

# Die anisotrope Hyperfeinaufspaltung der Elektronenspinresonanz durch eine rotierende H<sub>3</sub>-Gruppe

H. REITBÖCK

Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh, Pa. 15235, USA \*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 279—281 [1969]; eingegangen am 4. November 1968)

The anisotropic splitting of the electron spin resonance, due to the interaction between an unpaired p-electron and a rotation H<sub>3</sub>-group is calculated. The results are compared with experimental data from the H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>—CH—COO<sup>-</sup>-Radical in irradiated glycine.

In zahlreichen Verbindungen, die CH<sub>3</sub>- oder NH<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, entstehen bei Bestrahlung freie Radikale mit einem unpaarigen p-Elektron, das in Hyperfeinkontakt mit den Protonen der H<sub>3</sub>-Gruppe steht<sup>1-4</sup>.

Dieser Hyperfeinkontakt setzt sich aus einem isotropen und einem anisotropen Anteil zusammen, wobei der isotrope Anteil entweder durch direkten Kontakt zwischen der Wellenfunktion des unpaarigen Elektrons und den Protonen der H<sub>3</sub>-Gruppe, oder, wenn die H<sub>3</sub>-Gruppe zwei Bindungen vom unpaarigen Elektron entfernt ist, durch Hyperkonjugation<sup>5, 6</sup> oder durch Fermi-Kontakt mit spinpolarisierten Bindungselektronen entsteht.

Der isotrope Anteil kann durch eine einfache Winkelbeziehung beschrieben werden<sup>6</sup> und ergibt sich für die H<sub>3</sub>-Gruppe durch Summation der Anteile der einzelnen Protonen.

Im folgenden wird die anisotrope Aufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem unpaarigen p-Elektron und den Protonen einer rotierenden H<sub>3</sub>-Gruppe untersucht; die theoretischen Ergebnisse werden anschließend mit experimentellen Messungen am H<sub>3</sub>N<sup>+</sup>—CH—COO<sup>-</sup>-Radikal in bestrahltem Glycin<sup>7, 8</sup> verglichen.

## 1. Anisotrope Wechselwirkung

Unter der Annahme, daß der anisotrope Anteil der Hyperfeinkopplung durch reine Elektronenspin-Kernspin-Dipolwechselwirkung zustande kommt,

kann die Wechselwirkung durch den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_d = \mathbf{m} \mathbf{T} (g_N \beta_N \mathbf{I}) \quad (1)$$

beschrieben werden.

In (1) bedeuten:

$$\mathbf{m} = -g_e |\beta_e| \mathbf{S} \varrho(x, y, z) \quad (2)$$

und

$$\mathbf{T} = \frac{1}{(r')^3} \left( \mathbf{U} - \frac{3 \mathbf{r}' \mathbf{r}'}{(r')^2} \right) \quad (3)$$

wobei die Dichtefunktion  $\varrho(x, y, z)$  die Verteilung der Spindichte im Radikal angibt;  $\mathbf{U}$  ist die Einheitsdyade und  $\mathbf{r}'$  ist der Radiusvektor vom Proton zum unpaarigen Elektron.

Für den Fall, daß das Proton in der Knotenebene des p-Elektrons liegt, wurden die Matrixelemente des Kopplungstensors  $T_{\lambda\mu} = (\Phi_\lambda^* | \mathbf{T} | \Phi_\mu)$  von MCCONNELL und STRATHDEE<sup>9</sup> berechnet.

Die Matrixelemente für eine allgemeine Lage des Protons (Koordinatensystem  $x' y' z'$ ) wurden von DERBYSHIRE<sup>6</sup> berechnet; von diesen Ergebnissen ausgehend wird im folgenden der Tensor für die Kopplung zwischen einem unpaarigen p-Elektron und den 3 Protonen einer rotierenden H<sub>3</sub>-Gruppe berechnet, wobei angenommen wird, daß die Rotationsachse der H<sub>3</sub>-Gruppe (Verbindungsline der Atome A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>) orthogonal zur Achse des p-Elektrons ist (Abb. 1).

Es sollen dabei zwei Fälle unterschieden werden:

1. Moleküle mit einer H<sub>3</sub>-Gruppe, deren Protonen

\* Dzt. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Santiago de Chile.

<sup>1</sup> B. H. J. BIELSKI and J. M. GEBICKI, Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, Academic Press, New York and London 1967.

<sup>2</sup> D. K. GESH u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **2**, 285 [1959].

<sup>3</sup> I. MIYAGAWA u. W. GORDY, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1036 [1961].

<sup>4</sup> J. R. MORTON u. A. HORSFIELD, J. chem. Phys. **35**, 1142 [1961].

<sup>5</sup> A. D. McLACHLAN, Mol. Phys. **1**, 233 [1958].

<sup>6</sup> W. DERBYSHIRE, Mol. Phys. **5**, 225 [1962].

<sup>7</sup> M. A. COLLINS u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **10**, 317 [1966].

<sup>8</sup> H. REITBÖCK, Biophysik **4**, 15 [1967].

<sup>9</sup> H. M. MCCONNELL u. J. STRATHDEE, Mol. Phys. **2**, 129 [1959].



gleichsinnig ausgerichtete magnetische Momente haben und 2. (statistisch dreimal so häufig) Moleküle mit ungleichsinnig ausgerichteten Kernspins der  $H_3$ -Gruppe.

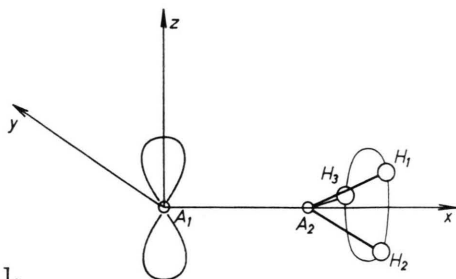


Abb. 1.

### 1.1. Kopplung zwischen einem p-Elektron und einer $H_3$ -Gruppe mit parallelen Spins

In diesem Fall ergeben sich die Matrixelemente des Kopplungstensors (siehe Anhang) zu:

$$\begin{aligned} T_{xx}^{\uparrow\uparrow} &= 3R, \\ T_{yy}^{\uparrow\uparrow} &= 3S, \\ T_{zz}^{\uparrow\uparrow} &= 3T, \\ T_{xy}^{\uparrow\uparrow} &= 3P \cdot \sin 3\beta, \\ T_{xz}^{\uparrow\uparrow} &= 3P \cdot \cos 3\beta, \\ T_{yz}^{\uparrow\uparrow} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

### 1.2. Kopplung zwischen einem p-Elektron und einer $H_3$ -Gruppe mit zwei parallelen und einem antiparallelen Spin

$$\begin{aligned} T_{xx}^{\uparrow\uparrow} &= R + L \cos 2\beta, \\ T_{yy}^{\uparrow\uparrow} &= S + M \cos 2\beta + Q \cos 4\beta, \\ T_{zz}^{\uparrow\uparrow} &= T + N \cos 2\beta - Q \cos 4\beta, \\ T_{xy}^{\uparrow\uparrow} &= U \sin \beta + P \sin 3\beta, \\ T_{xz}^{\uparrow\uparrow} &= V \cos \beta + P \cos 3\beta, \\ T_{yz}^{\uparrow\uparrow} &= W \sin 2\beta - Q \sin 4\beta. \end{aligned} \quad (5)$$

In den Gln. (4) und (5) bedeuten:

$$\begin{aligned} R &= 2A_{\perp} - b^2(4A_{\perp} - A_{\parallel} + 2C) - \frac{1}{2}b^4D, \\ S &= -A_{\perp} - B + \frac{1}{2}b^2(4A_{\perp} - A_{\parallel} + 2B) + \frac{1}{8}b^4D, \\ T &= -A_{\perp} + B + \frac{1}{2}b^2(4A_{\perp} - A_{\parallel} - 2B + 4C) \\ &\quad + \frac{3}{8}b^4D, \\ P &= \frac{1}{4}\sqrt{1-b^2} \cdot b^3D, \quad Q = \frac{1}{4}b^4D, \\ L &= b^2(-2A_{\parallel} + 2A_{\perp} - 2B + 4C + b^2D), \\ M &= b^2(A_{\parallel} + 2A_{\perp}), \\ N &= b^2(A_{\parallel} - 4A_{\perp} + 2B - 4C - b^2D), \\ U &= -2\sqrt{1-b^2} \cdot b \cdot (3A_{\perp} + B - \frac{3}{2}b^2D), \\ V &= -2\sqrt{1-b^2} \cdot b \cdot (3A_{\perp} + 2G + \frac{3}{2}b^2D), \\ W &= -b^2(3A_{\perp} - B + 2G + \frac{1}{2}b^2D), \end{aligned} \quad (6)$$

Die Spur des Kopplungstensors ist in beiden Fällen  $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$  ( $R + S + T = 0$ ,  $L + M + N = 0$ ).

## 2. Numerische Ergebnisse

Eine numerische Berechnung der Hauptwerte des Kopplungstensors für das  $H_3N^+ - CH - COO^-$ -Radikal in bestrahltem Glycin mit den Bindungsabständen  $\overline{CN} = 1,474 \text{ \AA}$ ,  $\overline{NH} = 0,870 \text{ \AA}$  und dem Winkel  $^{10} \widehat{CNH} = 111,8^\circ$  mit  $Z = 3,18$  und  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  ergab (Werte in MHz):

gerechnet:	gemessen (7):
$R = T_{xx} = +5,562$ ,	$T_{\alpha\alpha} = +5,6$ ,
$S = T_{yy} = -3,810$ ,	$T_{\beta\beta} = -3,1$ ,
$T = T_{zz} = -1,752$ ,	$T_{\gamma\gamma} = -2,6$ .

Für die Amplituden der winkelabhängigen Terme des Kopplungstensors ergibt die Rechnung (alle Werte in MHz):

$$\begin{aligned} P &= 0,036, & Q &= 0,333, \\ L &= 0,267, & M &= 2,778, & N &= -3,044, \\ U &= -8,655, & V &= -3,050, & W &= -12,081. \end{aligned}$$

Nach der Struktur des Radikals ist zu erwarten, daß einer der Hauptwerte des Kopplungstensors in Richtung der Verbindungslinie  $A_1 - A_2$  (Rotationsachse der  $NH_3$ -Gruppe und  $x$ -Achse des Koordinatensystems) liegt:  $T_{\alpha\alpha} = T_{xx}$ .

Die Übereinstimmung zwischen dem gerechneten Wert für  $T_{xx}$  und dem gemessenen Wert  $T_{\alpha\alpha}$  ist besser als man von dem vereinfachten Modell erwarten würde<sup>12</sup>.

Nach den experimentellen Messungen (7) ist der Kopplungstensor zylindersymmetrisch, so daß jede Richtung senkrecht auf  $\alpha$  eine Haupttrichtung ist. (Die gemessenen Werte für  $T_{\beta\beta}$  und  $T_{\gamma\gamma}$  müßten gleich groß sein; ihr Unterschied ist hier nur durch die Meßgenauigkeit bedingt.)

Die Rechnung ergibt jedoch, daß der Kopplungstensor nicht zylindersymmetrisch ist, was nach der Struktur des Radikals auch zu erwarten ist.

<sup>10</sup> Diese Werte gelten für das ungeschädigte Molekül (vgl. MARSH<sup>11</sup>); die Bindungsabstände und Winkel im Radikal scheinen jedoch nicht wesentlich abzuweichen.

<sup>11</sup> R. E. MARSH, Acta Cryst. II, 654 [1958].

<sup>12</sup> Für die Rechnung wurde angenommen, daß die Quantisierungsachse für die Aminoprotonen in Richtung des äußeren Magnetfeldes ist und daß ferner die Rotationsachse der  $H_3$ -Gruppe senkrecht auf die Achse des p-Elektrons steht, was im  $H_3N^+ - CH - COO^-$ -Radikal nur näherungsweise der Fall ist.

Man kann daher annehmen, daß die gerechneten Werte für  $T_{yy}$  und  $T_{zz}$  genauer als die gemessenen Werte  $T_{\beta\beta}$  und  $T_{\gamma\gamma}$  sind.

Das wichtigste Ergebnis der Gln. (4) und (5) ist jedoch folgendes: ESR-Messungen am  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$ -Radikal in bestrahltem Glycin (REITBÖCK<sup>8</sup>) hatten ergeben, daß die Temperaturabhängigkeit der Linien des ESR-Spektrums, die dem Fall 1.1 entsprechen, grundsätzlich verschieden ist vom Fall 1.2. Es wurde gezeigt<sup>8</sup>, daß die isotrope Aufspaltung für Moleküle mit drei parallel ausgerichteten Aminoprotone unabhängig vom Rotationswinkel und daher unabhängig von der Rotationsfrequenz und unabhängig von der Temperatur ist.

Wegen  $P \ll R, S, T$  gilt dies auch für die anisotrope Aufspaltung [Gln. (4)]; für drei gleichsinnig ausgerichtete Aminoprotone ist der Kopplungstensor praktisch unabhängig vom Winkel  $\beta$ .

Im Fall 1.2 ergibt sich jedoch sowohl für die isotrope als auch für die anisotrope Aufspaltung eine Abhängigkeit des Kopplungstensors von der jeweiligen Stellung der Aminoprotone; diese Linien zeigen daher eine Temperaturabhängigkeit und können in einem bestimmten Temperaturbereich durch das Auftreten von neuen Linien, die den Oberwellen der Rotationsfrequenz der  $\text{H}_3$ -Gruppe entsprechen, so stark in ihrer Intensität abnehmen, daß sie im Spektrum nicht mehr erkennbar sind<sup>8, 13</sup>.

### 3. Anhang

Die Matrixelemente des Kopplungstensors für eine allgemeine Lage des Protons sind nach DERBYSHIRE<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned} T_{x'x'} &= +2[A_{\perp} \cdot \cos^2 \Theta + A_{\parallel} \cdot \sin^2 \Theta], \\ T_{y'y'} &= -[(A_{\perp} + B) \cdot \cos^2 \Theta + A_{\parallel} \cdot \sin^2 \Theta], \\ T_{z'z'} &= -[(A_{\perp} - B) \cdot \cos^2 \Theta + A_{\parallel} \cdot \sin^2 \Theta], \\ T_{x'z'} &= C \cdot \sin 2\Theta, \quad T_{x'y'} = T_{y'z'} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\perp} &= \frac{1}{R^3} \left[ 1 - \frac{9}{a^2} + \left( a^3 + 4a^2 + 10a + 17 + \frac{18}{a} + \frac{9}{a^2} \right) \exp(-2a) \right], \\ B &= \frac{1}{R^3} \left[ \frac{9}{2a^2} - \left( a^3 + 3a^2 + 6a + 9 + \frac{9}{a} + \frac{9}{2a^2} \right) \exp(-2a) \right], \\ A_{\parallel} &= \frac{1}{R^3} \left[ 1 + \frac{18}{a^2} - \left( 2a^4 + 6a^3 + 14a^2 + 26a + 37 + \frac{36}{a} + \frac{18}{a^2} \right) \exp(-2a) \right], \\ C &= \frac{3}{2R^3} \left[ \frac{12}{a^2} - \left( \frac{4a^4}{3} + \frac{10}{3}a^3 + 8a^2 + 16a + 24 + \frac{24}{a} + \frac{12}{a^2} \right) \exp(-2a) \right]. \end{aligned}$$

In den obigen Gleichungen ist  $R$  der Abstand zwischen dem Proton und dem Atom, an dem das unpaarige Elektron lokalisiert ist,  $Z$  ist die effektive Ordnungszahl dieses Atoms (für Kohlenstoff ist  $Z=3,18$ ),  $a_0$  ist der Radius der ersten Bohrschen Bahn,  $K=Z/a_0$ , und  $a=K(R/2)$ . — Nach Transformation in das  $xyz$ -Koordinatensystem (mit der Achse der Bahn des unpaarigen p-Elektrons als  $z$ -Achse) erhält man für die Kopplung zwischen dem unpaarigen Elektron und einem Proton auf der  $x'$ -Achse folgenden Tensor:

$$\begin{aligned} T_{xx} &= 2A_{\perp} - b^2(3A_{\perp} + B) + b^2(2A_{\parallel} - 2A_{\perp} + 2B - 4C - b^2D) \cdot \cos^2 \beta, \\ T_{yy} &= -A_{\perp} - B + b^2(3A_{\perp} + B) - b^2(2A_{\perp} + A_{\parallel} - b^2D) \cdot \cos^2 \beta - b^4D \cos^4 \beta, \\ T_{zz} &= -A_{\perp} + B + b^2(4A_{\perp} - A_{\parallel} - 2B + 4C) \cdot \cos^2 \beta + b^4D \cos^4 \beta, \\ T_{xy} &= \sqrt{1-b^2} b \sin \beta (3A_{\perp} + B + b^2D \cos^2 \beta), \\ T_{xz} &= \sqrt{1-b^2} b \cos \beta (3A_{\perp} - B + 2C + b^2D \cos^2 \beta), \\ T_{yz} &= b^2 \cdot \sin \beta \cos \beta (3A_{\perp} - B + 2C + b^2D \cos^2 \beta), \end{aligned}$$

wobei  $D = -3A_{\perp} + 3A_{\parallel} + B - 4C$ ,  $b=r/R$ ,  $r$  der Abstand des Protons von der  $x$ -Achse (die gleichzeitig die Rotationsachse der  $\text{H}_3$ -Gruppe ist) und  $\beta$  der Drehwinkel ist (siehe Abb. 2).

Nach Summation über die drei Protonen (unter Berücksichtigung der Orientierung der Spins) ergeben sich die Gln. (4) und (5) im Text.

Diese Arbeit wurde im Kontrakt mit der Internationalen Atomenergiebehörde an der Universität von Chile durchgeführt.

Herrn Dr. I. SAAVEDRA (Universidad de Chile) danke ich für eine wertvolle Diskussion.

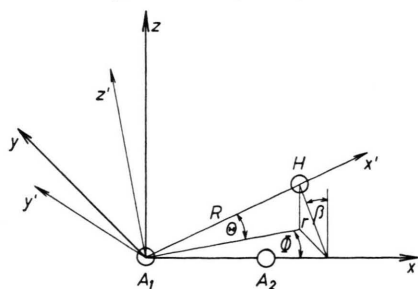


Abb. 2.

<sup>13</sup> H. REITBÖCK, Frequency Modulation Effects in the EPR Spectrum of the  $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{COO}^-$ -Radikal Due to the Rotation of the  $\text{NH}_3$ -Group (in Vorbereitung).