

NOTIZEN

Zur Deutung der unterschiedlichen Strahlen-Empfindlichkeit organischer Moleküle

R. Spehr und H. Schnabl

Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1729—1731 [1973]; eingegangen am 5. September 1973)*On the Radiation Sensitivity of Organic Molecules*

If an electron initially was localized at one carbon atom of a benzene molecule, its probability density will quickly dissipate over the whole ring. A rough model calculation using Wannier functions yields $T_{1/2} \geq 10^{-16}$ sec for the decay of the original distribution. A similar spreading will happen to a defect electron produced locally at the bond between two atoms. This effect of "healing" should be taken into consideration when the mechanism of radiation damage in organic molecules is discussed.

Will man mit verbesserten Elektronenmikroskopen^{1, 2} Molekülstrukturen auflösen, so dürften sich die Objekte während der Abbildung im Elektronenstrahl nicht merklich verändern³.

Die Erfahrung zeigt, daß organische Moleküle gegen ionisierende Strahlung verschieden empfindlich sind⁴. Diese Unterschiede lassen sich zum Teil zurückführen auf Unterschiede der Bindungs-Energien. Zum Beispiel zeigen Nukleotidbasen einen Zusammenhang zwischen der Widerstandsfähigkeit gegen Bestrahlung und der „Resonanz-Energie“, also der Erhöhung der Bindungs-Energie durch die Resonanz zwischen Bindungen im Molekül^{5, 6}. Dabei wird vermutet, daß die mit der Resonanz verbundene Delokalisierung der π -Elektronen nicht nur über die Erhöhung der Bindungs-Energie, sondern auch unmittelbar stabilisierend wirkt.

Einen Mechanismus für die stabilisierende Wirkung beweglicher Elektronen hat Scherzer⁷, ohne Beschränkung auf π -Elektronen, vorgeschlagen: Wird durch ionisierende Strahlung ein Bindungs-Elektron aus einem Molekül herausgeschlagen, so ist die betroffene Bindung dadurch zwar geschwächt, aber noch nicht endgültig zerstört. Sie kann erhalten bleiben, wenn das fehlende Elektron in Bruchteilen einer Schwingungsperiode der umgebenden Atome wieder ersetzt wird. Eine solche „Ausheilung“ ist vor allem dort zu erwarten, wo benachbarte Bindun-

gen in ihrer Energie übereinstimmen, so daß die bindenden Elektronenzustände durch Resonanz zu einem „Valenzband“ aufspalten. In einem solchen Band kann ein „Loch“ sich nach seiner Erzeugung schnell über mehrere Atome verteilen oder zu einem Elektronenspender, beispielsweise der Trägerfolie, abfließen.

Wie schnell dieser Transport geschieht, haben wir in Modellrechnungen abgeschätzt. Als Molekül-Modell dient dabei das Kohlenstoff-Gerüst des Benzols, also ein Ring aus sechs Atomen. Aus gleichen Elektronenzuständen der sechs Atome lassen sich für den Ring sechs verschiedene Bloch-Summen bilden. Diese sind angenäherte Eigenfunktionen der Energie und damit stationär. Allerdings sind sie über das ganze Molekül verteilt und zur Beschreibung von lokalen Störungen nicht geeignet. Erst durch Linearkombination der Bloch-Summen ergeben sich Wannier-Funktionen, deren Elektronendichte jeweils auf ein Atom konzentriert ist. Sie sind aber keine Eigenfunktionen der Energie und deshalb nicht stationär. Eine solche Wellenfunktion wird sich wegen der verschiedenen Eigenfrequenzen ihrer Bestandteile allmählich über den Ring verteilen. Das gleiche gilt für ein lokalisiertes Loch im vollen Band, also eine einzelne unbesetzte Wannier-Funktion vor dem Hintergrund aller übrigen, die mit Elektronen besetzt sind: Auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Defekt-Elektrons verteilt sich schnell auf alle Atome des Rings.

Die charakteristische Zeit für das Auseinanderlaufen einer Wannier-Funktion ist um so kürzer, je stärker sich die einzelnen Bloch-Summen in der Energie unterscheiden. Bei der Berechnung dieser

Tab. 1. Atom-Eigenfunktionen, Bloch-Energien und Halbwertszeiten für Wannier-Funktionen in vier Modellen. Energien und Radien in Hartree-Einheiten.

Modell	1	2	3	4
$\psi \sim$	e^{-r}	$r \cdot e^{-3,25 r/2}$	$z \cdot e^{-3,25 r/2}$	wie 3, aber mit Wentzel-Potential
$E_0 \cdot E_{\text{Atom}}$	-1,52	-1,49	-1,38	-1,50
$E_1 \cdot E_{\text{Atom}}$	-1,39	-1,38	-1,33	-1,44
$E_2 \cdot E_{\text{Atom}}$	-1,16	-1,19	-1,25	-1,33
$E_3 \cdot E_{\text{Atom}}$	-0,98	-1,13	-1,22	-1,27
$T_{1/2}$				
10^{-16} sec	1,1	1,5	3,6	2,4

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Schnabl, Institut für theoret. Physik der Techn. Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt.

Bloch-Energien⁸ berücksichtigen wir alle Wechselwirkungs- und Überlapp-Integrale innerhalb des Rings. Davon lassen sich bei Benutzung wasserstoffähnlicher Atom-Eigenfunktionen die Zwei-Zentren-Integrale geschlossen ausrechnen und die Drei-Zentren-Integrale im Anschluß daran abschätzen. Den Atomabstand nehmen wir in Anlehnung an den Benzolring in allen Modellen zu 1,4 Å an. In Tab. 1 sind Ergebnisse von vier Modellrechnungen zusammengefaßt, die sich in der Kernladungszahl und in der Wahl der atomaren Eigenfunktionen unterscheiden. Dabei sind Energien und Längen in Hartree-Einheiten, also in Vielfachen von $E_H = 27,2$ eV und $a_H = 0,53$ Å angegeben.

Geht man zur ersten Orientierung von Wasserstoff-1s-Funktionen aus, so ergeben sich die Bloch-Energien der Spalte 1. Angegeben ist die Absenkung gegenüber dem ursprünglichen Atomzustand. Der Index m bei E bedeutet, daß bei der zugehörigen Bloch-Funktion m Wellenlängen auf den Ring-Umfang passen. Wegen der sechszähligen Symmetrie des Rings ist $E_4 = E_2$ und $E_5 = E_1$; die beiden mittleren Energien jeder Spalte treten also doppelt auf.

Dem zweiten Modell liegen Kohlenstoff-2s-Elektronen zugrunde. Dabei setzen wir die effektive Ladung des durch die übrigen Elektronen abgeschirmten Kohlenstoff-Kerns nach Slater⁹ mit $Z_{\text{eff}} = 3,25$ an. Da die Wechselwirkung wesentlich durch den äußeren Bereich der Wellenfunktionen bestimmt wird, vereinfachen wir die 2s-Funktion, entsprechend ihrem asymptotischen Verhalten, zu $r \exp\{-Z_{\text{eff}} r/2 a_H\}$, mal einem Normierungsfaktor. Die daraus folgenden Bloch-Energien unterscheiden sich überraschend wenig von denen der ersten Spalte. Offenbar wird die Wirkung der höheren Kernladung durch den Unterschied zwischen K- und L-Schale fast ausgeglichen. Merkwürdiger wird das Band der Bloch-Energien für Kohlenstoff-2p π -Elektronen in Spalte 3. Hier ist die Überlappung der Funktionen benachbarter Atome geringer als in den vorhergehenden Modellen.

Die Ladung des abgeschirmten Kerns geht außer in die atomaren Wellenfunktionen noch über das Potential in die Energie ein. Die Wechselwirkungs-Integrale sind von der Form

$$V_{abc} = \int \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) \cdot V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_b) \cdot \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_c) d\tau.$$

Darin ist das atomare Potential $V(r) \sim Z'/r$ bei Mehrelektronen-Atomen mit $Z' < Z_{\text{eff}}$ anzusetzen, weil sich die Wechselwirkung mit Elektronen der Nachbar-Atome im Mittel weiter draußen abspielt als die Wechselwirkung des Kerns mit den eigenen Elektronen. Die bisher erörterten Ergebnisse wurden mit $Z' = 1$ gewonnen, was für den Wasserstoff berechtigt, für das zweite und dritte Modell aber

eine grobe Vereinfachung war. In einem vierten Modell berücksichtigen wir das Ansteigen der effektiven Kernladung Z' beim Eindringen in den Rumpf durch ein Wentzel-Potential⁷. Wir setzen für Kohlenstoff $Z' = 1 + 4,25 \cdot \exp\{-1,36 r/a_H\}$ und erhalten für 2p π -Elektronen wieder etwas stärker aufgespaltene Bloch-Energien als vorher; sie sind in der vierten Spalte der Tabelle angegeben.

Mit den Energien ist die Zeit-Abhängigkeit der einzelnen Bloch-Summen bekannt. Setzt man aus ihnen eine Wannier-Funktion zusammen, die zur Zeit $t = 0$ bei einem bestimmten Atom des Rings konzentriert war, so kann man ihr Auseinanderlaufen rechnerisch verfolgen. Für die Zeit, nach der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort des ursprünglichen Maximums auf die Hälfte abgenommen hat, erhalten wir in den einzelnen Modellen Werte von einigen 10^{-16} Sekunden. Sie sind in der letzten Zeile der Tabelle angegeben.

Diese Größenordnung erhält man auch aus folgender Abschätzung: Faßt man die sechs Bloch-Energien als Band auf, so ist die mittlere Gruppengeschwindigkeit der Elektronen darin

$$\overline{v_{gr}} = (1/\hbar) (\Delta E / \Delta k).$$

Zur Bandbreite $\Delta E = E_3 - E_0$ gehört das Wellenzahl-Intervall $\Delta k = k_3 - k_0 \approx 3/d$, wenn d der Atomabstand im Ring ist. Um mit dieser Gruppengeschwindigkeit von einem Atom zum nächsten zu laufen, braucht ein Elektron die Zeit $T_d \approx 3\hbar/\Delta E$. Für die in der Tabelle vorkommenden Bandbreiten von 0,54 bis herunter zu 0,16 E_H ergibt das Zeiten zwischen $1,3$ und $4,5 \cdot 10^{-16}$ Sekunden.

Die Zahlenwerte hängen offensichtlich vom Modell ab. Um sie genauer zu ermitteln, müßte man zum Beispiel für σ -Elektronen die hybridisierten q -Funktionen einsetzen. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß Biomoleküle außer Ringen auch Atom-Ketten enthalten und daß darin die Kohlenstoff-Atome mit Stickstoff- und gelegentlich noch anderen Atomen abwechseln. Das schwächt die Periodizität ab und verlängert die oben abgeschätzten Elektronen-Laufzeiten. Solche genaueren Rechnungen sind beabsichtigt.

Die kürzesten Schwingungsperioden organischer Moleküle liegen bei einigen 10^{-14} Sekunden¹⁰. Ein Aussetzen der Bindungskraft für ein Hundertstel dieser Zeit ist für die Mehrzahl der Bindungen sicher noch ungefährlich. Wenn der Defekt aber über einige Zehntel der Schwingungsperiode andauert, kann er zu bleibenden Schäden führen. Bei noch längeren Ausheilzeiten kommt das nachgelieferte Elektron wahrscheinlich schon zu spät, um die angeschlagene Bindung noch zu retten.

Unsere Modellrechnungen für die Elektronen-Laufzeiten lassen vermuten, daß die Ausheilzeiten in einfachen, regelmäßig aufgebauten Molekülen genügend kurz sind, daß sie aber bei komplizierten Molekülen leicht in den kritischen Bereich kommen können. Daraus kann man schließen, daß bei der Abschätzung der Strahlenempfindlichkeit orga-

nischer Moleküle neben der Bindungs-Energie auch der hier diskutierte Ausheil-Effekt in Betracht gezogen werden muß.

Herrn Professor Scherzer danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen, Herrn Professor Crewe und Mitarbeitern für die Übersendung eines Vorabdrucks ihrer experimentellen Ergebnisse.

¹ H. Rose, *Optik* **34**, 285 [1971].

² A. V. Crewe, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **74**, 1181 [1970].

³ O. Scherzer, *Optik* **33**, 501 [1971].

⁴ D. Schulte-Frohlinde, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **74**, 1196 [1970].

⁵ B. u. A. Pullman, *Quantum Biochemistry*. Interscience, New York 1963, p. 277 f.

⁶ M. Isaacson, D. Johnson, u. A. V. Crewe, *Radiat. Res.* **55**, 205 [1973].

⁷ O. Scherzer, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **74**, 1154 [1970].

⁸ F. Hund, *Theorie des Aufbaues der Materie*. B. G. Teubner, Stuttgart 1961, S. 131 f.

⁹ J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 [1930].

¹⁰ B. Wunderlich u. H. Baur, *Adv. Polymer. Sci.* **7**, 151 [1970].

Nuclear (¹⁴N, H) Spin Relaxation of 3,5-Dichloropyridine in Solution

M. Žaucer, J. Perko, F. Jagodic, and A. Ažman

Chemical Institute Boris Kidrič, University of Ljubljana, Ljubljana, Yugoslavia

(*Z. Naturforsch.* **28a**, 1731–1732 [1973]; received 18 January 1973)

¹⁴N and H spin-lattice relaxations have been measured. Various contributions to the protons spin-lattice relaxations are determined. The spin-rotation and the scalar relaxation, through quadrupole relaxation of N, contribute considerably.

Spin relaxation provides valuable information about the microscopic molecular motion in liquids. The mechanisms that contribute to the broadening of the proton signals in nitrogen containing heterocycles have been studied by Lehn et al.¹ The aim of the present note is to evaluate the contributions to the proton spin-lattice relaxation time T_1 of 3,5-dichloropyridine. The measured values for the α and γ protons and for ¹⁴N are given in Fig. 1 and 2. Completely deuterated dichloropyridine was not available and therefore hexachlorobutadiene was used as a solvent to separate the various contributions to T_1 . The influence of the quadrupole effect of ¹⁴N on the γ proton is negligible and $1/T_1$ of the γ proton is given by the relation:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\text{intra}}} \frac{\eta'}{\eta} + \frac{1}{T_{1\text{sr}}} \frac{\eta'}{\eta} + \frac{X}{T_{1\text{inter}}} \frac{\eta'}{\eta} \quad (1)$$

where X is the molar fraction of the investigated species and η' , η are the viscosities of the solution and the pure sample respectively. $1/T_{1\text{intra}}$, $1/T_{1\text{sr}}$, $1/T_{1\text{inter}}$ are the intramolecular (due to dipolar interactions within the molecule), spin-rotational,

and intermolecular contributions to the proton spin-lattice relaxation rate in the pure sample. $T_{1\text{intra}}$ was obtained by using the measured value T_2 of ¹⁴N. From the known quadrupole coupling constant² one can calculate the correlation time (τ_q) for reorientation of the field gradient at N. The correlation time for molecular reorientation (τ) was taken to be equal to τ_q and used to calculate $1/T_{1\text{intra}}$. By using various measured values $1/T_1$ at different molar fractions X and temperatures it is than possible [Eq. (1)] to evaluate the contributions $T_{1\text{inter}}$ and $T_{1\text{sr}}$ (depicted in Figure 1). Due to the accumulation of error in the calculations two lines are drawn for $T_{1\text{sr}}$ to show the upper and

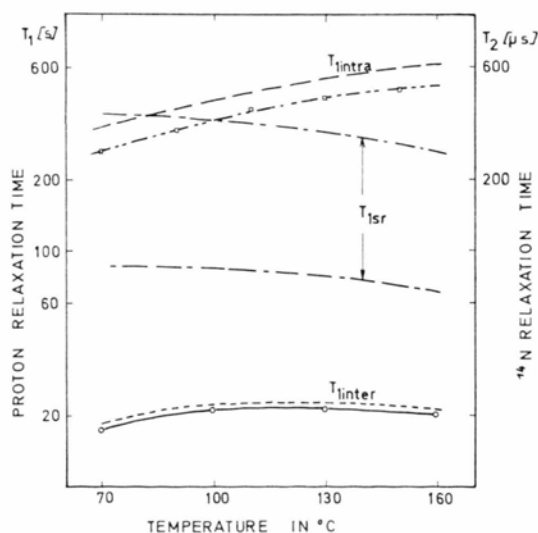


Fig. 1. Measured values T_1 (—) of the γ proton and T_2 (---) of ¹⁴N for pure 3,5-dichloropyridine. Calculated values of $T_{1\text{intra}}$, $T_{1\text{inter}}$ and $T_{1\text{sr}}$.

lower bound of it. The temperature variation of $T_{1\text{ intra}}$ or of $T_2(^{14}\text{N})$ gives the value $E = (2.0 \pm 0.3)$ kcal/mol for the activation energy. $1/T_1$ for the α proton can be written as

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\text{ intra}}} \frac{\eta'}{\eta} + \frac{1}{T_{1\text{ sr}}} \frac{\eta}{\eta'} + \frac{X}{T_{1\text{ inter}}} \frac{\eta'}{\eta} + \frac{1}{T_q} \frac{\eta}{\eta'} \quad (2)$$

where $1/T_q$ describes the influence of the quadrupole effect⁴ of ^{14}N on the α proton spin-lattice relaxation rate. The correlation time τ was taken to be the same as for the γ proton and various contributions were calculated from Eq. (2) (Figure 2). For the same reason as stated above, for the γ proton two lines are drawn for $T_{1\text{ sr}}$ and T_q . The accuracy of the above described procedure, due to the accumulation of errors, is not high, but one can infer that the spin-rotation and quadrupole effect contribute substantially to the spin-lattice relaxation time.

The measurements were done on a JEOL PS-100 instrument by the adiabatic rapid passage method (errors of T_1 within $\pm 10\%$) and on a Bruker pulse spectrometer. The viscosity was measured with an Oswald viscosimeter.

¹ J. P. Kintzinger and J. M. Lehn, *Mol. Phys.* **14**, 133 [1968].

² L. Guibe and E. A. C. Lucken, *Mol. Phys.* **14**, 79 [1968].

Acknowledgements

This work was supported by the Boris Kidrič Fund. The authors thank Dr. I. Zupančič for his kind permission to use the pulse spectrometer.

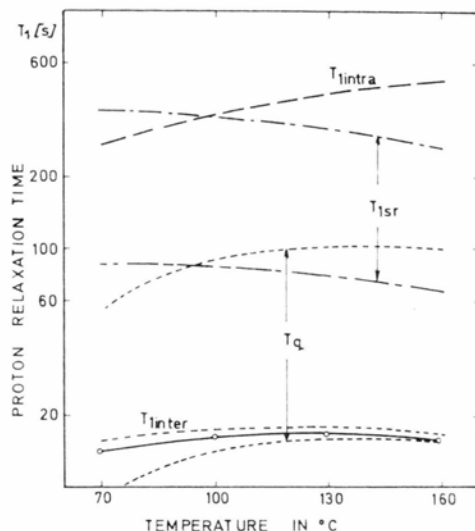


Fig. 2. Measured values T_1 (—) of the α proton for pure 3,5-dichloropyridine and calculated values of $T_{1\text{ intra}}$, $T_{1\text{ inter}}$ and T_q .

³ J. G. Powles and R. Figgins, *Mol. Phys.* **13**, 253 [1967].

⁴ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London 1970, p. 311–313.