ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIORGIO ORLANDI

Il fattore g nei radicali aromatici

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.5, p. 384–389.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_5_384_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica teorica. — *Il fattore g nei radicali aromatici*^(*). Nota di GIORGIO ORLANDI, presentata^(**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — g -factor in aromatic radicals follows the relation $g = g_0 + b + \lambda c$ where g_0 is the value for free electron, λ is the energy coefficient in the Hückel scheme, b and c are constants. Here is explained the origin of the b term by means of the Dirac equation.

INTRODUZIONE.

La posizione del centro dello spettro ESR di un radicale libero in soluzione è determinata dal valore medio del tensore $\tilde{g}$, g , che compare nell'Hamiltoniano di spin:

$$(1) \quad H = g\beta \bar{S} \cdot \bar{H} - \hbar \sum_i \gamma_i \bar{I}_i \cdot \bar{H} - \hbar \gamma_e \sum_j a_j \bar{I}_j \cdot \bar{S}$$

dove β è il magnetone di Bohr, $\bar{H}$ il campo magnetico esterno, $\gamma_e = -|\gamma_e|$ e γ_i i rapporti giromagnetici rispettivamente dell'elettrone e dell' i -esimo nucleo e a_j è la costante di accoppiamento iperfine dell'elettrone col j -esimo nucleo. $\bar{S}$ e $\bar{I}_i$ sono al solito gli operatori del momento angolare dell'elettrone e del nucleo i -esimo.

Il valore medio del tensore $\tilde{g}$, o fattore g , è dato da:

$$(2) \quad g = \frac{1}{3}(g_1 + g_2 + g_3)$$

dove g_1, g_2, g_3 sono i valori principali del tensore.

Nei radicali aromatici, a causa della soppressione quasi totale dei momenti angolari orbitali degli elettroni, i fattori g risultano molto vicini al valore g_0 dell'elettrone libero; precisamente:

$$(3) \quad g = g_0 (1 \pm 0.001)$$

con $g_0 = 2.002319$ [1].

Recentemente sono state effettuate sui radicali aromatici [2] [3] [4] misure sufficientemente accurate da permettere di stabilire che g obbedisce alla relazione:

$$(4) \quad g = g_0 + b + \lambda c$$

dove λ è il coefficiente dell'energia dell'orbitale molecolare monooccupato nello schema di Hückel. Un riassunto delle misure è riportato in Tabella I.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 19 novembre 1968.

TABELLA I.
Fattori g sperimentali di alcuni radicali aromatici.

RADICALE	FATTORE g			Coefficiente della Energia λ
	Blois <i>et al.</i>	Möbius	Segal <i>et al.</i>	
1 Naftalene — . . .	2,00266	2,002737	2,002752	— 0,618
2 Naftalene + . . .	2,00252	2,002526	—	+ 0,414
3 Antracene — . . .	2,00269	2,002694	2,002709	— 0,414
4 Antracene + . . .	2,00253	2,002557	2,002565	+ 0,295
5 Tetracene — . . .	2,00265	2,002671	2,002682	— 0,295
6 Tetracene + . . .	2,00258	2,002564	2,002598	+ 0,220
7 Pentacene — . . .	—	2,002663	2,002686	— 0,220
8 Fenantrene — . . .	2,00272	2,002736	—	— 0,605
9 Pirene — . . .	2,00269	2,002717	2,002719	— 0,445
10 Pirene + . . .	2,00253	2,002565	—	+ 0,347
11 Bifenile — . . .	—	2,002772	—	— 0,705
12 T P M . . .	—	2,00257	2,00260	0
13 Benzene — . . .	—	—	2,002850	— 1,000
14 Coronene — . . .	—	—	2,003067	— 0,539
15 Cicloottat. — . . .	—	—	2,002579	0,000
16 Perilene — . . .	2,00265	2,002689	2,002667	— 0,347
$b \cdot 10^5$	27,6	29,8	27,6	—

La dipendenza di g da λ è stata interpretata recentemente [5] tenendo conto dell'accoppiamento spin-orbita.

In questa Nota ci proponiamo di trovare l'origine del termine b che compare nell'eq. (4).

TEORIA.

Per calcolare l'energia corretta al II ordine ed in conseguenza il fattore g in un atomo, si usa l'Hamiltoniano [6]

$$(5) \quad H = H_0 + H'$$

in cui H_0 è l'Hamiltoniano per il sistema non perturbato e H' la perturbazione contenente l'interazione col campo magnetico nonché l'interazione spin-orbita:

$$(6) \quad H' = \xi \sum_i l_i \cdot \bar{S}_i + \beta \sum_i (l_i + 2 \bar{S}_i) \cdot \bar{H}$$

spesso posta nella forma:

$$(7) \quad H' = \xi \bar{L} \cdot \bar{S} + \beta (\bar{L} + 2 \bar{S}) \cdot \bar{H}$$

dove l'indice i si riferisce all'elettrone i -esimo, $\bar{L} = \sum_i l_i$, $\bar{S} = \sum_i \bar{S}_i$ e ξ è una opportuna costante.

Per le molecole, un Hamiltoniano analogo:

$$(8) \quad H = H_0 + \sum_{ik} \xi_{ik} l_{ik} \cdot \bar{S}_i + \beta \sum_{ik} (l_{ik} + 2 \bar{S}_i) \cdot \bar{H}$$

rende ragione della dipendenza di g da λ , però non spiega l'esistenza del termine b nell'eq. (4) ⁽¹⁾.

Un Hamiltoniano in forma più completa può essere cercato sviluppando l'equazione relativistica dell'elettrone dovuta a Dirac. Daremo solo le linee essenziali dello sviluppo poiché esso è già stato mostrato da altri [5].

L'equazione di Dirac per un solo elettrone, con qualche trasformazione e approssimazione, si può mettere nella forma:

$$(9) \quad H\Psi = W\Psi$$

con

$$(10) \quad H = -eA_0 + \frac{1}{2m} \bar{p}^2 + \frac{e}{mc} \bar{A} \cdot \bar{p} + \frac{e\hbar}{2mc} \bar{S} \cdot \bar{H} + \frac{e^2}{2mc} \bar{A}^2 + \\ + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \bar{S} \cdot \bar{E} \wedge \left(\bar{p} + \frac{e}{c} \bar{A} \right) - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \bar{E} \cdot \left(\bar{p} + \frac{e}{c} \bar{A} \right)$$

dove $\bar{p}$ è il momento lineare, $\bar{A}$ il potenziale vettore, A_0 il potenziale scalare, $\bar{S}$ l'operatore di spin, $\bar{H}$ il campo magnetico, $\bar{E}$ il campo elettrico. Si può trascurare l'ultimo termine della (10) che non ha alcuna importanza poiché non dipende dallo spin. Possiamo scrivere:

$$(11) \quad H = H_0 + H_1 + H_2$$

con

$$(12) \quad H_0 = \frac{1}{2m} \bar{p}^2 - e\bar{A}_0$$

$$(13) \quad H_1 = \frac{e}{mc} \bar{A} \cdot \bar{p} + \frac{e\hbar}{2mc} \bar{S} \cdot \bar{H} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \bar{S} \cdot \bar{E} \wedge \bar{p}$$

$$(14) \quad H_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \bar{A}^2 + \frac{e^2\hbar}{4m^2c^3} \bar{S} \cdot \bar{E} \wedge \bar{A}$$

(1) Inoltre, come è stato mostrato in ref. (5), g non è « gauge-invariant ».

H_0 è l'Hamiltoniano per il problema imperturbato, H_1 e H_2 sono i termini perturbativi al I e II ordine rispettivamente.

Se si pone $\bar{A} = \frac{1}{2} \bar{H} \wedge \bar{d}$ e $\bar{d} \wedge \bar{p} = \hbar l'$, H_1 e H_2 diventano:

$$(15) \quad H_1 = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \bar{S} \cdot \bar{E} \wedge \bar{p} + \beta (l' + 2\bar{S}) \cdot \bar{H}$$

$$(16) \quad H_2 = \frac{e^2}{8mc^2} (\bar{H} \wedge \bar{d})^2 + \frac{e^2\hbar}{8m^2c^3} (\bar{S} \wedge \bar{E}) \cdot (\bar{H} \wedge \bar{d}).$$

Nei sistemi atomici si usa per $\bar{E}$ l'approssimazione:

$$(17) \quad \bar{E} = \frac{2m^2c^2}{c\hbar^2} \xi(r) \bar{r}$$

in cui $\xi(r)$ è una funzione della distanza dal nucleo.

Nelle molecole $\bar{E}$ è considerato come la somma dei campi centrali dei singoli atomi:

$$(18) \quad \bar{E} = \frac{2m^2c^2}{c\hbar^2} \sum_k \xi_k(r_k) \bar{r}_k$$

dove $\bar{r}_k$ è il vettore posizione relativo al nucleo k e $\xi_k(r_k)$ è la funzione appropriata per il nucleo k . Tenendo conto che la molecola è un sistema polielettronico, i termini perturbativi al I e al II ordine diventano:

$$(19) \quad H_1 = \sum_{ik} \xi_k(r_{ik}) \bar{l}_{ik} \cdot \bar{S}_i + \beta \sum_i (l'_i + 2\bar{S}_i) \cdot \bar{H}$$

$$(20) \quad H_2 = \frac{e}{2\hbar c} \sum_{ik} \xi_k(r_{ik}) (\bar{S}_i \wedge \bar{r}_{ik}) \cdot (\bar{H} \wedge \bar{d}_i) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i (\bar{H} \wedge \bar{d}_i)^2$$

dove gli indici i e k si riferiscono agli elettroni ed ai nuclei rispettivamente; $\bar{r}_{ki}$ è la posizione dell' i -esimo elettrone relativo al k -esimo nucleo e $\bar{l}_{ki}$ è il momento angolare dell' i -esimo elettrone intorno al k -esimo nucleo.

L'Hamiltoniano ricavato dall'equazione relativistica contiene anche un termine al II ordine H_2 , che non compare nell'eq. (5); esso è il responsabile del termine b nell'eq. (4), che stiamo cercando.

Consideriamo un radicale aromatico in cui l'orbitale monooccupato Φ_m sia non degenero. Per mezzo della teoria delle perturbazioni possiamo ottenere l'energia corretta al II ordine, $E^{(2)}$. Per calcolare g dobbiamo però pigliare i termini al I ordine rispetto al campo magnetico e allo spin. Otteniamo per la componente g^{zz} :

$$(21) \quad g^{zz} = 2 + \frac{m}{\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_m | (\bar{d} \cdot \bar{r}_k - r_k^z d^z) \xi_k(r_k) | \Phi_m \rangle + \\ + 2 \sum_{n \neq m} \frac{\langle \Phi_m | l'^z | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \xi_k(r_k) l_k^z | \Phi_m \rangle}{E_m - E_n}$$

dove Φ_n è un altro orbitale molecolare occupato o non occupato ed E_m e E_n sono le energie rispettivamente di Φ_m e Φ_n . Poiché ogni termine atomico deve

essere indipendentemente « gauge-invariant », l'eq. (21) si può semplificare e si ottiene:

$$(22) \quad g^{zz} = 2 + \frac{m}{\hbar^2} \sum_k \langle \Phi_m | (x^2 + y^2) \xi_k(r_k) | \Phi_m \rangle + \\ + 2 \sum_{n \neq m} \frac{\langle \Phi_m | l_k^z | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \xi_k(r_k) l_k^z | \Phi_m \rangle}{E_m - E_n}$$

Simili relazioni valgono per g^{xx} e g^{yy} .

Il I termine nell'eq. (22) è il valore g_0 che compete all'elettrone libero; le misure sperimentali danno un valore un po' diverso, 2.002319.

L'ultimo termine dà origine al termine c nell'eq. (4). Il secondo termine, proveniente dall'interazione dello spin elettronico col campo magnetico esterno e con il campo elettrico dei nuclei, è invece responsabile del termine b .

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Per verificare l'interpretazione proposta si son fatti dei calcoli su alcuni radicali aromatici, espandendo Φ_m su orbitali atomici, utilizzando i migliori dati disponibili sulle densità di spin e pigliando $\zeta_c = 3.18$.

I risultati sono riportati in Tabella II.

TABELLA II.

b teorici per alcuni radicali.

RADICALE	$b \cdot 10^5$	RADICALE	$b \cdot 10^5$
Allile	8,82	Naftalene	17,64
Pentadienile	11,05	Antracene	20,90
Benzene	13,87	Naftacene	23,47
Cicloottat.	15,48		

Il termine b , calcolato col secondo pezzo dell'eq. (22), aumenta con il crescere del numero degli atomi di C presenti nella molecola, poiché l'eq. (22) è una somma sui contributi dei campi elettrici dei singoli atomi. La variazione in funzione del numero di C diventa sempre più piccola al crescere del numero degli atomi di C. Poiché la maggior parte dei radicali studiati ha un numero di C compreso tra i 14 ed i 20, possiamo assegnare a b un valore medio di circa $22 \cdot 10^{-5}$, che è in buon accordo con il risultato sperimentale, $28 \cdot 10^{-5}$, ottenuto anch'esso mediando sugli stessi radicali.

Anche il comportamento particolare previsto per le molecole « leggere » benzene e cicloottatetraene viene riscontrato sperimentalmente. In accordo con i calcoli, anche per via sperimentalmente si è trovato che il b del cicloottatetraene è circa il 70 % del b medio, che compare in eq. (4). Nel benzene si sovrappone l'effetto dell'accoppiamento vibronico che provoca un innalzamento del fattore g [7]: questo effetto, evidentissimo nel coronene, viene compensato dalla presenza di un b piccolo nel benzene.

L'autore desidera ringraziare il prof. G. Giacometti per le discussioni e i suggerimenti avuti nel corso del lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. T. W. KINSON e H. R. CRANE, « *Phys. Rev.* », *130*, 852 (1963).
- [2] M. S. BLOIS, H. W. BROWN e J. E. MALING, *Free Radicals in Biological Systems*, Academic Press, New York 1961.
- [3] B. G. SEGAL, M. KAPLAN e G. K. FRAENKEL, « *J. Chem. Phys.* », *43*, 4191 (1965).
- [4] K. MÖBIUS, *Proc. of XIVth Colloque Ampere*, 1966.
- [5] A. J. STONE, « *Proc. Roy. Soc.* », *A 271*, 424 (1963); « *Mol. Phys.* », *6*, 509 (1963).
- [6] M. H. L. PRYCE, « *Proc. Phys. Soc.* », *A 63*, 25 (1950).
- [7] H. MCCONNELL, « *J. Chem. Phys.* », *34*, 13 (1961).