Superhyperfeinstruktur im EPR-Spektrum von mit Kationenlücken assoziierten Mn^{++} -Ionen in KCl

A. WIRTHS und G. GEHRER

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1398 [1968]; eingegangen am 12. Juli 1968)

Das EPR-Spektrum von Mn^{++} -Ionen in einkristallinem KCl wurde von WATKINS¹ untersucht, der u. a. isolierte Mn^{++} -Ionen (Spektrum II) und Mn^{++} -Ionen, assoziiert mit einer Kationenlücke in nächster Nachbarschaft (Spektrum III₁) oder in übernächster Nachbarschaft (Spektrum III₂) fand. Infolge des hohen Elektronenspins $S=5/2$, des Kernspins $I=5/2$ und der verschiedenen Orientierung der Lücken relativ zu den Mn^{++} -Ionen ist das Gesamtspektrum sehr linienreich¹.

Durch Wechselwirkung der Mangan-3d-Elektronen mit den Kernspins der Nachbarionen werden die Energieniveaus der Mn^{++} -Ionen weiter aufgespalten. Die dadurch verursachte „Superhyperfeinstruktur“ konnte für isolierte Mn^{++} -Ionen von SANTUCCI und STEFANINI² aufgelöst werden.

Wir haben bei Zimmertemperatur im Mn^{++} -Gesamtspektrum eine ähnliche Superhyperfeinstruktur bei den Zentren III₂ gefunden, wenn das statische Magnetfeld H_0 senkrecht zur Zentrenachse steht, wie in Abb. 1 skiz-

Abb. 1. Zentrum III₂ mit H_0 senkrecht zur Verbindungslinie Mn^{++} -Ion – Kationenlücke.

ziert. Die Messung erfolgte mit einem 12''-Magneten und einem Varian-Spektrometer V-4502 im X-Band bei einer Modulation von 100 kHz. Aus dem Gesamtspektrum wurde als Beispiel die relativ gut aufgelöste Linie $M=3/2 \longleftrightarrow M=1/2$, $m=-5/2$ des Spektrums III₂ ausgewählt. In Abb. 2 ist die Superhyperfeinstruktur der Linie zu sehen.

Zur Beschreibung dieser Aufspaltung ist dem Hamilton-Operator ein Term

$$H = \sum_n \mathbf{I}_n (a_n + \mathbf{A}_n) \mathbf{S}$$

zuzufügen, wobei a_n die isotrope (Super-)Hyperfeinstrukturkonstante und $\mathbf{A}_n$ der (spurlose) Tensor der anisotropen (Super-)Hyperfeinstruktur ist und die Summe über alle Nachbarkerne erstreckt werden muß.

¹ G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].

² S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. **52 B**, 552 [1967].

Beschränkt man sich auf eine untereinander gleiche isotrope Wechselwirkung mit den sechs Nachbarchlorionen ($I=3/2$), so führt deren Gesamtspin von $6 \times 3/2 = 9$ zu $2 I_{\text{ges}} + 1 = 19$ Linien, die in Abb. 2 teil-

Abb. 2. Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum mit der Linie $M=3/2 \longleftrightarrow M=1/2$, $m=-5/2$ des Zentrums III₂, wobei H_0 senkrecht zur Zentrenachse steht.

weise aufgelöst sind. Diese Näherung ergibt größenordnungsmäßig für die isotrope Hyperfeinstrukturkonstante der Chlorionen der I. Schale $a_{Cl} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Die Superhyperfeinstruktur der Zentren III₂ ist im Vergleich zu den Messungen von SANTUCCI und STEFANINI² an isolierten Mn^{++} -Ionen wesentlich weniger stark ausgeprägt, obwohl a_{Cl} in beiden Fällen größenordnungsmäßig übereinstimmt. Dies kann erklärt werden durch die Gitterverzerrung in der Umgebung des Mn^{++} -Ions und durch die Deformation seiner 3d-Ladungswolke als Folge der Kationenlücke. Hierdurch werden die Hyperfeinstrukturgrößen a und A der Nachbarchlorionen untereinander verschieden. Aus diesem Grund wird zufälligerweise auch keine Superhyperfeinstruktur bei den Zentren III₂ beobachtet, wenn H_0 parallel zur Zentrenachse liegt. Bei den Zentren III₁ führt die den Mn^{++} -Ionen viel nähere Kationenlücke zu noch größeren Gitterverzerrungen und macht damit eine aufgelöste Superhyperfeinstruktur noch unwahrscheinlicher. Endor-Messungen sollten hier größere Klarheit bringen.

Herrn Prof. E. LÜSCHER möchten wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. G. DICK für Diskussionen danken.

ESR Spectra of Some Fluorinated Semiquinones

P. H. H. FISCHER and H. ZIMMERMANN

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg,
Germany(Z. Naturforsch. **23 a**, 1399–1400 [1968]; received 13 July 1968)

During the course of our investigations of hyperfine interaction in fluorine-containing anion radicals, we have observed the ESR spectra of the anions of 2,3-difluoro-1,4-naphthoquinone (I)¹, 2,5-difluoro-1,4-benzoquinone (II)² and of a decomposition product of the latter which may be the anion of 2-fluoro-1,4-benzoquinone (III). The radicals were generated by polarographically reducing a 10^{-3} M solution of I and II in a mixture of 85% dimethoxyethane and 15% acetonitrile, using tetra-*n*-propylammonium-perchlorate (10^{-1} M) as supporting electrolyte. Reduction at the first half-wave potential of I and II, -0.40 V and -0.32 V vs. SCE, gave the spectra in Fig. 1 a and 1 b, respectively, while at higher potentials the spectrum of Fig. 1 c appeared from a solution of II. ESR spectra were recorded with a Varian V-4500 spectrometer using 100 kHz field modulation.

The spectra consist of 21, 9, and 16 lines, respectively, and are unambiguously interpretable in terms of the following coupling constants:

- I: $a_F = 5.31$, $a_{H_x} = 0.74$, and $a_{H_y} = 0.37$ gauss
 II: $a_F = 5.24$ and $a_H = 1.42$ gauss
 III: $a_F = 5.09$, $a_{H_x} = 1.60$, $a_{H_y} = 1.35$,
 and $a_{H_z} = 0.66$ gauss.

The spectrum of the non-fluorinated parent compound of I can be interpreted with three coupling constants $a_{H_x} = 3.31$, $a_{H_y} = 0.30$, and $a_{H_z} = 0.63$ gauss. The latter two are very similar to a_{H_x} and a_{H_y} of I, so that the 3.31 gauss coupling is assigned to the position 2 and 3 protons, and results in a somewhat low, but still reasonable value of $a_F/a_H = 1.61$. On the basis of experimental data, a_{H_x} and a_{H_y} in I remain unassigned. For compound II the assignments are unambiguous if the reasonable supposition that $a_F/a_H > 1$ is made. Under identical conditions the proton splitting in 1,4-benzoquinone is 2.37 gauss, yielding $a_F/a_H = 2.21$.

Upon reduction at higher potentials, a solution of compound II exhibited the well resolved 16 line spectrum of Fig. 1 c, all lines being of equal intensity. It is explicable in terms of the four spin $I = 1/2$ couplings already cited. The similarity of the largest splitting to the fluorine splitting of I and II indicate a fluorine splitting in III also. Three further non-equivalent spin $I = 1/2$ nuclei are consistent with the idea that III may be the anion of 2-fluoro-1,4-benzoquinone, formed through loss of one fluorine atom. The loss of fluorine during electro-reduction of highly fluorinated species has been previously observed^{3,4}.

Figs. 1 a, b, and c. ESR spectra of anions of 2,3-difluoro-1,4-naphthoquinone, 2,5-difluoro-1,4-benzoquinone, and unknown species.

As an aid in assignment of coupling constants and as part of an extensive program to determine fluorine spin polarisation parameters, we have performed calculations according to Hückel's LCAO method for I, II, and the suspected III. Introduction of an approximation to configuration interaction has been accomplished via McLachlan's method. Table 1 presents the Hückel, McLachlan, and experimental spin densities.

¹ Gift of Prof. Dr. K. WÄLLENFELS, Freiburg.

² Prepared according to G. C. FINGER, F. H. REED, D. M. BURNES, D. M. FORT, and R. R. BLOUGH, J. Am. Chem. Soc. **73**, 145 [1951].

³ P. H. H. FISCHER, unpublished results.

⁴ J. K. BROWN and W. G. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. **64**, 298 [1968].

Molecule	Posit.	HÜCKEL ^a	McLACHLAN ^b	Experimental ^c
1	0.13127	0.13837	
	2	0.11489	0.11869	
	5	0.02905	0.01527	0.0156
	6	0.03996	0.03688	0.0312
	9	0.05063	0.05463	
	11	0.12383	0.13004	
	13	0.01036	0.00611
1	0.12921	0.12849	
	2	0.13387	0.15839	
	3	0.08081	0.05512	0.0599
	7	0.14268	0.14839	
	9	0.01344	0.00960
1	0.13370	0.13089	
	2	0.11726	0.13346	
	3	0.08027	0.06059	0.0570 ^d
	4	0.11880	0.11624	
	5	0.13683	0.13809	0.0279 ^d
	6	0.11683	0.10922	0.0675 ^d
	7	0.15336	0.16289	
	8	0.13661	0.14047	
	9	0.01209	0.00823	

Table 1. Calculated and experimental spin densities. ^a The Coulomb and exchange integrals are written as $\alpha_r = \alpha_c + h_r \beta_{cc}$ and $\beta_{rs} = k_{rs} \beta_{cc}$, respectively, and $h_0 = 1.5$, $k_{cO} = 1.6$, $h_c(\text{co}) = -0.15$, $h_F = 2.25$, and $k_{cF} = 0.72$ were employed. ^b $\lambda = 1.2$. ^c $|Q_{CH}| = 23.7$ gauss is assumed. ^d Assignments uncertain.

On the basis of the MO calculations for I, we assign the 0.74 gauss splitting to the position 6 and 7 protons, the 0.37 gauss coupling to the 5 and 8 protons. Excellent agreement is then found between experimental and calculated spin densities. For II the experimental and calculated spin densities at carbons 3 and 6 are also in excellent agreement.

Although the spectrum in Fig. 1c is consistent with the idea that it arises from a species containing four non-equivalent spin $I = 1/2$ nuclei, such as 2-fluoro-1,4-benzosemiquinone (III), the LCAO calculation on this (III) system does not support this idea. In fact, a rather poor agreement between experimental and calculated spin densities is found, at least for two spin densities as in Table 1. The identity of III remains unknown.

We thank Prof. Dr. K. WALLENFELS for the gift of 2,3-difluoro-1,4-naphthoquinone and Prof. Dr. K. H. HAUSSE for his continued interest in this work.