

ЗНАКИ КОНСТАНТ ИЗОТРОПНОГО СТВ В СПЕКТРАХ ЭПР ДФПГ

The Signs of the Isotropic Hyperfine Interaction Constants in DPPH EPR Spectra

В. А. Губанов и А. К. Чирков

Институт химии, Уральский научный центр АН, Свердловск*

(Поступила в редакцию 13 мая 1972 г.)

The experimental EPR spectra for α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH) in viscous solutions have been obtained. The analysis of the hyperfine lines asymmetric broadening is carried out by the Freed and Fraenkel method. The signs of isotropic hyperfine constants for N_α and N_β atoms are found. The correlation times for molecular tumbling in the solution used are estimated.

Сверхтонкая структура изотропных спектров ЭПР гидразильных радикалов и их наиболее характерного представителя α , α -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ) хорошо известна [1—3]. В обычных условиях спектр ЭПР разбавленного раствора ДФПГ симметричен и содержит пять линий, обусловленных изотропным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами азота центрального фрагмента ДФПГ — N_α и N_β . Анализ подобных спектров позволяет с достаточно высокой точностью определить величины сверхтонких расщеплений для данных атомов, однако знаки расщеплений остаются неизвестными. Для определения знаков констант изотропного СТВ можно использовать эффекты асимметричного уширения отдельных линий спектров ЭПР радикала в вязких растворителях.

Спин-гамильтониан радикала в жидкости можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}(t) \quad (1)$$

где \hat{H}_0 не зависит от времени и определяет положение линий сверхтонкой структуры спектра, $\hat{H}(t)$ описывает зависящую от времени модуляцию магнитных взаимодействий при беспорядочных движениях радикала. Для радикала со спином

* Адрес: Institute of Chemistry, Ural Research Center, USSR Academy of Sciences, Sverdlovsk, USSR.

$S = \frac{1}{2}$ наиболее существенно анизотропное сверхтонкое и анизотропное зеемановское взаимодействия. В мало вязких жидкостях (при высоких температурах) движение радикала в высокой степени усредняет анизотропные взаимодействия, спектр ЭПР радикала симметричен, ширины отдельных сверхтонких линий одинаковы. В вязких же растворителях (при низких температурах) движения радикала существенно замедлены, усреднение анизотропных взаимодействий не является полным. Это приводит к заметным вариациям ширин линий в спектрах ЭПР радикала. Теория данного явления разработана в ряде элегантных работ Фрида и Френкеля [4, 5] и работах других авторов [6, 7].

В настоящей работе теория Фрида-Френкеля применена к анализу спектров ЭПР вязких растворов ДФПГ, что позволило определить знаки СТ расщеплений на N_α и N_β , а также время корреляции вращательного движения радикала τ_R .

С учётом секулярных и псевдосекулярных членов ширина не вырожденной линии спектра ЭПР, соответствующая собственным значениям m_i и m_j проекций ядер, дается выражением [4]:

$$T_2^{-1}(m_i, m_j) = X + \frac{8}{3} \sum_{i,j} m_i m_j j_{ij}^D + \frac{1}{3} H_0 \sum_i j_i^{DG} m_i + \sum_i j_{ii}^D [I_i(I_i+1) - m_i^2] \quad (2)$$

где I_i — спин ядра i , j_{ij}^D и j_{ii}^D — спектральные плотности функции корреляции для анизотропного диполь-дипольного взаимодействия, j_i^{DG} — для перекрестного члена анизотропного СТВ и анизотропного зеемановского взаимодействия. X — вклад в ширину линии за счёт механизмов уширения, не зависящих от m_i и m_j .

Для практического анализа ширин линий спектра равенство (2) удобно переписать в виде:

$$T_2^{-1}(\tilde{m}_i, \tilde{m}_j) = X + \sum_i B_i \tilde{m}_i + \sum_i C_i \eta(\tilde{m}_i) + \sum_{i,j} E_{ij} \tilde{m}_i \tilde{m}_j \quad (3)$$

где \tilde{m}_i и \tilde{m}_j — спектральные индексы, которые положительны в высокопольной половине спектра и связаны с квантовыми числами соотношением

$$\tilde{m}_i = \varepsilon_i m_i, \quad \varepsilon_i = -\frac{a_i}{|a_i|}$$

a_i — константа СТ расщепления на ядре i .

Для СТС от атомов азота N_α и N_β в гидразильных радикалах равенство (3) приводит к соотношению (здесь и далее обозначения работы [5]):

$$T_2^{-1}(\tilde{m}_{N_\alpha}, \tilde{m}_{N_\beta}) = X + B_{N_\alpha} \tilde{m}_{N_\alpha} + C_{N_\alpha} \tilde{m}_{N_\alpha}^2 + B_{N_\beta} \tilde{m}_{N_\beta} + C_{N_\beta} \tilde{m}_{N_\beta}^2 + E_{N_\alpha N_\beta} \tilde{m}_{N_\alpha} \tilde{m}_{N_\beta} \quad (4)$$

где

$$B_{N_i} = \frac{1}{3} H_0 \varepsilon_{N_i} j_{N_i}^{DG}, \quad C_{N_i} = \frac{5}{3} j_{N_i N_i}^D, \quad E = \frac{1}{3} \varepsilon_{N_\alpha} \varepsilon_{N_\beta} j_{N_\alpha N_\beta}^D$$

Спектральные плотности $j_{N_i}^{DG}$ и $j_{N_i N_j}^D$ выражаются через дипольные коэффициенты \tilde{D}_{N_i} и компоненты g -тензора:

$$j_{N_i}^{DG} = \frac{2\pi|\beta_e|}{10\sqrt{6}\hbar} \tau_R \{ \tilde{D}_{N_i}^{(0)} \tilde{g}^{(0)} + [\tilde{D}_{N_i}^{(+2)} + \tilde{D}_{N_i}^{(-2)}] \tilde{g}^{(2)} \} \quad (5)$$

$$j_{N_i N_j}^D = \frac{4\pi^2}{5} \tau_R \sum_{m=-2,0,2} \tilde{D}_{N_i}^{(m)} \tilde{D}_{N_j}^{(m)}. \quad (6)$$

Используя известные формулы Мак-Коннелла и Стради [8] (см. также [5]) нетрудно получить выражения для дипольных коэффициентов α и β атомов азота с учётом локального вклада и вклада спиновой плотности на втором атоме N^{14} (в мГц):

$$\tilde{D}_{N_\alpha}^{(0)} = 60,63 \varrho_{N_\alpha}^\pi - 0,973 \varrho_{N_\beta}^\pi \quad \tilde{D}_{N_\beta}^{(0)} = 46,67 \varrho_{N_\beta}^\pi - 1,03 \varrho_{N_\alpha}^\pi \quad (7)$$

$$\tilde{D}_{N_\alpha}^{(\pm 2)} = 1,62 \varrho_{N_\alpha}^\pi \quad \tilde{D}_{N_\beta}^{(\pm 2)} = 1,64 \varrho_{N_\beta}^\pi. \quad (8)$$

Здесь длина связи $N_\alpha - N_\beta$ принята равной $1,33 \text{ \AA}$ [9], слетеровские заряды атомов: $Z_{N_\alpha} = 4,25$, $Z_{N_\beta} = 3,90$. Нелокальные вклады от спиновых плотностей на других атомах весьма малы (малые спиновые плотности, большие расстояния от N_α и N_β).

Дальнейший расчёт требует знания спинового распределения и главных значений g -тензора молекулы ДФПГ. Спиновые плотности, рассчитанные неограни-

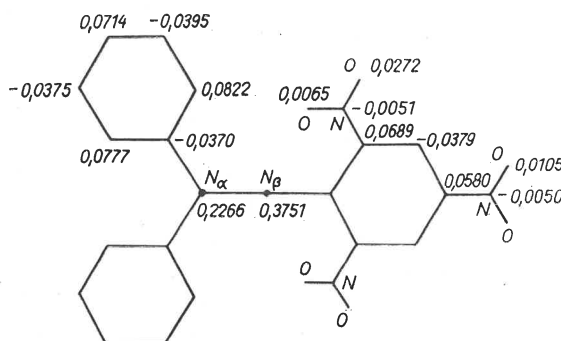


Рис. 1. Спиновые плотности в молекуле ДФПГ

ченным методом Хартри-Фока с аннигиляцией квартетной компоненты, приведены на рис. 1, детали расчёта подробно описаны в [10]. Параметры g -тензора радикала определены из анализа спектров ЭПР замороженных растворов ДФПГ с помощью метода наименьших квадратов [11] и составляют:

$$g_1 = g_2 = 2,0039, \quad g_3 = 2,00295.$$

Используя данные величины, можно вычислить коэффициенты в (4):

$$B_{N_\alpha} = -10,6 \varepsilon_{N_\alpha} \tau_R 10^{14} \text{ сек}^{-2}; \quad B_{N_\beta} = -13,7 \varepsilon_{N_\beta} \tau_R 10^{14} \text{ сек}^{-2};$$

$$C_{N_\alpha} = 14,3 \tau_R 10^{14} \text{ сек}^{-2}; \quad C_{N_\beta} = 23,5 \tau_R 10^{14} \text{ сек}^{-2}; \quad E_{N_\alpha N_\beta} = \varepsilon_{N_\alpha} \varepsilon_{N_\beta} \tau_R 98,5 10^{14} \text{ сек}^{-2}.$$

Видно, что все вклады в ширину линии имеют одинаковый порядок, наибольший вклад даёт перекрестный член. Заключение работы [12] о том, что основным источником уширения СТСДФПГ является анизотропные локальные вклады V_{N_i} , не корректно.

Трудности, возникающие при определении экспериментальных ширин линий спектров ЭПРДФПГ, вызваны наложением линий. Это не позволяет достаточно точно найти ширины всех компонент СТС, однако, для некоторых компонент такой

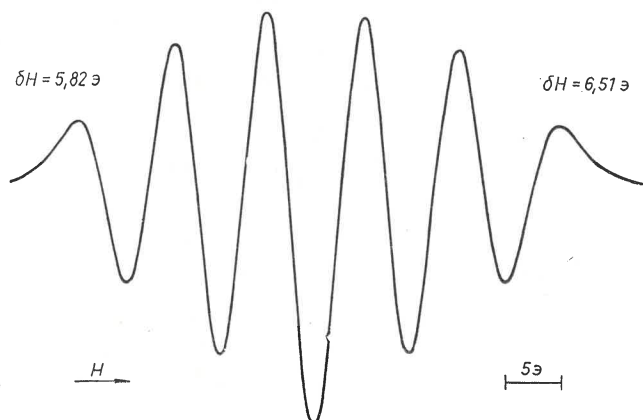


Рис. 2. Спектр ЭПР (вторая производная) раствораДФПГ в бензоле с 12% добавкой полистирола (вязкость — 80,2 стокса)

анализ провести удастся. Поскольку здесь анализируются довольно тонкие эффекты, удобнее использовать экспериментальные спектры, записанные в виде второй производной. На рис. 2 приведен спектр ЭПР вязкого раствора радикалаДФПГ в бензоле с 12% добавкой полистирола (вязкость раствора — 80,2 стокса). Видно, что внешние крылья линий ($\tilde{m}_{N_a} = +1, \tilde{m}_{N_b} = +1$) и $(-1, -1)$ не искажены и могут быть использованы для определения ширин линий данных компонент.

Как и остальные компоненты СТС, линии $(+1, +1)$ и $(-1, -1)$ описываются композицией функции Гаусса, представляющей функцию распределения спин-пакетов неразрешенной СТС от N^{14} нитрогрупп и протонов [13], и функции Лоренца, описывающей релаксационный механизм уширения неполностью усредненных анизотропных взаимодействий. Правило сложения ширин линий гауссовой (δH_G) и лоренцевой (δH_L) формы дано в [13]: $\delta H = \delta H_G + \alpha \delta H_L$, где $\alpha = (0,9 + +1,0)$. Для линий $(+1, +1)$ и $(-1, -1)$ ширины δH_G одинаковы, так как эффекты асимметричного уширения неразрешенных СТ линий от протонов и N^{14} нитрогрупп, как показывают сделанные оценки, весьма малы вследствие малых спиновых плотностей на этих атомах (см. рис. 1). Поэтому разность результирующих ширин линий $(+1, +1)$ и $(-1, -1)$ непосредственно даёт различие в ширинах δH_L за счёт рассмотренных выше механизмов релаксации. Для спектра ЭПР, приведенного на рис. 2: $\Delta \delta H_L = \delta H_L^{(+1,+1)} - \delta H_L^{(-1,-1)} = 0,79$ э, откуда: $\Delta T_2^{-1} = 1,91$ мгц. Экспериментальный же спектрДФПГ в бензоле с 8% добавкой полистирола

даёт $\Delta T_2^{-1} = 0,65$ мгц. Таким образом, компонента спектра в высоком поле существенно шире соответствующей СТ компоненты в низком поле.

Используя полученные выше величины коэффициентов в (4), для ширины линии (+1, +1) имеем:

$$T_2^{-1}(+1, +1) = X + \tau_R 10^{14} (-10,6\varepsilon_{N_\alpha} - 13,7\varepsilon_{N_\beta} + 27,8 + 98,5\varepsilon_{N_\alpha}\varepsilon_{N_\beta}) \quad (9)$$

для линии (-1, -1):

$$T_2^{-1}(-1, -1) = X + \tau_R 10^{14} (10,6\varepsilon_{N_\alpha} + 13,7\varepsilon_{N_\beta} + 27,8 + 98,5\varepsilon_{N_\alpha}\varepsilon_{N_\beta}). \quad (10)$$

Разность ширин высокопольной и низкопольной компонент:

$$\Delta T_2^{-1} = \tau_R 10^{14} (-21,2\varepsilon_{N_\alpha} - 27,4\varepsilon_{N_\beta}). \quad (11)$$

Квантово-химические расчёты [10] показывают, что спиновые плотности на N_α и N_β — одного и того же знака. Отсюда следует, что знаки a_{N_α} и a_{N_β} совпадают и $\varepsilon_{N_\alpha} = \varepsilon_{N_\beta} = \varepsilon_N$. Тогда из (11):

$$\Delta T_2^{-1} = -\tau_R 10^{14} \cdot 48,6\varepsilon_N. \quad (12)$$

Из экспериментального спектра ЭПР: $\Delta T_2^{-1} > 0$. Следовательно, $\varepsilon_N = -1$ и из равенства (4): $a_{N_\alpha} > 0$, $a_{N_\beta} > 0$.

Таким образом, знаки констант изотропного СТВ с атомами N_α и N_β в радикале ДФПГ положительны и совпадают со знаками спиновых плотностей на данных атомах. Константы спиновой поляризации для N_α и N_β , полученные в [10], положительны:

$$a_{N_\alpha} = 35,9 \varrho_{N_\alpha}^\pi \text{ э}$$

$$a_{N_\beta} = 24,6 \varrho_{N_\beta}^\pi \text{ э.}$$

Соотношение (12) и найденные экспериментально ΔT_2^{-1} позволяют определить времена корреляции вращательного движения радикала ДФПГ в использованных растворителях. Для раствора ДФПГ в бензоле с 12% добавкой полистирола: $\tau_R = 3,9 \times 10^{-9}$ сек, с 8% добавкой: $\tau_R 1,3 \times 10^{-10}$ сек. Аналогичные данные могут быть получены и для растворов других гидразильных радикалов в различных растворителях.

Авторы признательны Ю. М. Белякову за съёмку экспериментальных спектров ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. М. Chen, К. V. Sane, R. J. Walter, J. A. Weil, *J. Phys. Chem.*, **65**, 713 (1961).
- [2] Б. М. Рыжманов, Б. М. Козырев, Ю. В. Яблоков и др., *ДАН СССР*, **156**, 106 (1964); **171**, 1120 (1966).
- [3] В. И. Коряков, В. А. Губанов, А. К. Чирков, В. Н. Панкратов, Р. О. Матевосян, *Известия АН СССР, серия хим.* **11**, 2468 (1971).

- [4] J. H. Freed, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **39**, 326 (1963).
- [5] G. K. Fraenkel, *J. Phys. Chem.*, **71**, 139 (1967).
- [6] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1087 (1957); **33**, 1094 (1960).
- [7] A. D. McLachlan, *Proc. Roy. Soc.*, **A280**, 271 (1964).
- [8] H. M. McConnell, J. Strathdee, *Molecular Phys.*, **2**, 129 (1959).
- [9] D. E. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 23 (1966).
- [10] В. А. Губанов, В. И. Коряков, А. К. Чирков, Р. О. Матевосян, *ЖСХ*, **11**, 1006 (1970).
- [11] В. А. Губанов, В. И. Коряков, Ю. М. Беляков, А. К. Чирков, *ЖСХ*, (в печати).
- [12] A. Małosa, *Acta Phys. Polon.*, **A39**, 161 (1971).
- [13] Я. С. Лебедев, С. Н. Добряков, *ЖСХ*, **8**, 838 (1967).