	CO ₂ Me
10 (E)	Ph	CO ₂ Me
11 (Z)	Ph	COPh
12 (E)	Ph	COPh

No.	R
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	

4.2-1.a táblázat

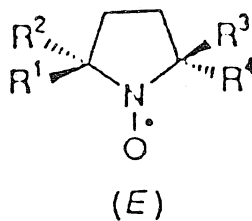
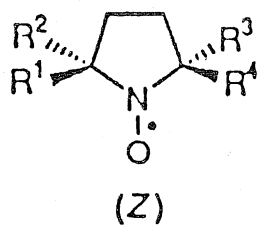
A vizsgált pyrno gyökök kémiai szerkezete (1-19)

4.21 A pszedorotációs paraméterek és a hiperfinom csatolási állandók kapcsolata

A β -szén esetén, a β -hidrogénhez hasonló dihedrális szögfüggés várható:

$$a_C = B_0 \rho_N + B_2 \rho_N \cos^2 \theta \quad (4.2-1)$$

ahol ρ_N a nitrogén p_z pályájának spinsűrűsége, és θ a $C_\beta C_\alpha N$ és $C_\alpha N p_z$ síkok közötti dihedrális szög.



No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Configuration
20		Me	Me		Z
21		Me	Me		E
22	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Me	Me		Z
23	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Me	Me		E
24	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Me	Me		Z
25	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Me	Me		E
26	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Me	Me		Z
27	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Me	Me		E
28		Me	Me		Z
29		Me	Me		E
30		Me	Me		Z
31		Me	Me		E
32		Me	Me		Z
33		Me	Me		E
34		Me	Me		E
35		Me	Me		Z
36		Me	Me		E

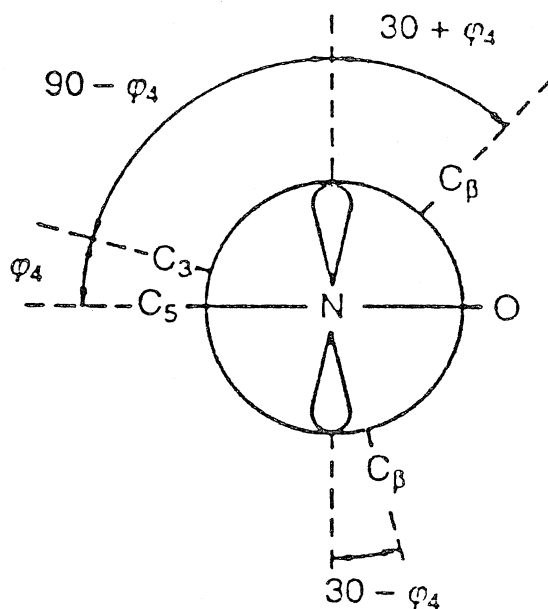
4.2-1.b táblázat

A vizsgált pyrro gyökök kémiai szerkezete (20-36)

Ha a β -szén síkon kívüli rezgést végez a dihedrális szög idő-függővé válik és $\cos^2 \theta$ -t a gyűrű vibrációs állapotaira történő átlagolással határozható meg:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \langle \cos^2 \theta \rangle_i \exp(-E_i / kT)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp(-E_i / kT)} \quad (4.2-2)$$

ahol E_i az i -edik állapot energiája k a Boltzmann állandó T az abszolút hőmérséklet. Az eljárás analóg azzal az esettel amikor a dihedrális szög gátolt torzió következtében változik⁴⁶, esetünkben azonban a mozgásegyenletet az öttagú gyűrű síkon kívüli rezgéseire kell megoldanunk.



4.2-1. ábra NC_2 Newman projekció a $C_\beta C_2 N p_z$ dihedrális szög és a $C_5 N C_2 C_3$ torziós szög közötti összefüggés illusztrálására

Kövessük Gwinn⁴⁸ és munkatársainak eljárását, azaz tegyük fel, hogy a radiális mód (a pszeudórotáció amplitúdójának vibrációja) és szög mód (a P pszeudórotációs szög gátolt rotációja vagy "torziója") szétválasztható. A j-edik gyűrűatom φ_j torziós szöge felépíthető P szögből és a φ_0 a "puckering" amplitúdóból⁴⁹:

$$\varphi_j = \varphi_0 \cos[P + 144(j-1)] \quad (4.2-3)$$

A fenti definíció P=0 és P=180 estén a T₁(C₂) twist, P=90 és P=270 esetén E₁(C₅) boríték konformációt adja. A további T_j és E_j konformereket P_j = 18(2j - 2) és P_j = 18(2j + 3) esetén kapjuk. A β-szén dihedrális szöge a φ_4 (C₅NC₂C₃) illetve a φ_3 (C₄C₅NC₂) torziós szögekkel adható meg. A 4.2-4 egyenlet a szubsztituált β-szenek a

$$\theta_{2,\beta} = 30 \pm \varphi_4, \quad \theta_{5,\beta} = 30 \mp \varphi_3 \quad (4.2-4)$$

$$\theta_3 = 90 - \varphi_4, \quad \theta_4 = 90 - \varphi_3 \quad (4.2-5)$$

4.2-5 egyenlet a C-3 és a C-4 gyűrű szenek dihedrális szögét adja meg. A dihedrális szögek elég nagyok és megfelelő hiperfinom csatolások kicsik és nem detektálhatóak.

φ_0 és P egyaránt függ a dihedrális szögtől, azonban, mivel az amplitúdó szögfüggése csekély, azt helyettesíthetjük az egyensúlyi értékkel. C_{2v} szimmetria esetén a mozgásegyenlet a következő formába írható:

$$H(P) = -B\partial^2 / \partial P^2 + 1/2 V_2 (1 - \cos 2P) + 1/2 V_4 (1 - \cos 4P) + \dots \quad (4.2-6)$$

A 4.2-6 egyenlet paramétereinek nagyságrendjét megbecsülhetjük a ciklopentán adatai alapján, ahol a torziós és a kötés feszítő erők hasonlóak esetünkhöz. Távoli IR spektroszkópia alapján V₂ értéke 15-

20 kJ mól⁻¹ és V_4 kisebb mint 1kJ mól⁻¹, és csak kismértékben függenek a termikus populációtól, így a a 4.2-2 egyenlet szerinti átlagolásnál elhanyagolhatóak. A ciklopentán B rotációs paramétere kb. 20 kJ mól⁻¹, amit a 2,2,5,5-szubsztitúció még tovább csökkent, ezért a 4.2-6 egyenlet és a 4.2-2 egyenlet szerinti kvantummechanikai átlagolás közeli energiaszinteket szolgáltat, így helyettesíthető egy a P pszeudórotációs szög szerinti klasszikus integrálással.

4.2-2. táblázat Pyrno gyökök (1-36) spektroszkópai adatai

Vegyület	a_N/G	$(\Delta a_N/\Delta T)$	I_2/I_3	α	β	$(\Delta a_r/\Delta T)^{c/}$
	mG deg ⁻¹	mG deg ⁻¹	(-60 °C-nál)	a_r/G^a	a_r/G^b	mG deg ⁻¹
1	14.23	1.86	1.12	5.6	6.9(4)	-1.1
2	14.23	1.36	1.14	5.2	9.2,8,8,5,4, 4.8	-
3	14.16	1.79	1.24	5.2	9.1(2),5,5(2)	-2.7
4	14.20	2.00	1.28	5.4	9.5,9,0,5,7, 4.4	-2.5
5	13.78	1.57	1.36	5.6	6.4(2),6,0(2)	-0.9
6	13.80	1.64	1.51	5.2	8.0(2),4,2(2)	-3.8
7	13.91	1.64	1.41	5.2	8.7,8,2,5,6, 4.0	-3.6
8	13.88	1.21	1.31	5.5	8.8,8,3,4,5, 3.8	-2.6
9	14.45	2.20	1.43	5.8	9.5,8,0,6,8, 5.2	-3.6
10	14.22	1.80	1.53	6.0	9.0,8,7,5,0, 4.5	-2.5
11	14.45	2.20	1.59	5.6	9.7,8,0,6,5, 5.0	-5.0
12	14.21	1.80	1.74	5.8	9.0,8,5,4,5(2)	-2.1
13	14.20	1.90	1.15	5.6	7.2,6,8,6,5(2)	-

14	14.15	1.10	1.43	5.7	7.5,7.0,6.5(2)	-1.3
15	14.05	-	-	5.6	7.2,6.8(2),6.5	-
16	13.88	-	-	5.7	11.0,7.1,6.1, 5.1	-
17	13.76	2.90	1.30	5.8	10.9,7.0,6.0, 5.0	-7.8
18	13.86	-	-	5.6	12.0,7.0,6.0, 5.0	-
19	14.35	1.67	1.48	4.7	13.0,7.1,5.6, 4.0	-4.0
20	14.20	-	-	5.3	6.8(2),6.3(2)	-
21	14.09	-	-	5.7	8.0(2),5.9(2)	-
22	14.15	-	-	5.7	7.2(2),6.4(2)	-
23	13.98	-	-	5.6	7.9(2),6.2(2)	-
24	14.13	-	1.44	5.7	7.2(2),6.0(2)	-
25	14.00	-	1.60	5.8	8.0,7.6,6.2(2)	-
26	14.19	-	-	5.7	7.3(2),6.3(2)	-
27	14.00	-	-	5.7	8.3,7.9,6.1(2)	-
28	13.95	1.0	1.20	5.8	7.0(2),6.3(2)	-0.9
29	13.85	1.2	1.24	5.6	7.9(2),6.2(2)	-5.8
30	14.16	1.0	1.51	5.8	6.8(4)	-2.5
31	13.96	1.6	1.52	5.8	8.3(2),6.3(2)	-2.2
32	13.70	1.4	1.55	5.9	10.6,6.7,6.2, 5.0	-7.6
33	13.76	1.9	1.38	6.0	11.0,6.9,6.5, 5.0	-5.2
34	13.22	2.0	1.32	5.7	10.8(2), 4.8(2)	-7.3
35	14.35	1.6	2.35	4.2	11.3(2), 5.3(2)	-1.4
36	14.40	1.5	1.94	4.2	12.6(2), 4.6(2)	-4.6

^a Két ekvivalens szén. ^b Zárójelben a szenek száma. ^c A legnagyobb szén csatolásból számítva.

Ezt az integrált helyettesíthetjük a 20 szimmetrikus C₂ twist és C_s boríték konformációkra történő összegzéssel (4.2-7) egyenlet.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{20} \cos^2 \theta_i \exp(-V_i / kT)}{\sum_{i=1}^{20} \exp(-V_i / kT)} \quad (4.2-7)$$

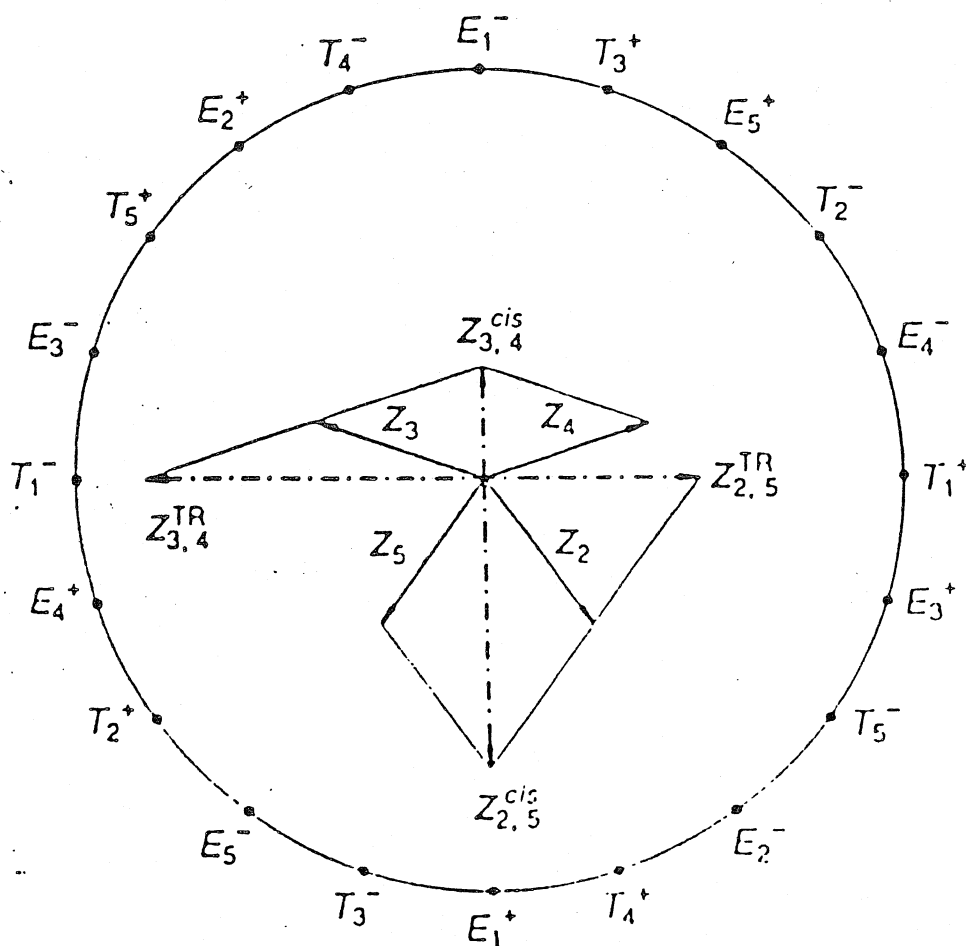
Szubsztituálva különböző szubsztituensekkel a gyűrűt a 2,3,4 és az 5 pozícióban az eredeti molekula szimmetria torzul, következésképpen a V(P) potenciálfüggvény is el fog térni a 4.2-6 egyenletben megadott sorfejtéstől. A torzulás figyelembevételére bevezethetünk egy új kifejezést, ami 360° szerint periodikus továbbá egy fázist (4.2-8 egy.).

$$V(P) = 1/2 V_1 [1 - \cos(P - P_1)] + 1/2 V_2 [1 - \cos 2(P - P_2)] \quad (4.2-8)$$

V₁ a szubsztituens ekvatoriális és axiális pozíciók energiakülönbsége. Feltéve, hogy az energiakülönbség a szterikus kölcsönhatásokból ered, várhatóan az E₂, E₃, E₄ és E₅ konformációknál lép fel, itt az indexek a szubsztitúciós pozíciót jelzik. P₁ = -54 és 54 a 2-es és az 5-ös szubsztitúcióra illetve P₁ = -18 és 18 a 3-as és a 4-es szubsztitúcióra. A kettős szubsztitúció leírásához vezessünk be egy Z₁ vektort, melynek polárkoordinátái (V₁, P₁). A kombinált hatásokat a 4.2-9 egyenlet "vektorszabálya" szerint írhatjuk le.

$$\mathbf{Z}_1^{\text{cis}} = \mathbf{Z}'_1 + \mathbf{Z}''_1 \quad \text{és} \quad \mathbf{Z}_1^{\text{trans}} = \mathbf{Z}'_1 - \mathbf{Z}''_1 \quad (4.2-9)$$

Ha a szubsztituensek azonosak a *trans* konfiguráció esetén az eredő vektor polárszöge P₁ = 0 vagy 180 illetve *cis* esetben P₁ = 90 vagy 270. Különböző szubsztituensek esetén a helyzet bonyolultabb, nincs általános esetre érvényes szimmetria. Természetesen ez a vektor összegzési eljárás csak akkor igaz, ha a 4.2-8 egy. nem tartalmaz további tagokat.

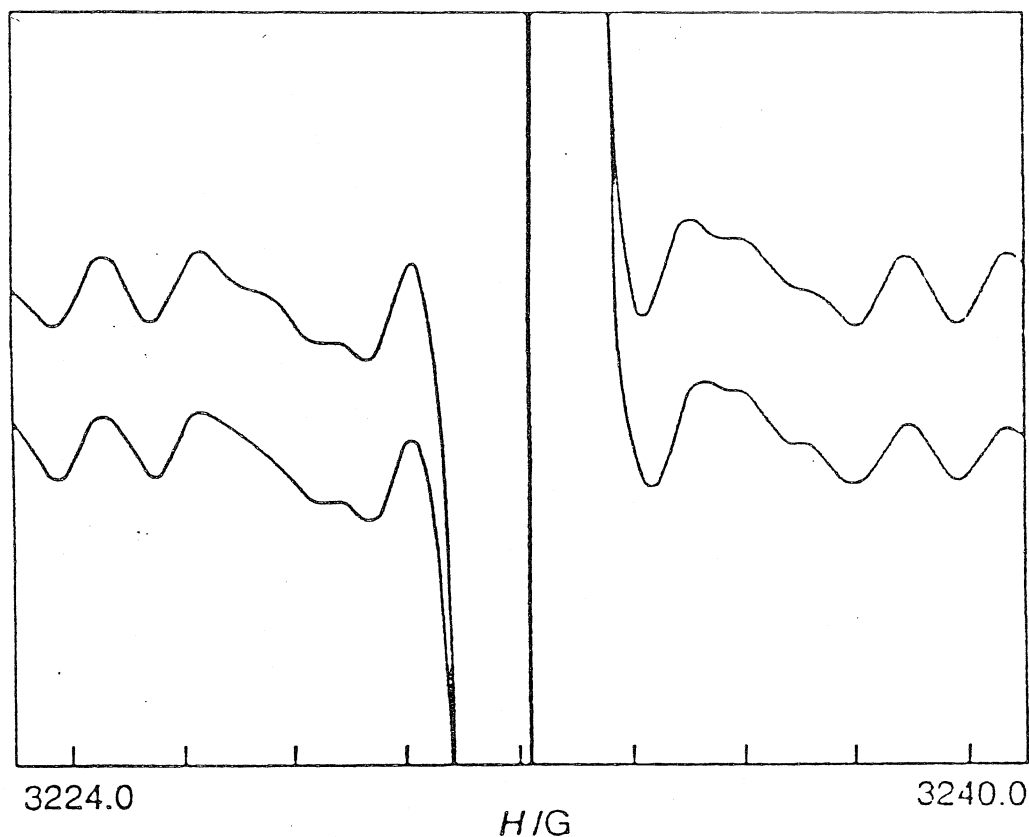


4.2-2. ábra A vektor addíciós szabály illusztrációja. A twist és a boríték konformációkat is feltüntettük mint a pszeudorotációs fázis függvényét.

4.22 ^{13}C hiperfinom csatolások azonosítása

Az alkalmazott számítógépes szimuláció hat ^{13}C szatellit hiperfinom csatolásának megbízható meghatározását teszi lehetővé; két α - és négy β -szénét (a C-2 és a C-5 szubsztituensét) ugyanakkor a gyűrű C-3 és C-4 atomjainak csatolását elfedi az intenzív nitrogén vonal. Ezekről is nyerhető némi információ, azonban ezek megbízhatósága lényegesen rosszabb. ^{13}C hiperfinom csatolások hibája kisebb mint 0.1 G, két szén sáv egyértelműen szétválasztható, ha a szeparációjuk

nagyobb mint 0.5 G.



4.2-3. ábra Egy tipikus spektrum (19) kinagyított centrális tartománya az alsó a szimulált a felső a kísérleti (a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében simítottuk).

Természetesen a csatolás meghatározásának pontosságát befolyásolja, a nagysága azaz milyen közel van a nagy nitrogén vonalakhoz, illetve a többi szén sávhoz, általában a legnagyobb csatolás határozható meg legpontosabban, ezért a hőmérséklet függést ezekre adtuk meg (4.2-2 táblázat). Az ESR spektrumból nem dönthető el a csatolás előjele, így az α és a β sávok csak az intenzitások alapján különböztethetők meg. Az 1 vegyület esetén a négy β -szén ekvivalens így a négy 6.9G felhasadású szén minősíthetjük β -szénnek és a maradék két 5.6G felhasadású szén

β -szénnek. A gyűrű szubsztitúciójának következtében β -szén sáv két sávra hasad ha két azonos *cis* vagy *trans* szubsztituens esetén és négyre ha szubsztituensek különbözőek. Az α -szének esetén nem tapasztaltunk felhasadást, és a pozíció is gyakorlatilag szubsztituens függetlennek bizonyult. Ez az oka amiért az $5.6 \pm 0.4\text{G}$ hiperfinom csatolású két szén tartalmazó sávot α -szénként azonosítottuk.

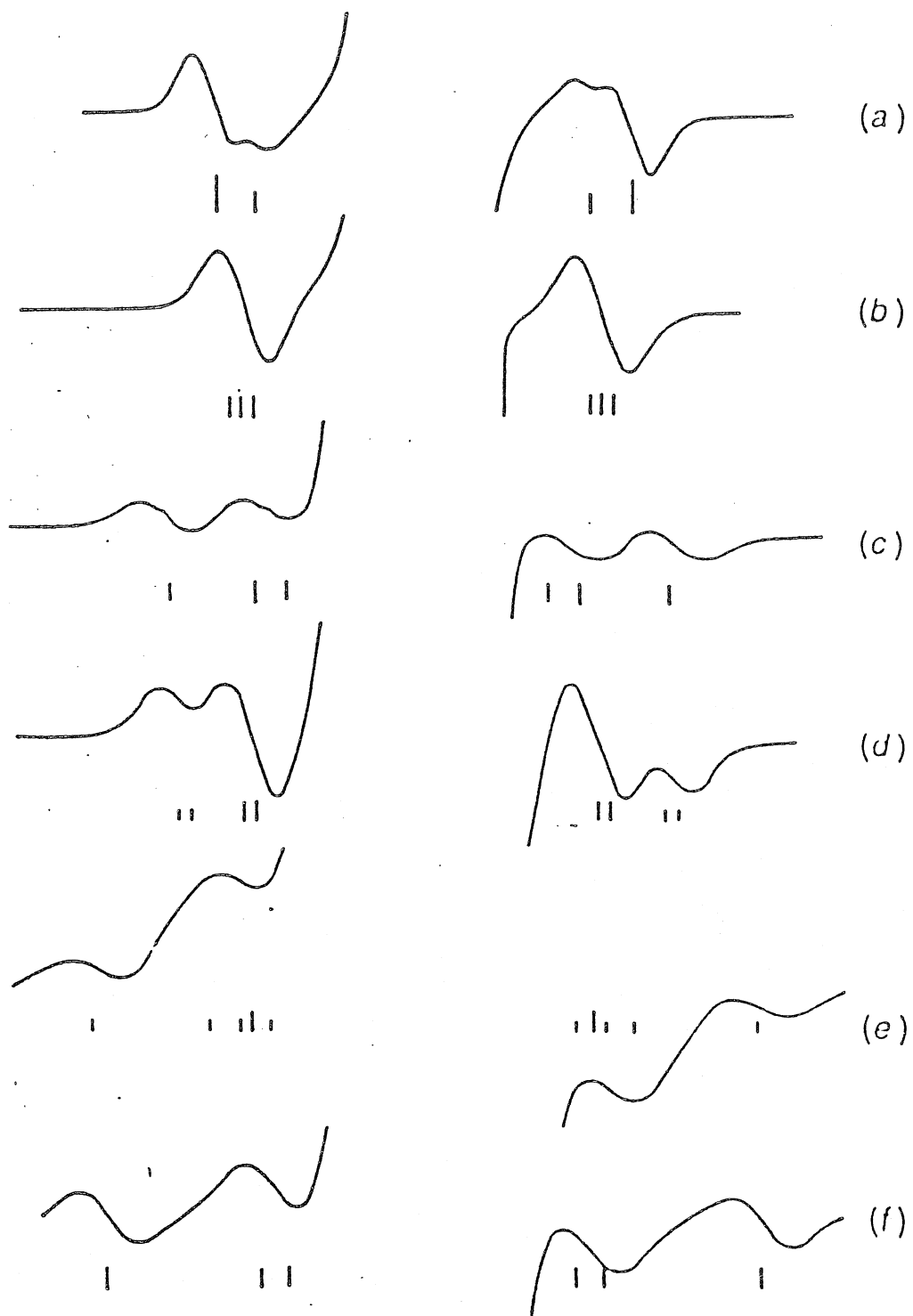
Van azonban egy kivétel, amikor a 2-es vagy az 5-ös pozícióban etinil csoport van. A 2-etinil szubsztitúció esetén csak egy két szén tartalmazó sáv van 4.7G csatolási állandóval, továbbá a 2,5-dietinil molekula ahol mind *cis* mind *trans* konfiguráció esetén ez a sáv 4.2G -nál található.

4.23 β -szén csatolások és a pszeudórotációs paraméterek

Ahhoz, hogy a 4.2-3 táblázat β -szén hiperfinom felhasadások hőmérsékletfüggését reprodukálhassuk illeszteni kell a 4.2-8 egyenlet pszeudórotációs potenciál paramétereit. Az eljárás az, hogy összehasonlítjuk a $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 4.2-1 egy. felhasználásával kapott kísérleti értékeit $\langle \cos^2 \theta \rangle$ számított értékeivel melyet a 4.2-7 egy. alapján a konformációkra elvégzett átlagolással kaptunk, úgy, hogy a Boltzmann faktort meghatározásánál a 4.2-8 egy. potenciálfüggvényét használtuk. Az illesztett paraméterek értéke függ attól, hogyan választottuk meg $\rho_{\text{N}}\text{B}_0$ és $\rho_{\text{N}}\text{B}_2$ értékét a 4.2-1 egyenletben. A korábbi N-oxyl gyökön végzett vizsgálatokból tudjuk, hogy $\rho_{\text{N}}\text{B}_0$ és $\rho_{\text{N}}\text{B}_2$ értéke a $(-1, -2.2)\text{G}$ illetve a $(11, 13)\text{G}$ tartományba esnek.

$$\rho_{\text{N}}\text{B}_0 = -1.5 \pm 1\text{G} \text{ és } \rho_{\text{N}}\text{B}_2 = -12 \pm 1\text{G} \quad (4.2-10)$$

2,5-etinil vagy aryl szubsztitúció esetén olyan nagy β -szén csatolások és hőmérsékleti együtthatók adódtak, hogy 4.2-10 egy. paraméterszettjével nem voltak reprodukálhatók, és nagyobb, a 4.2-11 egyenletben megadott paraméterek voltak szükségesek.



4.2-4. ábra Az 1 (a), 5 (b), 6 (c), 27 (d), 16 (e) és 34 (f) gyökök ^{13}C struktúrái. A vonaldiagramok a sávok helyét jelzik.

$$\rho_{\text{N}}B_0 = -3.4 \pm 1\text{G} \text{ és } \rho_{\text{N}}B_2 = 17.7 \pm 1\text{G} \quad (4.2-11)$$

Ugyanabban a molekulában ha a metil vagy más alkil csoport etinil vagy aril szubsztituenssel van párosítva a szén felhasadások némileg redukált hiperkonjugációval magyarázhatók (4.2-12 egy.)

$$\rho_{\text{N}}B_0 = -1.5 \pm 1\text{G} \text{ és } \rho_{\text{N}}B_2 = 10.5 \pm 1\text{G} \quad (4.2-12)$$

Az illesztési eljárás egy további fix paramétere φ_0 "puckering" amplitúdó. A 4.2-3 egy. segítségével röntgen diffrakciós adatokból φ_0 meghatározható, értéke 36 és 42 között változik (4.2-4 táb.) és a pszeudorotációs szög közel $P=0$ vagyis a szilárd fázisban a konformáció enyhén deformált T_1 twist. Értékét $\varphi_0=42$ -nek választottuk feltételezve, hogy szilárd és folyadék fázisban nem nagyon különbözik. Az illesztett V_1 és V_2 értékek a ± 3 hiba intervallumban csak kissé változtak.

Az **1** vegyület β -szén csatolása (6.9G) nagyobb mint a szabad rotációs átlag (4.5G) és a hőmérsékleti együttható is negatív ami egy T_1 twist konformáció preferenciáját sejteti 0 vagy 180 P_0 egyensúlyi fázissal. Az **1** vegyület a ciklopentán gyűrűhöz hasonlóan szintén gátolt pszeudó rotációt mutat, azonban pyrno gyűrű esetén a potenciálgát alacsonyabb. A ciklopentil gyökkel azonban még teljesebb az analógia mivel itt a szabadenergia különbség is ugyanaz ($\Delta G=11.7\text{kJ mól}^{-1}$)

4.2-3. táblázat Illesztett pszeudórotációs paraméterek

Vegyület	Szubszt.	$V_1/\text{kJ mol}^{-1}$	P_1/deg	$V_2/\text{kJ mol}^{-1}$	P_2/deg	P_n/deg
1	-	0 ^a	-	11.4(2) ^b	0 ^a	0
2,3,4	3-	10(1) ^b	18 ^a	14(2)	1(1)	3(1)
5	cis-3,4-	2(0.5)	90 ^a	15(2)	0 ^a	2(0.5)
6	trans-3,4-	7.9(1)	0 ^a	12(3)	0 ^a	0
7	cis-3,4-	10(1)	14(4)	14(2)	1(1)	2.5(1)
8	trans-3,4-	8(1)	20(2)	14(2)	1(1)	2.5(1)
9,11	cis-3,4-	8(1)	54(4)	13(1)	3(1)	9.5(1)
10,12	trans-3,4-	14(4)	5(3)	11(4)	3(1)	3.5(1)
13,14,15	2-	1.5(0.5)	54 ^a	11(2)	0 ^a	1.5(0.5)
16,17,18	2-	5(1)	54 ^a	11(2)	3(1)	8(1)
19	2-	13(1)	40(20)	11(2)	1(1)	9(2)
20,22,24,26, 28,30	cis-2,5-	2(0.5)	90 ^a	11(2)	0 ^a	2.5(0.5)
21,23,25,27, 29,31	trans-2,5-	3.5(0.5)	0 ^a	9(3)	0 ^a	0
32	cis-2,5-	4(1)	40(10)	11(2)	4(1)	5.5(1)
33	trans-2,5-	5(1)	80(5)	11(2)	4(1)	10(1)
35	cis-2,5-	11(1)	90 ^a	11(2)	2(1)	16(2)
36	trans-2,5-	9(1)	0 ^a	11(2)	0 ^a	0
34	trans-2,5-	5(1)	0 ^a	11(2)	0 ^a	0

^aRögzített paraméter ^bA zárójelben a hibát tüntettük fel.

4.24 Szubsztitúciók hatása

Szubsztitúció a 3-as pozícióban

A molekula szimmetriája csökken ha a 3-as pozícióban (2-4 vegyületek) egy szubsztituens van jelen és azzal a következménnyel jár, hogy V_1 nullától különböző értéket vesz fel. Rögzítve $P_1=18$

értéket V_1 -re meglehetősen nagy ($V_1 = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) ekvatoriális-axiális preferencia adódik V_1 egyidejű növekedése mellett (4.2-táb.). Az egyensúlyi geometria a továbbiakban már nem a szimmetrikus C_2 , hanem a szomszédos E_3 ($P=18$) boríték konformer irányába deformálódik.

4.2-4. táblázat

R	R	ϕ_n/deg	P_n/deg	Z	Tércsop.
COOH	-	39	8	4	$P2_12_12_1$
CONH ₂ ^a	-	40	10	8	$P2_1/c$
CONH ₂ ^b	-	36.4	-2	8	$P2_1/c$
CONH ₂	-	40.8	3.3	2	$P2_1$
CH ₂ OH	-	38.2	4	2	$P2_1$
OH	-	36.8	10	4	$P2_12_12_1$
CN	CN ^c	42	13	8	$Pbcn$

^aRaceme (A) ^bRaceme(B) ^ctrans

A deformáció azonban igen kismértékű ($P_0=3$) és nem túlzottan érzékeny a szubsztituens típusára, ami lehetővé teszi, hogy összehasonlítsuk a folyadék és a szilárd fázis egyensúlyi geometriáját. Az irodalomban található néhány pürno származék röntgen diffrakcióval meghatározott kristályszerkezete (4.2-4 táb.). A szilárd és a folyadék folyadék fázisra gyakorlatilag azonos pszeudórotációs szöveget kapunk az optikailag aktív 3-karbamid és a 3-hidroximetil származékoknál, de jelentős az eltérés, a szilárd fázisú geometria az E_3 konformáció felé tolódik ($P_0=8-10$) a hidrox-, karboxi- és a racemikus karbamid származékainál. Egy másik racemikus karbamid származék esetén a geometria az E_4 konformáció irányába torzul ($P_0=-2$). A fenti tapasztalatokat a hidrogéhid kötések

erősségével magyarázhatjuk. Ha a kristály pontcsoport $P2_1$ és az elemi cellában csak két ($Z=2$) molekula van hidrogénhidrkötés csak két translációs szimmetriát mutató molekula között lehet, ennek megfelelően az $O\cdots H$ kötések meglehetősen hosszúak (kb. 3.1\AA). Ez az az eset amikor a szilárd és a folyadék-fázisú geometriák megegyeznek. A $Z=4$ vagy 8 pontcsoportok esetén ahol a hidrogénhidrkötések bonyolult rendszere jöhet létre ezek az $O\cdots H$ lényegesen rövidebbek ($2.6-2.8\text{\AA}$) és ez magyarázatul szolgálhat a szilárd és a folyadék fázis között mutatkozó eltérésre.

Szubsztitúció a 3-as és 4-es pozícióban

A 3-as és 4-es pozíciókban azonos csoporttal szubsztituálva a gyűrűt (5,6) és *cis* esetén C_s szimmetria $P_1=90$ valamint *trans* esetén C_2 szimmetria $P_1=0$ értékekkel számolva, a V_1 potenciálgát *cis* konformáció esetén jóval kisebbnek adódik mint a *trans* konfigurációra. Ez az eredmény teljes mértékben megfelel a 4.2-9 egy. vektor összegzési szabályának.

Különböző szubsztituensek (7-12) esetén ez a különbségtétel nem olyan egyszerű mint a fenti esetben. Bármely Z_1' és Z_2'' szubsztituens vektorok esetén Z_1 vektornak *trans* esetben nagyobbak kell lenni a fázisnak pedig kisebbnek. Ez igaz is abban az esetben, ha a C-3 atom fenillel szubsztituált és a C-4 atom pedig COOMe vagy CPh csoporttal (9-12), azonban a várakozással ellentétben amennyiben cianid vagy nitrometil van jelen (7,8) éppen az ellenkezőjét tapasztaljuk. Ezt az ellentmondást feloldhatjuk azzal a hipotézissel, hogy feltehetően a nitro és az aminoxil csoport közötti dipólus kölcsönhatás miatt a konformációs preferencia ellentétes; a korábbi esetben az ekvatoriális az utóbbi esetben az axiális a preferált.

A 2-es pozíójú metilcsoport helyettesítése

Alkil csoporttal helyettesítve az 1-es vegyület 2,2-metilcsoportját (13-15 vegyületek) a β -szén sávok csak kis szeparációt mutatnak, ami összhangban van Zhang-nak⁶³ azzal a megfigyelésével, hogy a pyrno 4-es helyen történő szubsztitúciója jóval nagyobb nem ekvivalens proton csatolást ad mint a négyes helyen történő szubsztitúciója. $P_1=54$ esetén V_1 -re meglehetősen kis értékek adódnak, ugyanakkor 2-aril és 2- etinil szubsztituens esetén (16-19 vegyületek) az illesztett V_1 értékek elég nagyok és az egyensúly geometria kb. félúton van a T_1 és az E_3 konformáció között (4.2-3 táb.). Ebben az esetben a $\rho_N B_N$ nagy értéke a hiperkonjugáció mellett egy további spin-transzfer mechanizmust is sejtet. Ha feltételezünk egy közvetlen π -kölsönhatást NO és aril illetve az etinil csoportok között a π -rendszerek átfedése várhatóan akkor a legnagyobb ha a RC_2N és C_2N_2 síkok dihedrális szöge nulla. Az illesztett P_1 érték megerősíti ezt a feltevést mivel $P_1 \approx 40$ esetén a pszeudóaxiális pozícióra a dihedrális szög közel nulla. A fentiek azt jelzik, hogy a 2-aril és a 2-etinil csoportok pszeudóaxiális orientációt vesznek fel.

A 2-es és 5-ös pozíójú metilcsoport helyettesítése

Alkil csoporttal helyettesítve az 1-es vegyület 2-es és 5-ös metilcsoportját (20-31 vegyületek) a β -szén sávok szeparációja és V_1 potenciálgát kicsi (4.20-táb.), a β -szén szeparáció azonban ahhoz elegendően nagy *trans* konfiguráció esetén, hogy egyértelműen meg lehessen különböztetni a *cis* konfigurációtól. A 32-es és 33-as vegyületeknél, melyek 2-aril illetve 5-alkil származékok csak egy nagy hiperfinom felhasadású β -szén van. Az illesztési eljárás *trans* esetben P_1 -re és P_0 -ra nagyobb értéket ad mint *cis* esetben, ez a 4.2-9 egy. vektor összegzési szabálya alapján azt jelenti, hogy az aril csoport konformációs preferenciája ellentétes kell, hogy legyen mint az alkil csoporté. Megállapíthatjuk, hogy az alkil csoport orientációja

pszeudóekvatoriális ugyanakkor az aril csoporté pszeudóaxiális.

2,5-diaril szubsztitúció esetén csak az egyik konfiguráció állt rendelkezésre (34-es vegyület). P_1 nulla értéke esetén ad az illesztési eljárás elfogadható értéket, a konfigurációnak *trans*-nak kell hogy legyen. A 35 és a 36 2,5 dietinil *cis* és *trans* vegyületek esetén a jól fel bomlott β -szén sávok, csak kis eltérést mutatnak azonban a *trans* konfiguráció esetén a hőmérsékletfüggés jelentős. Feltéve hogy $P_1=0$ és 90 a *trans* illetve a *cis* konfigurációra V_1 potenciálgátra azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy kisebbnek adódott mint a 19 vegyület esetén. Ez az eredmény nyilvánvalóan ellentétes a 4.2-2 egy. vektor addíciós szabályával, ami egyben azt is jelenti, hogy az egyszerű potenciálfüggvény nem írja le jól a pszeudorotációt. Egy valóságához közelebb álló potenciálfüggvényhez juthatunk ha potenciál nem a P fázis, hanem a θ dihedrális szög szerint periodikus. *Trans* konfigurációra ez a modell egy kétminimumos potenciálgödröt ad, a minimumok kb. $P=30$ és -30 -nál vannak, $P=0$ -nál pedig lokális maximum van. Ez utóbbi összhangban van azzal a megfigyeléssel, hogy az α -szén csatolások kisebbek 2- és 5-etinil szubsztituensek esetén. Csoportunk korábbi munkái megmutatták, hogy a csökkent α -szén csatolások C(C)NO piramidális torzulásra utalnak. Ez a torzulás nem léphet fel az alapállapot T_1 konformációja esetén a C_2 szimmetria miatt. Azonban ha a T_2 és a T_5 ($P=36$ és -36) konformerek valamint az E_4 és E_3 ($P=18$ és -18) között gyors interkonverziók léphetnek fel, piramidális torzulás várható. *Cis* konfiguráció esetén az illesztés a C_2 szimmetriától erős eltérést jelez ($P_0=16$) azaz az egyensúlyi geometria E_3 boríték. Ez a geometria összhangban van a megfigyelt kis α -szén csatolásokkal.

4.25 ^{14}N hiperfinom csatolása

A pyrno gyökök ^{14}N csatolása a piperidin N-oxil gyököknél kb. 2G-szal kisebb és hőmérsékleti együtthatójuk pozitív. Az a_{N} kis értéke

indokolt mivel az egyensúlyi konformáció T_1 twist és nem léphet fel a C(C)NO piramidális torzulás ami jelentős járulékot adhatna a nitrogén csatoláshoz. Kicsi V_2 potenciálgát esetén a többi konformáció is termikusan populált és magyarázhatja a pozitív hőmérsékleti együttthatót. Ahhoz hogy megbecsülhessük a_N konformációs járulékát tételezzük az alábbi (4.2-13 egy.) P fázisfüggését:

$$a_N = a_N(0) + \Delta a_N \sin^2 P \quad (4.2-13)$$

ahol $a_N(0)$ a C_2 szimmetriájú T_1 egyensúlyi konformáció és a_N a maximumát az E_1 konformáció esetén veszi fel ahol a C_s szimmetria mellett a C(C)NO csoport jelentős piramidális torzulása léphet fel. Ha gyors pszeudorotációs mozgás van $\sin^2 P$ átlagát kell meghatározni, amit a 4.2-7 egy.-tel analóg eljárással tehetünk meg. Az 1 vegyület a_N értékét valamint hőfokfüggését a 4.2-14 egyenletben megadott paraméterek esetén tudjuk reprodukálni. A rotációs potenciálgödörre a β -szén hiperfinom csatolásból kapott $V_2 = 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ értéket használtuk.

$$a_N(0) = 13.8\text{G} \text{ és } \Delta a_N = 3.5\text{G} \quad (4.2-14)$$

A *cis* konfigurációra a_N értéke általában 0.2G-szal nagyobb mint a *trans* esetben (ld. 4.2-1 táb.), ilyenkor $P_1 = 90^\circ$ és a két E_1 konformáció közül az egyik termikusan jobban hozzáférhető. Ha mind a *cis* mind *trans* esetben $V_1 = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ potenciált feltételezünk, magyarázni tudjuk a nitrogén csatolási állandóban megfigyelt 0.2G különbséget. Amennyiben V_1 kicsi, mint az 5 3,4-diciano származéknál, a_N értékében nincs különbség a *cis* és a *trans* konfiguráció között. A 4.2-1 táb.-ban látható, hogy a_N értéke a 2,5-aril és -etinil vegyületek esetén (19, 32-36) anomális viselkedést mutat. a_N értéke egy aril szubsztituens esetén 0.4G-szal kettő esetén aril esetén 0.9G-szal csökken. Ez a csökkenés ρ_N spinsűrűség néhány százalékos csökkenésével magyarázható, ami az aril szénatomon levő spinsűrűség növekedésnek a következménye. A 2- és 5-etinil szubsztitúciónál helyzet bonyolultabb, egy jelentős C(C)NO piramidális

torzulás is fellép ami egyrészt csökkenti a α -szén csatolást és másrészt a_N értékét növeli. Hasonló jelenséget, már a Csoport korábbi vizsgálataiban is tapasztaltak. A fenti hatásokat figyelembe véve a 2-etinilpyrno (19) esetén $a_N=15.0G$ a 2,5-dietinil vegyületekre (35,36) $a_N=15.6G$ várható. A tényleges a_N értékek 0.7 illetve 1.2G-szal kisebbek, ami azt mutatja, hogy itt is spinsűrűség transzfer van a nitrogénről az etinil csoportra.

4.26 Relaxációs idő és konformáció preferencia

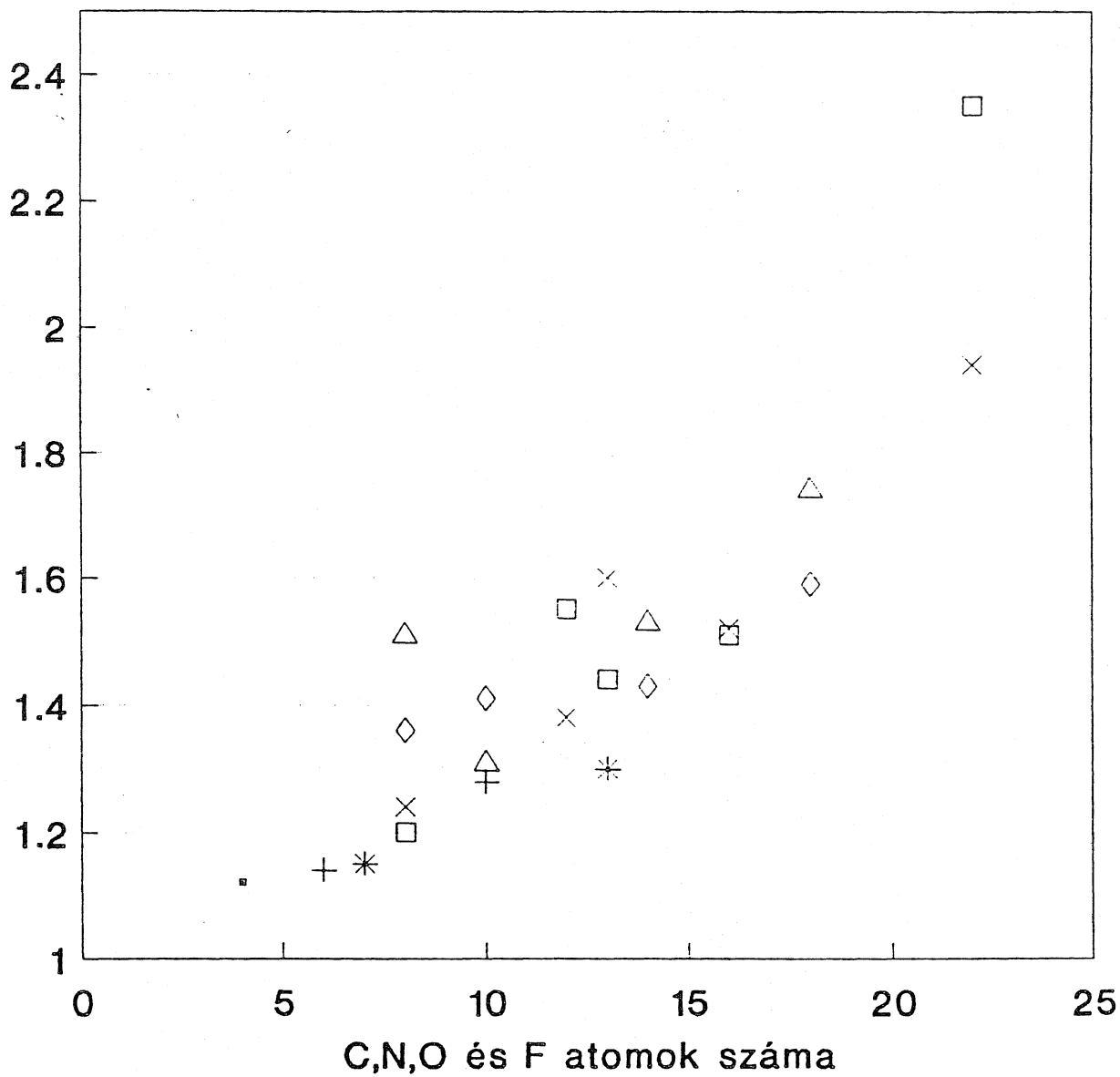
A nitrogén triplet vonalainak relaxációját a mágneses anizotrópia és a molekula rotációs mozgása határozza meg. Az általunk vizsgált pyrno vegyületcsaládon belül a g és a_N tenzorok anizotrópiája gyakorlatilag azonos. A relaxációt ebben az esetben jól jellemzi a második és a harmadik vonal amplitúdójának az aránya (4.2-15 egy.).

$$r = I_2 / I_3 \quad (4.2-15)$$

Gyors forgás esetén r értéke egyhez közeli, a forgás lassulása esetén nő. A forgási sebesség függ a molekula tehetetlenségi nyomatékától, a hőmérséklettől, valamint a közeg viszkozitásától. Ez utóbbi két tényező a mérések során változatlan volt, mivel az r értékeket -60 °C-on felvett spektrumokból határoztuk meg, és az oldószer minden esetben toluol volt (4.2-1 táb.).

A 4.2-2 ábrán a C,N,O, és F atomok számának függvényében ábrázoltuk r -t a 2-,3-,4- és 5- szubsztituáltakra. A várakozásnak megfelelően r növekszik az atomok számának növekedtével, és a *cis-trans* párok összehasonlításával információt kaphatunk az axiális-ekvatoriális preferenciára.

L2/L3 at -60 C



▪	ref.	+	3-	*	2-	□	2-,5-C
×	2-,5-T	◇	3-,4-C	△	3-,4-T		

4.2-5. ábra

A pyrno vegyületek nitrogén triplet I_2/I_3 amplitúdó arányai -60 °C-on
 Az 1 referencia vegyületet a "*" a mono 3-,2- szubsztituáltakat a "+ , x" a
 2,5- szubsztituáltakat a "△" a 3,4- szubsztituáltakat a "◇" szimbólumok
 jelzik, a tele szimbólumok a cis az üresek trans konfigurációra utalnak.

Szimmetrikus szubsztitúció esetén függetlenül attól, hogy a szubsztituens merev vagy flexibilis, azt várjuk, hogy az ekvatoriális pozícióhoz nagyobb tehetetlenségi nyomaték tartozik (természetesen ha a szubsztituens "hajlított" konformációjú nagy gátolt torziós potenciálokkal a molekula tehetetlenségi nyomatéka jóval bonyolultabb viselkedést is mutathat pl. **30,31** vegyületek) Kettősen szubsztituált molekulánál azt várjuk hogy $r_{ee} > r_{ae} > r_{aa}$ ahol a és e a szubsztituens axiális és ekvatoriális pozícióját jelzi. Ha a pyrno gyűrű twist geometriájú akkor *trans* geometria esetén vagy két ekvatoriális $r_{trans} = r_{ee}$ vagy két axiális $r_{trans} = r_{aa}$ preferenciájú szubsztituens van a szubsztituenstől függően. *Cis* konformáció esetén mindig egy axiális és egy ekvatoriális szubsztituens van jelen $r_{cis} = r_{ae}$.

Az r értékeinek ismerete igen egyszerű lehetőséget kínál a szubsztituens axiális-ekvatoriális preferenciájának az eldöntésére. Ha $r_{trans} > r_{cis}$ az ekvatoriális pozíció a preferált ha pedig $r_{cis} > r_{trans}$ akkor az axiális.

A 4.2-5 ábrán látható, hogy $r_{trans} > r_{cis}$ azokra a *cis-trans* párokra igaz ahol alkil szubsztituens van jelen 3,4 vagy a 2,5 pozíciókban továbbá ha CN,COOMe vagy COPh csoport van a 3 és 4 pozíciókban. Ezekben az esetekben a szubsztituens az ekvatoriális orientációt preferálja. A $r_{cis} > r_{trans}$ eset fordul elő a **7,8** *cis-trans* párra jelezvén, hogy a nitrometil csoport axiális preferenciájú, ahogy ezt a β -szén sávok alapján feltételeztük. A **8** vegyület kis r_{trans} értéke egy kompakt geometriát jelez, ami létrejöhet úgy, hogy a nitrometil csoport a NO csoport felé hajlik. A **35,36** dietinil párnál és a **32,33** kevert aril-alkil párnál $r_{cis} > r_{trans}$ jelezvén a 2-etinil és a 2-aril csoport axiális preferenciáját megerősítve a β -szén hiperfinom csatolások alapján tett megállapításainkat.

4.3 Relaxációmechanizmusok nitroxil gyökökben

A 4.2-es fejezetben a spektrum nagy pontosságú szimulációból elsősorban a csatolási állandókat használtam konformációs információk nyerésére. A relaxáció jellemzésére egy meglehetősen durva közelítés szolgált, ami az adott esetben elegendőnek bizonyult az egymástól jelentősen eltérő szubsztituensek axiális-ekvatoriális preferenciájának kellő pontosságú nyomonkövetésére. A relaxációt a molekula jellemzésére használtam, azonban amennyiben a molekula viselkedését különböző körülmények között jól ismerjük akkor ismeretlen tulajdonságú közegbe juttatva információt szolgáltat a közegről. Ez a módszer a bevezetőben már említett spinszonda illetve spinjelzéses technika (ez utóbbi esetben az ismert tulajdonságú molekularészt kémiai úton juttatják a rendszerbe). Egy ilyen közvetett módszernél mindig nagyon lényeges a módszer megbízhatósága, hogy lehetőleg "ne értsük félre" a szonda jelzéseit vagyis a különböző, de hasonló hatást okozó hatásokat minél jobban el tudjuk különíteni. A másik lényeges kérdés a módszer érzékenysége, hiszen minél érzékenyebb a módszer annál finomabb hatásokat jelez.

A spektrumvonalak látszólagos vonalszélességét (ami kísérletileg közvetlenül meghatározható) a fel nem bomlott hiperfinom illetve a különböző relaxációmechanizmusok okozta vonalkiszélesedés illetve keskenyedés befolyásolja. Az általam alkalmazott eljárás azon alapul, hogy a 2.2 fejezetben említett szimuláló program -amely a fel nem bomlott csatolások és az izotópvonalak figyelembevételét egyaránt lehetővé teszi- segítségével olyan minőségű szimuláció érhető el, hogy a kísérleti és a szimulált spektrum eltérése a zajszint nagyságrendjébe esik. A valódi (intrinsic) vonalszélesség alatt a továbbiakban az ilyen módon meghatározott értékeket értem.

Ebben a fejezetben a valódi vonalszélesség felhasználásának egy lehetőségét mutatom meg 2,2,5 trimethyl-5-feniletinil-pirrolidin-(1)oxyl,

trans és *cis* 2,5-dimetil-2,5-feniletinil-pirrolidin-(1)oxyl stabil gyökök vizsgálatán keresztül.

A vegyületeket a 4.2 fejezetben vizsgáltakhoz hasonlóan a POTE Központi Kémiai Laboratóriumában szintetizálták.

Kísérleti körülmények:

oldószer:	toluol
koncentráció:	10^{-4} mól/l
hőmérséklet:	-40 - 80 °C

A minták oxigénmentesítettek

4.31 Mágneses relaxáció

Az ESR-ben mint ezt már a bevezetőben is említettem nagyszámú azonos molekulát vizsgálunk melyek termikus egyensúlyban vannak. A kísérleti körülmények olyanok, hogy a spontán emisszió valószínűsége elhanyagolható és az indukált emisszió valószínűsége megegyezik az abszorpcióéval. A nívók betöltöttsége határozza meg, hogy melyik folyamat következik be többször. Hőmérsékleti egyensúlyban a nívók betöltöttségét a Boltzmann eloszlás határozza meg. Folyamatos mikrohullámú besugárzás esetén a sugárzási térből a rezonancia abszorpcióval felvett energia a nívók kiegyenlítéséhez vezetne, ha a sugárzáson kívül más energiaátadási mechanizmus nem lenne. Ez az abszorpció, ill. az ESR jel detektálhatóságának megszűnéséhez vezetne. Azt az energiaátadási folyamatot amely a hőmérsékleti egyensúlyt fenntartja spin-rács relaxációnak szokás nevezni. A spin-rács relaxáció az a mechanizmus ami végső soron lehetővé teszi ESR jel detektálását. A relaxációra jellemző időállandót a

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_z^0}{T_1} \quad (4.3-1)$$

egyenlet definiálja, amelyben T_1 az ún. longitudinális vagy spin-rács relaxációs idő, M_Z a z irányú pillanatnyi nem egyensúlyi mágnesezettség M_Z^0 pedig az egyensúly érték. Az egyenlet felírásánál kihasználtuk azt a körülményt, hogy a makroszkopikus mágnesezettséget a populációk határozzák meg.

Létezik egy másik makroszkopikus relaxációs folyamat is. Létrehozhatunk a mágneses tér irányára merőleges mágnesezettséget is pl. egy rádiófrekvenciás impulzussal. Ilyenkor a precesszáló spinek részleges koherenciába kerülnek ami a spinek közötti kölcsönhatások miatt megszűnnek. Ez az ún. tranzverzális vagy spin-spin relaxációs idő amelyet a következő egyenletek definiálnak:

$$\frac{dM_X}{dt} = -\frac{M_X}{T_2} \quad \text{és} \quad \frac{dM_Y}{dt} = -\frac{M_Y}{T_2} \quad (4.3-2)$$

amelyben M_X és M_Y az x ill. y irányú mágnesezettség. A koherencia megszűnése nem változtatja meg a spinrendszer energiáját ezért a spin-spin relaxáció valószínűsége nagyobb mint a spin-rács relaxációé.

Folyadékokban és általában olyan körülmények között ahol molekulák orientációja - a külső térhez viszonyítva - gyorsan változik, a spektrum vonalak helyét az egyes kölcsönhatási operátorok izotróp része határozza meg. Relaxáció szempontjából azonban az anizotróp effektusok még ilyenkor az ún. izotróp spektrum esetén is lényeges szerepet játszanak. Az anizotróp effektusok mellett relaxációhoz vezethet minden olyan rezonancia energiát befolyásoló kölcsönhatás ami valamely oknál fogva időfüggővé válik.

4.311 Anizotróp Zeeman és hiperfinom relaxáció

Híg oldatok esetén a kölcsönhatások anizotrópiája vezet relaxációhoz - ide tartozik a Zeeman és hiperfinom relaxáció is - a Brown rotációs

diffúzión keresztül. Ha a forgásokat izotrópnak tekintjük és Born-Oppenheimer közelítést alkalmazunk továbbá feltesszük, hogy a molekulák nagyok az oldószer molekulákhoz képest, akkor a következő relaxációs kifejezéseket kapjuk:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{M_I} = \frac{1}{60\hbar^2} \left\{ 3[I(I+1) - M_I^2] \text{Tr}(\mathbf{A}^2) \tau_c + \left[6\mu_e^2 B_0 \text{Tr}(\mathbf{g}^2) + 12\mu_e B_0 M_I \text{Tr}(\mathbf{g}'\mathbf{A}') + \Gamma \right] \right\} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}$$

$$\Gamma = [7I(I+1) - M_I^2] \text{Tr}(\mathbf{A}^2) \quad (4.3-3)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{M_I} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{M_I} + \frac{2}{15\hbar} \left[\mu_e^2 B_0^2 \text{Tr}(\mathbf{g}^2) + 2\mu_e B_0 M_I \text{Tr}(\mathbf{g}'\mathbf{A}') + M_I^2 \text{Tr}(\mathbf{A}^2) \right] \quad (4.3-4)$$

A korrelációs idő a Debye formulával adható meg:

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta\Gamma^3}{3kT} \quad (4.3-5)$$

ESR technika segítségével a rövid T_1 pontos meghatározása nehéz, és nem is mindig lehetséges. Ezért a relaxációs vizsgálatokat többnyire T_2 meghatározásával végzik. A hiperfinom struktúra vonalszélesség változása felírható a mágneses kvantumszám függvényében:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{M_I} = \sqrt{3}\pi W_{M_I} = \alpha + \beta M_I + \gamma M_I^2 \quad (4.3-6)$$

A gyakorlat tapasztalatok szerint 4.3-6 egyenlet szabadgyökök oldatspektrumában a vonalszélesség viselkedését elég jól írja le. Megbízhatóbb eredményt kaphatunk ha a korrelációs időket a vonalszélességek arányának segítségével írjuk fel. Spinpróba vagy spinjelzés esetén mint azt már a bevezetésben említettem a spektrum változása szolgáltat információt a környezetről. A korrelációs idők:

$$\tau_c^{(1)} = \left(\frac{W_1}{W_0} - \frac{W_{-1}}{W_0} \right) \frac{W_0}{C_1} \quad (4.3-7)$$

$$\tau_c^{(2)} = \left(\frac{W_1}{W_0} + \frac{W_{-1}}{W_0} - 2 \right) \frac{W_0}{C_2} \quad (4.3-8)$$

ahol

$$C_1 = \frac{32\pi}{15\sqrt{3}h} \mu_e B_0 \text{Tr}(\mathbf{g}'\mathbf{A}') \quad \text{és} \quad C_2 = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \text{Tr}(\mathbf{A}'^2) \quad (4.3-9)$$

ahol W_1, W_0, W_{-1} az $m=1, 0, -1$ mágneses kvantumszámú nitrogéntriplet vonalszélessége. A gyakorlatban a fenti formulákat általában a látszólagos vonalszélességgel szokták alkalmazni, illetve a vonalszélességek arányát célszerűen a $\sqrt{h_0/h_1}, \sqrt{h_0/h_{-1}}$ amplitúdó arányokkal szokás helyettesíteni.

A 4.3-6 egyenlet az esetek széles körében jól írja le az ESR spektrumok vonalainak vonalszélesség viselkedését, azonban kis viszkozitású közegek esetén (többnyire magas hőmérsékleten), annak ellenére, hogy a relaxációs összefüggések a gyorsabb forgások miatt vonalkeskenyedést jósolnak, a valóságban vonalkiszélesedés jön létre. Ennek a tapasztalatnak a magyarázata a spin-rotáció relaxáció.

4.312 Spin-rotációs relaxáció

A molekula gyors forgása esetén az elektronfelhő csak késve követi a molekulaváz mozgását. Ez a jelenség akkor is elektromos dipólmomentum kialakulásához illetve ennek forgása miatt belső mágneses tér fellépéséhez vezet, ha a molekula egyébként nem rendelkezik elektromos töltéssel. Az ilyen módon létrejött belső tér és a kompenzálatlan spinű elektron közötti kölcsönhatás az ún. spin-rotáció csatolás. A rotációs operátor időfüggésével Hubbard foglalkozott¹ és kimutatta, hogy gömb alakú molekulákra a korrelációs idő:

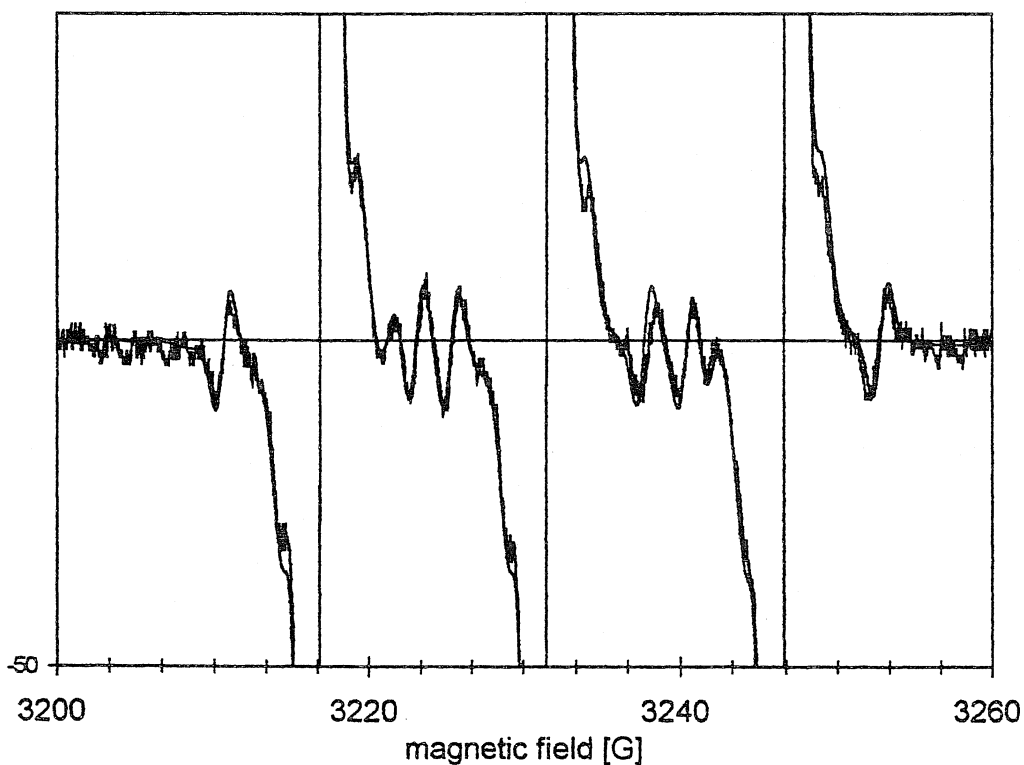
$$\tau_R = \frac{\theta}{8\pi^3\eta} \quad (4.3-6)$$

A spin-rotáció relaxációs idő:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{k}{8\pi^3} \frac{T}{\eta} \chi(g^2) \quad (4.3-7)$$

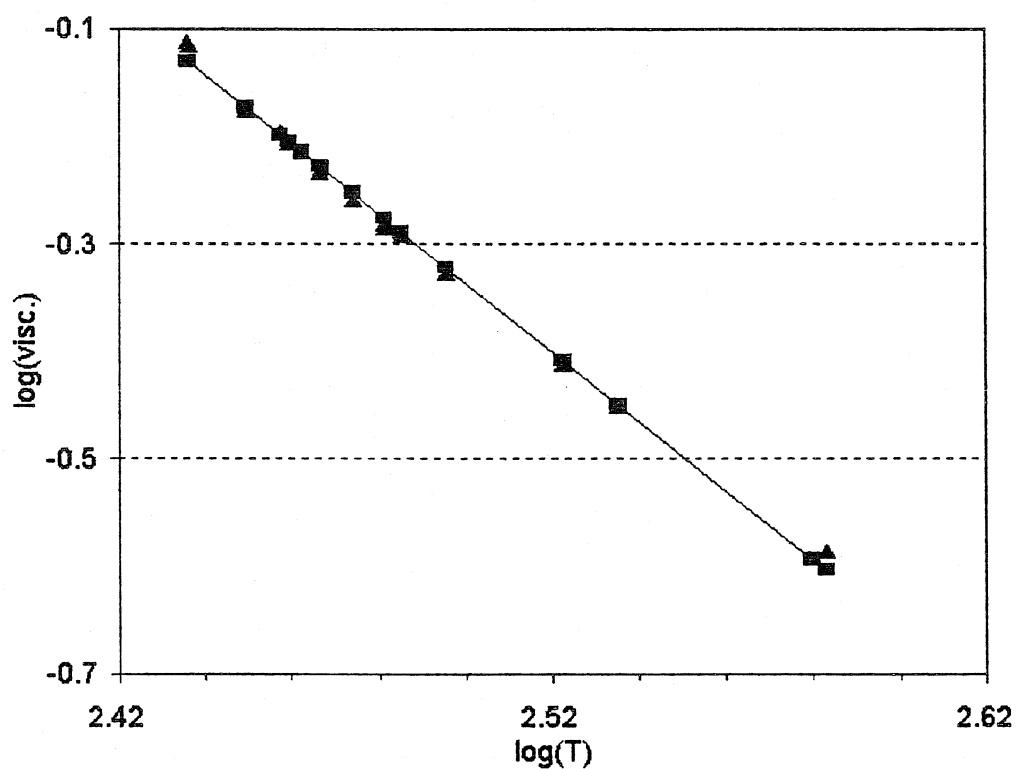
4.32 Nitroxil gyökök relaxációs viselkedése

A 4.3-1. ábrán egy tipikus spektrum látható, a szimulációval együtt. Az alapvonal körüli tartomány erősen ki van nagyítva, hogy láthatóvá váljanak a jelalakban és a szatellitekben mutatkozó kisebb eltérések.



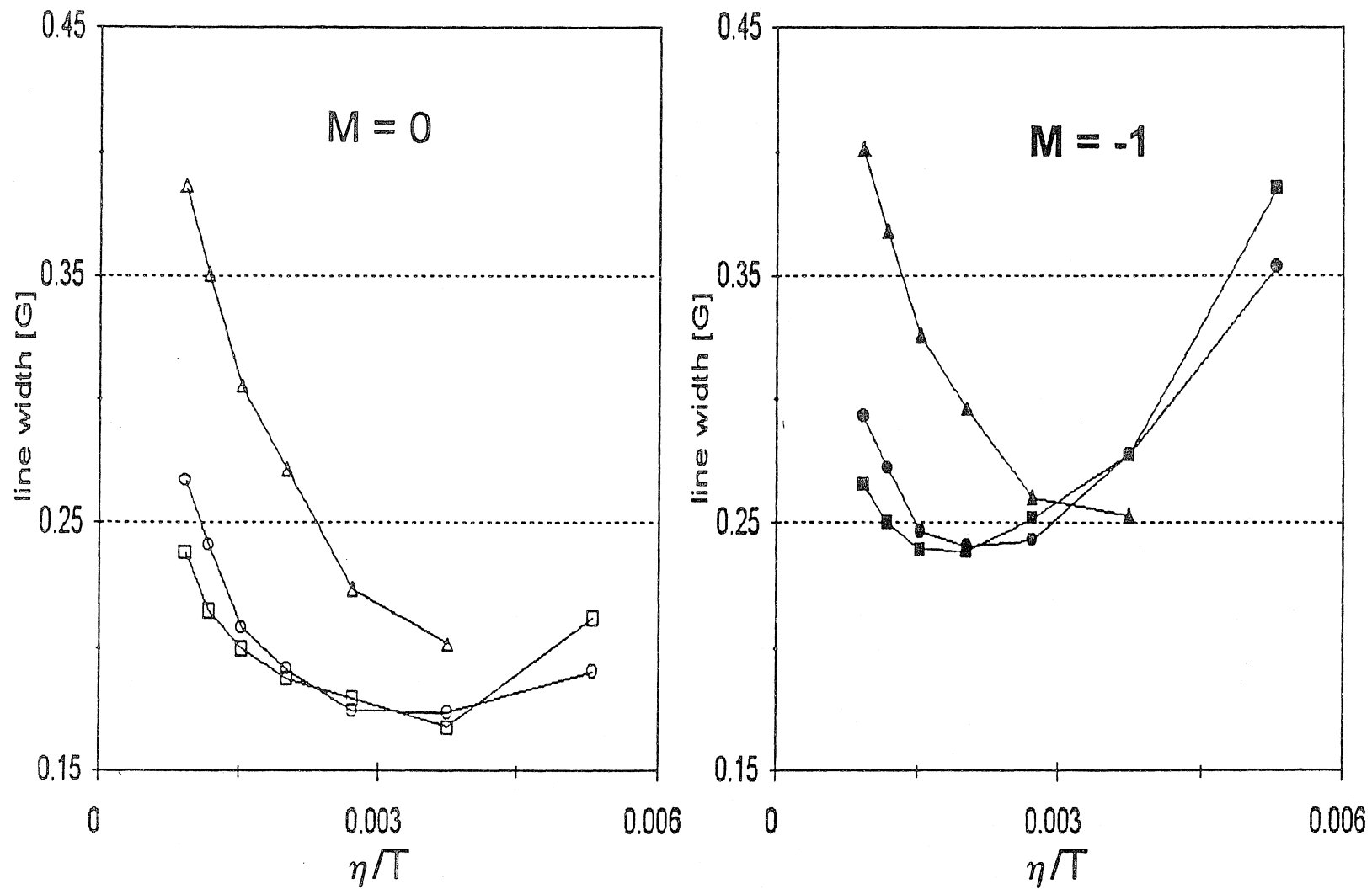
4.3-1. ábra *cis* 2,5-dimetil-2,5-feniletinil-pyrrolidin-(1)oxil kísérleti és számított ESR spektruma 80 °C-on.

Első lépésként megvizsgáltam, hogy melyik relaxációs mechanizmus dominál. Ennek eldöntése egyszerű, a vonalszélességek hőmérsékletfüggése alapján. Ha a relaxáció tisztán anizotróp akkor a vonalszélesség az η/T függvényében, ha pedig tisztán spinrotációs akkor a T/η függvényében, kell hogy lineáris függést mutasson. Az oldószer esetünkben a toluol viszkozitását az irodalomból összegyűjtött adatokból határoztam meg. Az irodalmi adatokat a 4.3-2 ábrán láthatók.

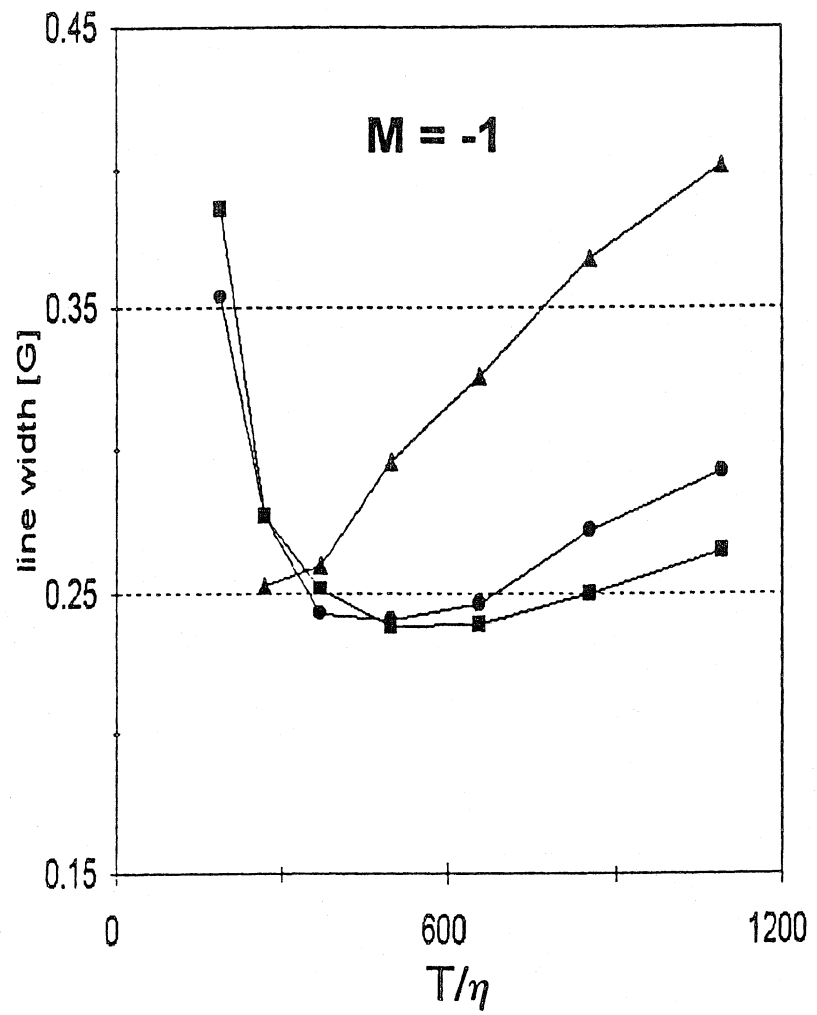
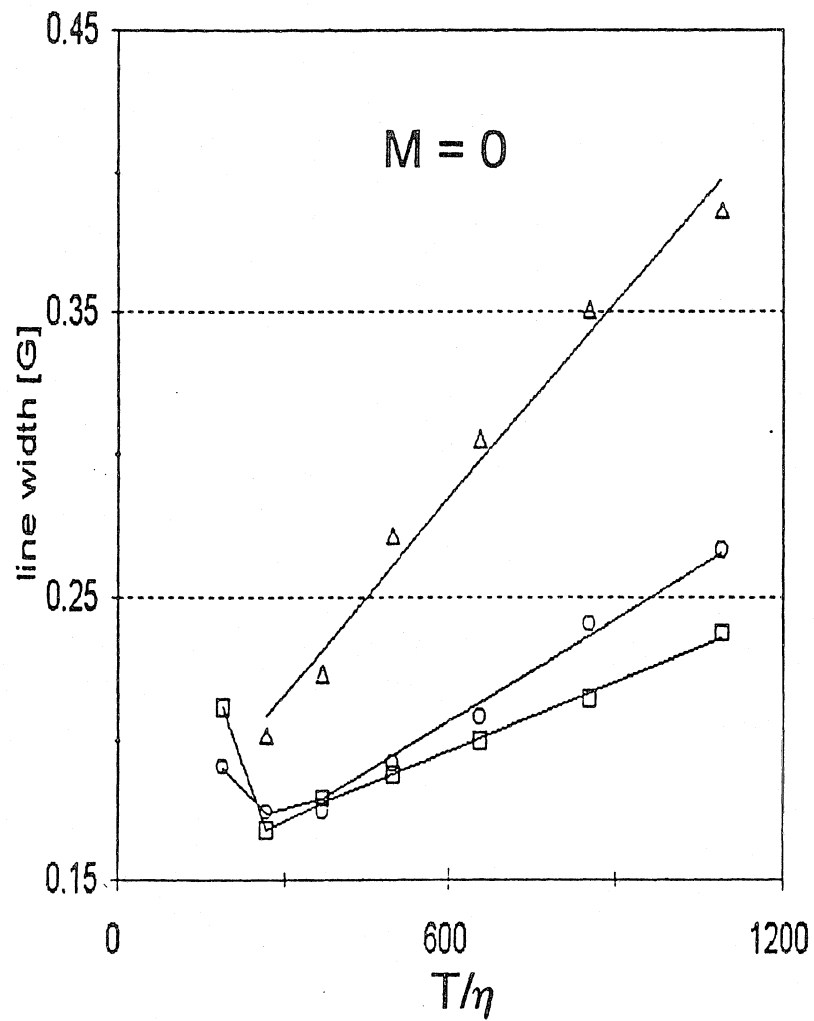


4.3-2. ábra A toluol viszkozitásának hőmérséklet függése irodalmi adatok alapján (log-log kép)

A különböző relaxációs mechanizmusok hatása a nitrogén triplett egyes vonalainál különböző mértékben jelentkeznek. Ennek az az oka, hogy az anizotróp relaxáció - ami a g és a hiperfinom anizotrópia következménye - függ a mágneses kvantumszámtól (4.3-6 egy.), és a vonalszélességet a különböző vonalkiszélesítő illetve keskenyítő hatások eredője határozza meg. Az anizotróp relaxáció hatása az



4.3-3. ábra Vonalszélességek η/T függése a közepes és nagyterű nitrogén vonalaknál. A "Δ" a mono a "o" a trans "□" a cis molekulára utal.



4.3-2. ábra Vonalszélességek T/η függése a közepes és nagyterű nitrogén vonalaknál. A "Δ" a mono a "o" a trans "□" a cis molekulára utal

$M=-1$ esetén a legerősebb ($M=1$ és $M=0$ közel ekvivalens). A mágneses kvantumszámtól független spinrotáció relaxáció hatása elsősorban az $M=1$ és $M=0$ kvantumszám esetén jelentkezik.

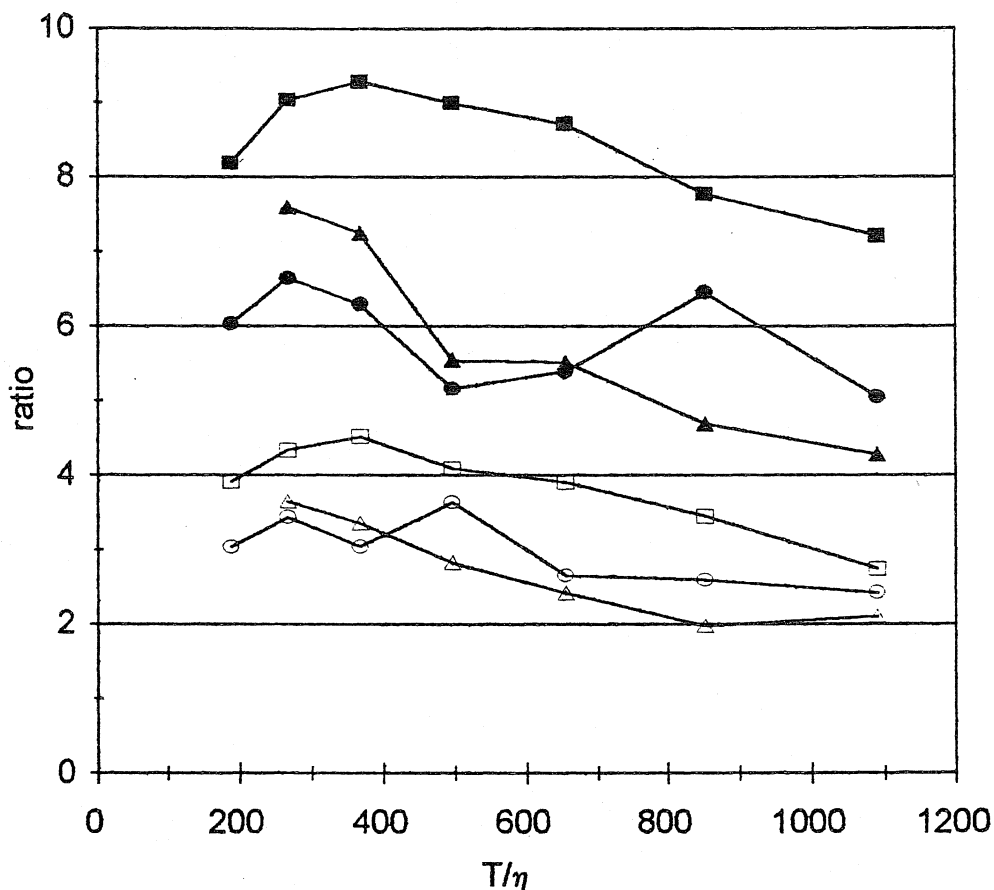
Az 4.3-2. ábrán látható, hogy az alacsony hőmérsékletektől eltekintve a spinrotáció relaxáció a domináns. A várakozásnak megfelelően az $M=-1$ esetén az anizotróp relaxáció hatása jelentősebb.

Az 4.3-3. ábrán a vonalszélességeket a η/T függvényében ábrázoltuk. A várakozásnak megfelelően az anizotróp relaxáció sehol sem válik dominánssá, de hatása $M=-1$ esetén alacsony hőmérsékleten jelentős.

A fentiek alapján látható, hogy ilyen módon a relaxáció jól vizsgálható és mind az anizotróp mind spinrotációs járulék meghatározható. A vonalszélességek vizsgálata azért is előnyös, mivel a különböző mágneses kvantumszámhoz tartozó vonalszélességek a kölcsönhatásokra más és más érzékenységet mutatnak. Ez a módszer a környezet viszonylag kis változásaira is érzékeny.

A gyakorlatban, mint korábban már utaltunk rá, a T_2 relaxációs állandó meghatározásánál a látszólagos vonalszélességet illetve gyakorlati megfontolásokból az amplitúdókat használják, ugyanis ez utóbbiak meghatározása a legegyszerűbb. Hagyományos kiértékelési technika mellett még a látszólagos vonalszélesség meghatározása is meglehetősen pontatlan. A látszólagos vonalszélesség általában lényegesen nagyobb mint az intrinsic vonalszélesség, a fel nem bontott hiperfinom szerkezet (többnyire hosszútávú proton csatolások) miatt, a különbség egy nagyságrend is lehet.

A valódi vonalszélesség birtokában megvizsgálhatjuk, hogy a fenti módszer mennyire van összhangban a közvetlen vonalszélesség analízisen alapuló módszerrel.



4.3-4. ábra A vonalszélességek illetve az amplitúdók alapján számított T_2 -relaxációs idők aránya T/η függvényében. Az üres szimbólumok az (4.3-7) egyenlet a tele szimbólumok (4.3-8) egyenlet használatát jelzik.

Az 4.3-4. ábrán feltüntettük a vonalszélességek illetve az amplitúdók alapján számított T_2 relaxációs idők aránya T/η függvényében. Az üres szimbólumok a 4.3-7 egyenlet a tele szimbólumok 4.3-8 egyenlet használatát jelzik. Látható, hogy az amplitúdó arányokból kapott relaxációs idő mindkét egyenlet használata esetén tendenciájában többé-kevésbé követi az intrinsic vonalszélességből kapottat, numerikus értéke 4.3-7 egyenlet esetén becslésként elfogadható 4.3-8 egyenlet esetén becslésként történő használata is megkérdőjelezhető.

5. Összefoglalás

A dolgozatban röviden ismertettem az általam modernizált ESR berendezést, amelyhez adatgyűjtő és adatfeldolgozó programcsomagot készítettem, bemutattam tovább a számítógépes lehetőségekre nagymértékben támaszkodó az elektron spin rezonancia három különböző alkalmazási területén elért eredményeket.

Mindhárom alkalmazás példa arra, hogy az ESR aktív centrum mint egy mikroszondaként alkalmazható és fontos információkat szolgáltat környezetéről. Az új tudományos eredményeket az alábbiakban foglalom össze.

Új tudományos eredmények

I.1

A kristálytani c tengely irányában orientált, Gd-al doppolt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ minták ESR spektrumai azt mutatják, hogy amíg kicsi oxigén koncentrációk esetén $y \leq 0.1$ nincs lényegi változás, addig nagyobb koncentrációk esetén y-tól függően különböző relatív intenzitással öt különböző környezetű Gd-tól kapunk jelet. Ezt az öt környezet a Gd-hoz legközelebb lévő $\text{Cu}(1)\text{O}_y$ síkokban levő nulla, egy, kettő, három és négy oxigénes konfigurációnak felel meg.

I.2

Egy iteratív eljárás segítségével meghatároztuk a $g, b_2^0, b_4^0, b_6^0, b_4^4, b_6^4$ spektroszkópiai paramétereket, melyek segítségével meglehetősen pontosan rekonstruálhatjuk mind a megengedett mind a tiltott átmenetek pozícióit.

I.3

Minden egyes újabb oxigén koordináció belépése azonos mértékben növeli meg b_2^0 abszolút értékét, ez azt bizonyítja, hogy a zérus-tér felhasadás lineárisan függ a kristálytértől.

I.4

ESR módszert dolgoztunk ki a Gd-al dopolt $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ kerámiák oxigéntartalmának meghatározására a

$$y_{\text{ESR}} = 0.25I_B + 0.5I_D + 0.75I_F + 1.0I_G$$

összefüggés alapján. Az I_B, I_D, I_F és I_G a 1,2,3 és 4 oxigén konfigurációhoz tartozó nagyterű vonalak normált intenzitásait jelenti.

II.1

Számítógépes szimulációval meghatároztuk 36 szubsztituált pirrolidin N-oxid szabadgyök ^{13}C hiperfinom csatolási állandóját és azok hőfokfüggését is.

II.2

A Boltzmann eloszlással súlyozott a húsz twist és boríték konformáció átlagolásával kiszámítottuk a β -szén csatolásokat. A gyűrű pszeudorotációs potenciálját a következő potenciál függvényvel írtuk le:

$$V(P) = 1/2 V_1 [1 - \cos(P - P_1)] + 1/2 V_2 [1 - \cos 2(P - P_2)]$$

P a pszeudorotációs fázis. A paramétereket úgy választottuk meg, hogy reprodukálni tudjuk a β -szén csatolások hőfokfüggését is.

II.3

Vektor addíciós szabály javasoltunk a szubsztituensek hatásának jellemzésére a pszeudorotációban:

$$\mathbf{Z}_1^{\text{cis}} = \mathbf{Z}_1' + \mathbf{Z}_1'' \quad \text{és} \quad \mathbf{Z}_1^{\text{trans}} = \mathbf{Z}_1' - \mathbf{Z}_1''$$

ahol a Z_1 vektor polárkoordinátái (V_1, P_1), melynek segítségével amennyiben ismerjük a monoszubsztituált esetben a pszeudórotációs paramétereket felépíthetjük a multisubsztituált esetet.

II.4

A hiperfinom csatolási állandók (a ^{13}C csatolási állandókat is beleértve) és a nitrogén triplet vonalszélességének mágneses kvantumszám függésének ismerete alapján eljárást adtunk a *cis-trans* konfiguráció megkülönböztetésére valamint az *axiális-ekvatoriális* preferencia eldöntésére.

III.1

2,2,5 trimethyl-5-feniletinil-pirrolidin-(1)oxyl, *trans* és *cis* 2,5-dimetil-2,5-feniletinil-pirrolidin-(1)oxyl stabil gyökök ESR spektrumából nagy pontosságú szimulációval (ami lehetővé teszi a föl nem bomlott hiperfinom struktúra figyelembe vételét) $-40 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ tartományban meghatároztam a valódi vonalszélességeket.

III.2

A valódi vonalszélesség analízise azt mutatja, hogy a spinrotáció relaxáció monoszubsztituált esetben a teljes hőmérséklet tartományban domináns. A diszubsztituált esetben - *trans* és *cis* konfiguráció esetén egyaránt - alacsony hőmérsékleteken a spinrotáció relaxáció mellett az anizotróp relaxáció is jelentős.

III.3

A gyakorlatban elterjedten használt (1) és (2) egyenletekből számított korrelációs idők és a valódi vonalszélességből számított értékek összevetése azt mutatja, hogy az amplitúdó arányokból kapott relaxációs idő mindkét egyenlet használata esetén tendenciájában

becslésként történő használata is megkérdőjelezhető.

$$\tau_c^{(1)} = \left(\sqrt{\frac{h_0}{h_1}} - \sqrt{\frac{h_0}{h_{-1}}} \right) \frac{W_0}{C_1} \quad (1)$$

$$\tau_c^{(2)} = \left(\sqrt{\frac{h_0}{h_1}} + \sqrt{\frac{h_0}{h_{-1}}} - 2 \right) \frac{W_0}{C_2} \quad (2)$$

(h_i az amplitúdókat jelenti)

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki az Intézet igazgatóságának, hogy támogatásukkal lehetővé vált számomra a munka elvégzése.

Külön köszönetet mondok Dr. Rockenbauer Antalnak akinek irányításával végeztem kutatásaimat, sokoldalú szakmai segítségéért ami nagymértékben megkönnyítette munkámat.

Köszönettel tartozom Dr. Jánossy Andrásnak, a szupravezető minták vizsgálatában mind a mérések tervezésében mind az eredmények interpretálásában nyújtott segítségéért.

Köszönetet mondok minden együttműködő partnerünknek a minták gondos elkészítéséért. Köszönetemet fejezem Dr. Keresztúry Gábornak a tézisekhez fűzött hasznos megjegyzéseier. Köszönetet mondok továbbá Tibay Tamásnak az ESR szignál TTL szintre konvertálásáért és az ESR felvételek során nyújtott segítségéért.

7. Irodalom

1. Rockenbauer A. "ESR -spektroszkópia" 556-656
Kovács I. és Szôke J. szerk. "Molekulaspektroszkópia" Akadémiai
Kiadó, Budapest, 1987.
2. Máté J. "Molekulaspektroszkópiái és kvantumkémiai számítások"
Tankönyvkiadó, Budapest, 1982.
3. N. M. Atherton "Electron Spin Resonance" Ellis Horwood Limited,
Chichester, 1973
4. G. I. Likhtenshtein "Spin Labeling Methods in Molecular Biology"
John Wiley & Sons, 1976.
5. M. T. Causa, C. Fainstein, G. Nieva, R. Sanchez, L. B. Steren, M.
Tovar, R. Zysler, D. C. Vier, S. Schultz, S. B. Oseroff, Z. Fisk and J.
L. Smith, Phys. Rev. B **38** (1988) 257.
6. D. Shaltiel, S. E. Barnes, H. Bill, M. François, H. Hagemann, J.
Jegoudez, D. Lovy, P. Monod, M. Peter, A. Revcolevschi, W.
Sadowski and E. Walker, Physica C **161** (1989) 13.
7. A Jánossy, A. Rockenbauer and S. Pekker, Physica C **167** (1990)
301
8. J. D. Jorgensen B. W. Veal, A. P. Paulikus, L. J. Nowicki, G. W.
Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok, Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.
9. W. Wong-Ng, R. S. Roth, L. J. Swarhendruher, L. H. Benett, C. K.
Chiang, F. Beech and C. R. Hubbard, Advanced Ceramic Materials,
vol. 2. no. 38, Special Issue, 1987.
10. G. Oszlányi, G. Faigel, S. Pekker and Jánossy, Physica C **167**
(1990) 157.
11. S. Pekker, A. Jánossy and A. Rockenbauer, Physica C **181** (1991)
11.
12. S. K. Misra and Jiansheng Sun, Phys. Stat. Sol. (b) **162** (1990)
265.
13. J. K. Burdett, Physica C **191** (1991) 282.
14. V. I. Baranovskii and O. V. Sizova, J. Stuct. Chem. **32** (1991) 1
15. R. J. Cava, A. W. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J.
Krajewski, W. F. Peck and L. W. Physica C **165** (1990) 419.

16. K. Parlinski, V. Heine, E. K. H. Salje, *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 497.
17. A. G. Khachatryan and J. W. Morris Jr., *Phys Rev. Lett.* **59** (1987) 2776.
18. R. M. Flemming, L. F. Schneemeyer, P. K. Gallagher, B. Batlogg, L. W. Rupp and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.* **B38** (1988) 2888.
19. C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, J. L. Hodeau and M. Marezio, *Phys. Rev.* **B36** (1987) 7118.
20. D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava and B. Batlogg, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 2317
21. H. W. Zandbergen, G. VanTendeloo, T. Okabe and S. Amelincky, *Phys. Status Solidi A* **103** (1987) 45.
22. M. Tanaka, M. Terauchi, K. Tsuda and A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1237
23. R. J. Cava, D. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zaburak and D. Werder, *Phys. Rev.* **B36** (1988) 5719.
24. D. E. Farrell, B. S. Chandrasekhar, M. R. Guire, M. M. Fang, V. G. Kogan, J. R. Clem and D. K. Finnemore, *Phys. Rev.* **B36**, 4025 (1987).
25. A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" Clarendon Press, Oxford, 1970.
26. S. K. Hoffmann, B. Czyzak and J. Stankowski, *Acta Phys. Pol.* **A77**, 621 (1990).
27. N. Guskos, G. P. Triberis, M. Calamiotou, Ch. Trikalinos, A. Koufoudakis, C. Mitros, H. gameri-Seale and D. Niarchoss, *Phys. Status Solidi B* **162**, 243 (1990)
28. F. Nakamura, Y. Ochiai, H. Shimizu and Y. Naraha, *Phys. Rev.* **B42**, 2558 (1990)
29. B. G. Wybourne, *Phys. Rev.* **148** (1966)
30. K. S. Pitzer and W. E. Donath, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3213
31. C. Romers, C. Altona, H. R. Buys and E. Havinga, *Top. Stereochem.*, 1969, **4**, 39.
32. B. Fuchs, *Top Stereochem.*, 1978, **10**, 1.
33. A. C. Legon, *Chem. Rev.*, 1980, **80**, 231.

34. T. B. Malloy, Jr., L. E. Bauman and L.A. Carreira, *Top Stereochem.*, 1979, **11**, 97
35. F. G. Riddell, "The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds", Academic Press, London, 1980, p 1.
36. E. G. Jansen, *Top Stereochem.*, 1971, **6**, 177.
37. G. Binsch, *Top Stereochem.*, 1968, **3**, 97.
38. J. J. Windle, J. A. Kuhnle and B. H. Beck, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2630.
39. R. E. Rolfe, K. D. Sales and J. H. Utley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 540; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 1171.
40. B. C. Gilbert, R. O. C. Norman and M. Trenwith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, 1033.
41. L. Sjöqvist, A. Lund and Maruani, *Chem. Phys.*, 1988, **125**, 293.
42. L. Sjöqvist, M. Lindgren and A. Lund, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **156**, 323.
43. M. Shiotani, L. Sjöqvist, A. Lund, S. Lunell, L. Eriksson and M. B. Huang, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8081.
44. Y. Kubozono, M. Okada, M. Aoyagi, S. Yahiro, H. Nakamura and T. Matsuo, *Z. Naturforsch., Teil A*, 1991, **46**, 993.
45. A. Rockenbauer, M. Gyôr, H. O. Hankovsky and K. Hideg, "Electron Spin Resonance ", ed. M. C. R. Symons, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1988, vol. 11A, p 145.
46. E. W. Stone and A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 1326.
47. C. Heller and H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1535
48. D. O. Harris, G. G. Engerholm, C. A. Tolman, A. C. Luntz, R. A. Keller, H. Kim and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 2438.
49. H. J. Geise, C. Altona and C. Romers, *Tetrahedron Lett.*, 1967, **15**, 1383
50. D. Cremer and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1354.
51. L. A. Carreira and R. C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 3225.
52. W. H. Gree, A. B. Harvey and J. A. Greenhouse, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 850.
53. T. Ikeda, and R. C. Lord., *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 4450.
54. P. J. Krusic and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 846.

55. B. Fuchs and P. S. Wechsler, *Tetrahedron*, 1977, **33**, 57.
56. S. S. Ament, J. B. Wetherington, J. W. Moncrief, K. Flor, M. Mochizuki and E. T. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7896.
57. J. B. Wetherington, S. S. Ament and J. W. Moncrief, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1974, **30**, 568.
58. B. Chion and J. Lajzerowicz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1975, **31**, 1430.
59. B. Chion, *Cryst. Struct. Commun.*, 1978, **7**, 395.
60. B. Chion, J. Lajzerowicz, A. Collet and J. Jacques, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1976, **32**, 339.
61. J. F. Keana, K. Hideg, G. B. Birell, O. H. Hankovszky, G. Ferguson and M. Parvez, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 1439.
62. E. L. Eliel and C. A. Giza, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 3754.
63. Y. Zhang and G. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1629; *Magn. Reson. Chem.*, 1989, **27**, 846; *J. Chem. Res. (S)*, 1990, 104.
64. E. G. Jansen, U. M. Oehler, D. L. Haire and Y. Kotake, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 6858.
65. D. L. Haire, Y. Kotake and E. G. Jansen, *Can. J. Chem.*, 1988, **66**, 1901.
66. J. A. Dale, D. L. Dull and H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 2543.
67. E. G. Rozantsev, "Free Nitroxyl Radicals", Plenum, New York, 1970, p 217.
68. K. Hideg, H. O. Hankovszky, L. Lex and Gy. Kulcsár, *Synthesis*, 1980, 911.
69. H. O. Hankovszky, K. Hideg, L. Lex, Gy. Kulcsár and H. A. Halász, *Can. J. Chem.* 1982, **60**, 1432.
70. K. Hideg, H. O. Hankovszky and H. A. Halász, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 2905.
71. H. O. Hankovszky, K. Hideg, Gy. Jerkovich, A. Rockenbauer, M. Gyôr and P. Sohár, *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1392.
72. K. Hideg and L. Lex, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 1263.

Az értekezés tárgykörébe tartozó eddig megjelent közlemények

1.

**L. I. Simándi, T. M. Barna, L. Korecz
and Antal Rockenbauer**

Catalytic Oxidation of 2-Aminophenol to Questiomycin A
by Dioxygen in the Presence of Cobaloxime Derivatives.

Free Radical Intermediates

Tetrahedron Letters, Vol. 34, No. 4, pp. 717-720, 1993

2.

**A. Jánossy, A. Rockenbauer, S. Pekker, G. Oszlányi,
G. Faigel and L. Korecz**

EPR in Gd -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ($0 \leq y \leq 1$): local method
to determine oxygen ordering

Physica C 171, 457-464 (1990)

3.

A. Rockenbauer, A. Jánossy, L. Korecz and S. Pekker

Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Gd-doped
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ Crystallites Aligned in Magnetic Field

Journal of Magnetic Resonance 97, 540-552 (1992)

4.

A. Rockenbauer, L. Korecz and A. Jánossy

ESR Evidence of the Charge Transfer Between
Copper Planes in YBaCuO

Molecular Physics Reports 5 (1994) 93

5.

A. Rockenbauer, L. Korecz and K. Hideg

Ring Pseudorotation in Pyrrolidine N-Oxyl Radicals:
an Analysis of ^{13}C -Hyperfine Structure of EPR spectra

J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 2149-2156, 1993

További közlemények

1.

A. Czuppon, L. Korecz and A. Kalló

Crystallinity of POM films cast from solution

I. Microscopic and scanning electron microscopic studies

Polymer Bulletin 17, 137-140 (1987)

2.

É. Csákvári, L. Korecz, M. Azori and F. Tüdôs

Physico-Chemical studies of polymeric carriers

6. Ultracentrifugal molecular weight determination of a polyacid

Polymer Bulletin 17, 557-562 (1987)

3.

L. Korecz, É. Csákvári and F. Tüdôs

Physical Chemistry of polyelectrolytes

1. Viscometry of a polyacid in salt-free aqueous solution

Polymer Bulletin 19, 493-500 (1988)

4.

G. Móger, L. Korecz and D. Gál

On the role of free radicals in the photochemical interactions

of free base and monocationic forms of haematoporphyrin with an unsaturated fatty acid

Tetrahedron Letters, Vol. 32, No. 38, pp. 5167-5170, 1991

5.

P. Fejes, I. Marno, I. Kiricsi, I. Halász I. Hannus,

A. Rockenbauer, Gy. Tasi, L. Korecz, Gy. Schöbel

Synthesis, characterization and catalytic activity of

V-ZSM-5 zeolites

Stud. Surf. Sci. Catal 69, 173-176 (1991)

6.

G. Móger, L. Korecz and D. Gál

Szabadgyökök szerepe neutrális és monokation formában lévő hematoporfirin (Hp) és telítetlen között végbemenő fotokémiai reakcióban.

Magyar Kémiai Folyóirat 98, 6, 207-210, (1992)

7.

**B. Gyurcsik, T. Gajda, L. Nagy , K. Burger, A. Rockenbauer
and L. Korecz**

Proton , copper(II) and nickel(II) complexes of some Amadori
rearragent product of D-glucose and amino acids

Inorganica Chimica Acta , 214 (1993) 57-66

8.

A. Rockenbauer, L. Korecz and A. Jánossy

ESR Evidence of the Charge Transfer Between
Copper Planes in YBaCuO

Molecular Physics Reports 5 (1994) 93