

SZIMMETRIA ELV AZ ELEKTRONSPIN-REZONANCIA SPEKTROSKÓPIÁBAN

Doktori értekezés

Írta:

Rockenbauer Antal

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete,

Budapest, 1986.

## TARTALOMJEGYZÉK

	oldal
1. Bevezetés	1
2. A spin-Hamilton-operátor sajátérték problémájának perturbációs megoldása projektor vektorok alkalmazásával	4
3. A spin-Hamilton-operátor többértékűsége és a kvantummechanikai bizonytalansági elv	12
4. Egy különleges tulajdonságú anyag: kristályrácsban szabad és gátolt forgást végző hisztidin molekulák	30
5. ESR-spektroszkópia alkalmazása töltőanyagok orientációjának meghatározására polimer kompozitokban	44
6. Fotokémiailag generált peroxid gyökök oszcilláló koncentrációjának detektálása ESR-technikával	61
7. Összefoglalás	71
Irodalomjegyzék	75
Az értekezésben feldolgozott közlemények	83
Függelék	
A1	85
A2	87
A3	101
A4	122
A5	124
A6	140
A7	146
A8	156

## 1. BEVEZETÉS

Az elektronspin-rezonancia (ESR) spektroszkópia széles körben alkalmazható paramágneses anyagok (szabad gyökök, átmenetifém- és ritkaföldfém-vegyületek) szerkezetének, molekuláris mozgásainak és átalakulási folyamatainak tanulmányozására. Kutatási tevékenységem során - köztük különböző hazai és nemzetközi együttműködésekben - az ESR-spektroszkópiának ezt a lehetőségét kémiai, fizikai és orvosi-fizikai tudományterületen egyaránt alkalmaztam. Eredményeimről a kandidátusi értekezés megírása óta 78 tudományos közleményben számoltam be. A publikációk témaköre magában foglalja szabad gyökök szerkezetének, mozgásainak és kinetikai tulajdonságainak vizsgálatát; katalitikus hatású, illetve biológiai jelentőségű átmenetifém-vegyületek koordinációjára és kémiai kötésére vonatkozó felismeréseket; számítógépes eljárások kidolgozását folyadék- és szilárd-fázisban detektálható spektrumok feldolgozására; polimerek fizikai-kémiai tulajdonságait vizsgáló spinpróba és spinjelzéses módszerrel elért eredményeket; valamint kóros szövetminták paramágneses centrumainak tanulmányozását. A felsoroltak közül néhány, számszerint nyolc publikáció legfontosabb megállapításait használom fel értekezésemben. A kiválasztásnál mint legfontosabb szempont az vezetett, hogy az ESR-spektroszkópia szokásos alkalmazásait meghaladó, a spektroszkópia felhasználási lehetőségeit kiszélesítő, illetve annak elméleti alapjait tisztázó eredményeket ismertessek. Az értekezés témakörei közötti kapcsolatot a szimmetria elv hozza létre: térbeli szimmetri-

ák elméleti és kísérleti kérdéseivel foglalkozom négy fejezetben és az időbeli szimmetria egy sajátos megjelenését írom le az utolsóban.

Az értekezés két fejezetében tárgyalok elméleti kérdéseket. Az *Abragam és Pryce* [1] által a spektrumok tömör leírására bevezetett spin-Hamilton formalizmus rendkívül gyümölcsözőnek bizonyult, mert ez a spektrum leírásán kívül lehetővé tette a spektrális adatok és a paramágneses molekula sok-elektronos és sok-magvú rendszerének mágneses térrel való kölcsönhatásai közötti összefüggések tárgyalását is. A módszerből szerezhető információk meghatározását azonban korlátozta, hogy kis-szimmetriájú rendszerekben nem volt ismeretes a spin-Hamilton-operátor sajátértékegyenletének kielégítő, a számítógépes szimulációhoz elegendő pontosságú megoldása. Ezért új módszert dolgoztunk ki a probléma perturbációs megoldására és elsőként adtunk meg másodrendű közelítéseket összetett és szimmetria megszorításokat nem tartalmazó rendszerekre. Azóta a világ számos laboratóriumában használták fel számítógépes programokban az általunk közölt megoldást és ezzel a spektrumok nagypontosságú szimulációját érték el.

Kis-szimmetriájú rendszerekben felvetődött a spin-Hamilton formalizmus többértékűségének kérdése, nevezetesen az, hogy meghatározható-e kísérletileg a formalizmusban szereplő valamennyi paraméter. A kérdéssel kapcsolatban egymásnak ellentmondó megállapítások jelentek meg az irodalomban. Az invariancia-tulajdonságok tisztázása érdekében új transzformációs formalizmust vezettünk be és megállapítottuk, hogy mely paraméterek tekinthetők valódi fizikai mennyiségnek szilárd és folyadékfázisban, továbbá kapcsolatba hoztuk a spin-Hamilton-operátor

többértékűségét a kvantummechanikai bizonytalansági elvvel.

A negyedik fejezetben egy különleges tulajdonságú anyagról számolok be, melyben nagyméretű aminosav molekulák szabadon foroghatnak a kristályrácsban. A folyadék és szilárd halmazállapotra jellemző spektrumok fázisátalakulásszerű változásaiból és az átmenet hiszteréziséből lehet következtetni a *Jahn-Teller* effektus által indukált molekuláris mozgásokra. A következő fejezetben ipari megbízásos kutatás "melléktermékeként" született eredményekről számolok be: az ESR-spektrum orientációfüggéséből kiderült, hogy a mechanikai deformációk orientálják a polimer kompozitok töltőanyagát is. Mivel töltőanyagok rendezettségének mérésére spektroszkópiai eljárás nem volt ismeretes, ezért számítógépes módszert dolgoztunk ki a rendezettség kvantitatív meghatározására. Az utolsó fejezetben az ESR-spektroszkópia új kinetikai alkalmazására mutatok be példát: elsőként figyeltünk meg oszcilláló szabad gyök koncentrációt fotokémiai rendszerben.

Az irodalmi előzményeket fejezetenként külön tárgyalom, abban a mélységben, ami az eredmények újszerűségének demonstrálásához szükséges. Korábbi munkáim esetén kitérek az irodalmi reflexiókra is. A mondanivaló kifejtésénél a fő ugrópontok kifejtésére törekszem, míg a részleteket illetően a Függelékben mellékelt közleményekre utalok.

## 2. A SPIN-HAMILTON-OPERÁTOR SAJÁTÉRTÉK PROBLÉMÁJÁNAK PERTURBÁCIÓS MEGOLDÁSA PROJEKTOR VEKTOROK ALKALMAZÁSÁVAL

### 2.1.

Paramágneses anyagot külső mágneses térbe helyezve a rendszer degenerált, vagy közel degenerált alapállapota felhasad, és a felhasadt nívók között mikrohullámú mágneses sugárzással átmeneteket hozhatunk létre. Közel degenerált állapoton azt értjük, ha mágneses tér nélkül a nívók felhasadása összemérhető a mágneses kölcsönhatások nagyságrendjével ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ). A mágneses kölcsönhatások tömör leírására a spin-Hamilton formalizmus egyetlen effektív részecskével helyettesíti a sok elektront tartalmazó paramágneses molekulát, ahol a részecske effektív spinjét a degeneráció foka határozza meg:

$$2S + 1 = \text{degeneráció foka} . \quad (2-1)$$

Az így definiált  $\vec{S}$  spin-operátor felhasználásával írhatjuk fel a spin-Hamilton-operátort, melynek sajátérték egyenletét megoldva kapjuk az ESR-spektrum leírásához szükséges energia értékeket és átmeneti valószínűségeket:

$$\mathbb{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{P} \cdot \vec{I} , \quad (2-2)$$

ahol az egyes tagok a részecskének a  $\vec{B}$  mágneses térrel való Zeeman-kölcsönhatását, a mágneses tér nélküli alapállapot felhasadását jellemző zérustér-effektust, az I spinű maggal való hiperfinom-kölcsönhatást és ennek a mágneses tér nélküli kvadrupolus-kölcsönhatását írják le. Általános esetben a  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixokat kilenc, a  $\hat{D}$  és  $\hat{P}$  mátrixokat

öt különböző valós mátrixelem adja meg (az utóbbi kettő nulla diagonális összegű szimmetrikus mátrix, azaz tenzor), és  $\mu_B$  jelöli a Bohr-magnetont. Ha a Zeeman-kölcsönhatás nagy a többihez képest, akkor a sajátérték egyenlet megoldható perturbációszámítással. Az elsőrendű kifejezéseket *Bleaney* [2] adta meg, ami azonban a spektrumok pontosabb számítógépes szimulációjához nem elegendő. Dolgozatunk megjelenéséig [A1,A2] többen közöltek másodrendű kifejezéseket [3-10], de valamennyi esetben különböző megszorításokat tettek a kölcsönhatási mátrixok szimmetriájára. A megoldás során Euler-mátrixokkal leírt koordináta-transzformációkat alkalmaztak, ami a számításokat nehézkessé, a formulákat hosszadalmasakká tette. A következőkben bemutatom, azt az általunk kifejlesztett módszert, ahol az Euler-mátrixok helyett projektor vektorokat alkalmazunk és nem teszünk megszorításokat a rendszer szimmetriájára vonatkozólag.

## 2.2.

A (2-2) spin-Hamilton-operátor sajátérték probléma megoldásánál először a többi taghoz képest nagy Zeeman-kölcsönhatással foglalkozunk:

$$\mathcal{H}_0 = \mu_B \vec{s} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b} B_0 \quad (2-3)$$

ahol  $B_0$  a statikus tér abszolútértéke és  $\vec{b}$  a tér irányú egységvektor. A diagonalizációt úgy végezzük el, hogy a laboratóriumi  $x, y, z$  koordinátarendszerről áttérünk az  $x_1, y_1, z_1$  koordinátarendszerre,

ahol  $z_1$  párhuzamos a  $\hat{g} \cdot \vec{b}$  iránnyal és így (2-3)-ban  $\vec{S}$ -nek csak az  $S_{z_1}$  komponense szerepel. A koordinátatranszformáció az  $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$  valós ortogonális Euler-mátrixszal írható le [11]. Mivel az új rendszernek csak a  $z_1$  iránya (kvantálási tengely) rögzített, így az Euler-transzformáció sem teljesen meghatározott (csak két Euler-szög ismert). Ezen a felismerésen alapul az általunk bevezetett eljárás, ahol a mátrix három sorát, mint három ortogonális egységvektort tekintjük, ami tetszőleges  $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$  vektorból skaláris szorzatok képzésével meghatározza az  $x_1, y_1, z_1$  irányú komponenseket:

$$(\vec{R}_i \cdot \vec{v}) = v_i^{(1)}, \quad (2-4)$$

ahol  $i = 1, 2, 3$  rendre az  $x, y, z$  komponenseknek felel meg. Az  $\vec{R}_i$  projektor vektorok közül csak a  $\hat{g} \cdot \vec{b}$  irányú  $\vec{R}_3$  meghatározott:

$$\vec{R}_3 = \hat{g} \cdot \vec{b} / b \quad \text{vagy} \quad \vec{R}_3 = \vec{b} \cdot \tilde{\hat{g}} / g \quad (2-5)$$

attól függően, hogy a vektort oszlop, vagy sor formában írjuk fel és a tilde  $\sim$  jelöli a mátrixtranszponálást. Itt a  $g$  normalizációs konstans  $(\vec{R}_3 \cdot \vec{R}_3) = 1$  miatt:

$$g^2 = (\vec{b} \cdot \tilde{\hat{g}} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}). \quad (2-6)$$

Az  $\vec{R}_1$  és  $\vec{R}_2$  projektorokról csak annyit tudunk, hogy ortogonálisak  $\vec{R}_3$ -ra, azaz:

$$\vec{R}_1 \times \vec{R}_2 = \vec{R}_3. \quad (2-7)$$

Végezzük el  $H_0$  új koordinátarendszerbe való transzformációját:



$$H_0 = \mu_B B_0 (\vec{S} \cdot \vec{R}) (\hat{R} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}) = \mu_B B_0 (\vec{S} \cdot \vec{R}_3) (\vec{R}_3 \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}) = g \mu_B B_0 S_{z_1}, \quad (2-8)$$

ahol a sajátfüggvények az  $S_{z_1}$  operátorával megegyeznek, a sajátérték pedig:

$$E_0 = g \mu_B B_0 M_S. \quad (2-9)$$

Tekintsük perturbációnak a spin-Hamilton-operátor többi tagját és vizsgáljuk a hiperfinom-kölcsönhatást! A többi tagra vonatkozó számítások a Függelék A2-számú publikációjában vannak megadva. A  $H_1 = \vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S}$  operátor diagonalizálását az  $|M_S\rangle |M_I\rangle$  szorzat függvény-térben lehet elvégezni. Figyelembe vesszük, hogy az elsőrendű perturbációszámításban csak az azonos  $M_S$ -hez tartozó diagonális elemek lépnek fel és bevezetjük az  $x_1, y_1, z_1$  rendszert, ahol  $S_{x_1}$  és  $S_{y_1}$  diagonális mátrixelemei eltűnnek:

$$\begin{aligned} H_1(M_S) &= \langle M_S | (\vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}) (\hat{R} \cdot \vec{S}) | M_S \rangle = (\vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}_3) \langle M_S | S_{z_1} | M_S \rangle \\ &= (M_S/g) (\vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}) \end{aligned} \quad (2-10)$$

A (2-10) operátor magspin térben való diagonalizációját célszerű az  $x_2, y_2, z_2$  koordinátarendszerben elvégezni, ahol  $z_2$  párhuzamos az  $\hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}$  vektorral, amiért  $I_{x_2}$  és  $I_{y_2}$  együtthatója nulla. A transzformáció  $\hat{R}'$  Euler-mátrixának soraiból ismét képezzünk projektorokat ( $\vec{R}'_1, \vec{R}'_2, \vec{R}'_3$ ), melyek közül csak a harmadik definiált:

$$\vec{R}'_3 = \hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b} / Ag \quad \text{vagy} \quad \vec{R}'_3 = \vec{b} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{A} / Ag, \quad (2-11)$$

ahol a normalizációs feltételből:

$$A^2 g^2 = (\vec{b} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{A} \cdot \hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}). \quad (2-12)$$

A szabadon hagyott  $\vec{R}'_1$  és  $\vec{R}'_2$  projektorokra az ortogonalitási feltétel vonatkozik:

$$\vec{R}'_1 \times \vec{R}'_2 = \vec{R}'_3 . \quad (2-13)$$

Ebben a koordinátarendszerben a perturbáció:

$$H_1(M_S) = (M_S/g) (\vec{I} \cdot \vec{R}') (\hat{R}' \cdot \hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}) = (M_S/g) I_{z_2} (\vec{R}'_3 \cdot \hat{A} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}) = AM_S I_{z_2} \quad (2-14)$$

Ekkor a sajátfüggvények a  $z_2$  kvantálási tengelyre vonatkozó  $|M_I\rangle$  függvények lesznek, a perturbált sajátérték pedig:

$$E_1 = AM_S M_I . \quad (2-15)$$

Térjünk át a másodrendű perturbációs kifejezések meghatározására [12]:

$$E_2 = \sum_{M'_I} \sum_{M'_S \neq M_S} \frac{|\langle M_S, M_I | H_1 | M'_S, M'_I \rangle|^2}{E_0(M_S) - E_0(M'_S)} . \quad (2-16)$$

A hiperfinom-operátort a két Euler-transzformáció kombinálásával írjuk fel úgy, hogy az  $\vec{S}$  és  $\vec{I}$  operátorok egyaránt a saját kvantálási tengelyeikre vonatkozzanak:

$$\vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S} = (\vec{I} \cdot \vec{R}') (\hat{R}' \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}) (\hat{R} \cdot \vec{S}) . \quad (2-17)$$

Mivel a (2-16) kifejezésben a nem-diagonális elemeket is figyelembe kell venni, így fellépnek az  $\vec{R}'_1, \vec{R}'_2$  és  $\vec{R}'_1, \vec{R}'_2$  projektorok is. A számítások tömörítése érdekében az x és y komponensekről térjünk át a komplex reprezentációra:

$$v_{\pm} = v_x \pm i v_y \quad \text{illetve} \quad v_{\pm} = v_1 \pm i v_2 \quad (2-18)$$

és alkalmazzuk a  $\mathbf{J}_\pm$  impulzusmomentum-operátorra vonatkozó relációkat (itt J akár S, akár I lehet):

$$\mathbf{J}_\pm |M_J\rangle = \left( J(J+1) - M_J(M_J \pm 1) \right)^{1/2} |M_J \pm 1\rangle. \quad (2-19)$$

Ekkor a másodrendű korrekció:

$$E_2 = (8\mu_B g B_0)^{-1} \left[ 4 |\vec{R}'_3 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_+|^2 M_S M_I^2 + (|\vec{R}'_+ \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_+|^2 + |\vec{R}'_- \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_+|^2) M_S (I(I+1) - M_I^2) + (|\vec{R}'_+ \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_+|^2 - |\vec{R}'_- \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_+|^2) M_I (S(S+1) - M_S^2) \right]. \quad (2-20)$$

A számítások eredménye nem függhet attól, hogy az Euler-transzformáció szabadon hagyott szögét, és így az  $\vec{R}'_1, \vec{R}'_2$  ill.  $\vec{R}'_1, \vec{R}'_2$  projektorokat hogyan választjuk meg. Ezért (2-20)-ban csak olyan kifejezések jelennek meg, melyekből a (2-7) és (2-13) ortogonalitási összefüggések segítségével a nem definiált projektorok kiküszöbölhetők. Ennek illusztrálására vizsgáljuk meg a kifejtés során kapott egyik tagot:

$$(\vec{R}'_1 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_1) (\vec{R}'_2 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_2) - (\vec{R}'_1 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_2) (\vec{R}'_2 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_1), \quad (2-21)$$

Az átalakítás során használjuk fel a vektoralgebrából ismert Lagrange-kifejtést [13]:

$$(\vec{a} \cdot \vec{b}) (\vec{c} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d}) (\vec{c} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \times \vec{c}) \cdot (\vec{b} \times \vec{d}) \quad (2-22)$$

és hogy az  $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$  hármasszorzat az  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektorokból mint sorokból felépülő mátrix determinánusa:

$$\begin{aligned} (\vec{R}'_1 \times \vec{R}'_2 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_1 \times \hat{A} \cdot \vec{R}'_2) &= (\vec{R}'_3 \cdot \hat{A} \cdot \vec{R}'_1 \times \hat{A} \cdot \vec{R}'_2) = \\ \text{Det}(\hat{A}) (\vec{R}'_3 \cdot \hat{A}^{-1} \cdot \vec{R}'_1 \times \vec{R}'_2) &= \text{Det}(\hat{A}) (\vec{R}'_3 \cdot \hat{A}^{-1} \cdot \vec{R}'_3) = \text{Det}(\hat{A}) / A. \end{aligned} \quad (2-23)$$

A többi tagot is vektoralgebrai módszerekkel átalakítva [A2] kapjuk a másodfokú perturbációt:

$$E_2 = (4\mu_B g B_0)^{-1} [2(A_1^2 - \hat{A}^2) M_S M_I^2 + (\chi(\hat{\tilde{A}} \cdot \hat{A}) - A_1^2) M_S (I(I+1) - M_I^2) - 2(\text{Det}(\hat{A})/A) M_I (S(S+1) - M_S^2)], \quad (2-24)$$

ahol  $\chi(\hat{M})$  az  $\hat{M}$  mátrix diagonális összegét (karakterét) jelölő szimbólum, és  $A_1$  definíciója:

$$g^2 A^2 A_1^2 = (\vec{b} \cdot \vec{g} \cdot \tilde{\hat{A}} \cdot \hat{A} \cdot \tilde{\hat{A}} \cdot \hat{A} \cdot \vec{g} \cdot \vec{b}) . \quad (2-25)$$

Összevetve (2-24)-et az irodalomban közölt [3-10,14,15] hosszadalmas kifejezésekkel, figyelemre méltó az általunk felírt kifejezés matematikai tömörsége, ami különösen számítógépes programozás során előnyös. Formuláink tömörsége annak köszönhető, hogy a (2-23) típusú átalakítások az x,y,z-tengelyek permutációival szemben invariáns kifejezéseket eredményeznek, míg az Euler-mátrixokkal operáló számításokban az egyes tagok nem rendelkeznek evvel a szimmetria tulajdonsággal.

A fent ismertetett technikával lehet származtatni a zérustér és kvadrupolus tag perturbációs járulékait [A2]. A spektrum meghatározásához szükséges még a radiofrekvenciás tér által indukált rezonanciaátmenetek átmenetivalószínűsége is. A fentiekben ismertetett projektor vektoros módszerrel ez is elvégezhető a fő- és tiltott-átmenetekre egyaránt [A2]. Mivel ezek a számítások elvi szempontból már nem tartalmazznak újat, ezért a részletekkel kapcsolatban a Függelék A2 publikációjára utalok.

### 2.3.

Öt hónappal a részletes számításokat bemutató publikációnk [A2] megjelenése után került közlésre *Iwasaki* munkája [16], aki a miénkkel azonos formalizmussal oldotta meg a sajátérték problémát. A módszert tőlünk függetlenül dolgozta ki, hiszen közleményét még részletes publikációnk megjelenése előtt adta le, bár előzetes közleményünket [A1], ahol a számítások eredménye a módszer közlése nélkül van megadva, ismerte és hivatkozott is rá. Közleményünkre megjelenése óta többen is hivatkoztak [16-38], melyek közül *Weil* [17] publikációját emelném ki, aki rámutatott az előzetes közleményünkben lévő [A1] nem következetes előjel használatra és a spin-Hamilton-operátort új kölcsönhatási tagokkal bővítette ki. A hivatkozások jelentős részében arra utalnak, hogy az általunk közölt formulákat számítógépes programok írásánál használták fel és a szimulációs eljárással jól tudták reprodukálni a kísérleti spektrumokat.

### 2.4.

Zeeman-, zérustér-, hiperfinom- és mag-kvadrupolus-kölcsönhatásokból álló spin-Hamilton-operátor sajátérték problémájának perturbációs megoldására az Euler-mátrixokra épülő koordinátatranszformáció helyett projektor vektorok alkalmazásával új számítási módszert vezettünk be. Elsőkéntadtunk meg másodrendű perturbációs kifejezéseket az energiára, valamint a megengedett és tiltott átmenetekre olyan rendszerekben, ahol a kölcsönhatási mátrixok nem szimmetrikusok.

### 3. A SPIN-HAMILTON-OPERÁTOR TÖBBÉRTÉKŰSÉGE ÉS A KVANTUM- MECHANIKAI BIZONYTALANSÁGI ELV

#### 3.1.

Amíg az előző részben a spin-Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldásával foglalkoztunk, most arra a kérdésre keressük a választ, hogy a formalizmusban szereplő paraméterek mennyiben tekinthetők fizikailag mérhető mennyiségeknek. Ha a formalizmus bizonyos paramétereinek nagysága vagy előjele nem mérhető, beszélünk többértékűségről. A többértékűség oka az effektív spin definíciójában keresendő, melyet az alapállapot degenerációjával definiáltunk. Formailag tekintve a spin-Hamilton-operátor a mágneses tér vektorból, az elektron- és mag-spin vektoroperátorokból felépülő bilineáris kifejezés, ahol a  $\hat{g}$ ,  $\hat{D}$ ,  $\hat{A}$ ,  $\hat{P}$  és  $\hat{g}_N$  együttható mátrixok jellemzik az elektron-Zeeman, a zérustér, a mag-hiperfinom, a mag-kvanrupolus és a mag-Zeeman kölcsönhatásokat:

$$H = \mu_B \vec{S} \cdot \hat{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \hat{D} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{P} \cdot \vec{I} - \mu_N \vec{I} \cdot \hat{g}_N \cdot \vec{B} . \quad (3-1)$$

Itt az előző fejezethez képest a mag-Zeeman kölcsönhatás az egyetlen új kifejezés és  $\mu_N$  jelöli a mag-magnetont. A paramágneses molekula lokális szimmetriája határozza meg az egyes kölcsönhatási mátrixok felépítését, amit *Kneubühl* [39,40] csoportelméleti eszközökkel vizsgált. Kimutatta, hogy a legkisebb triklin szimmetria esetén, ahol sem forgási, sem tükrözési szimmetria nincs a  $\hat{g}$ ,  $\hat{A}$  és  $\hat{g}_N$  mátrixok aszimmetrikusak, azaz  $g_{ij} \neq g_{ji}$ ,  $A_{ij} \neq A_{ji}$  és  $g_{N_{ij}} \neq g_{N_{ji}}$ . Ugyanakkor egykristályok ESR-spektrumában a vonalak

helye és intenzitása csupa szimmetrikus kifejezéssel adható meg (lásd pl. az előző fejezetben  $g$  és  $A$  definícióját, ami megadható  $\tilde{g} \cdot \hat{g}$  és  $\tilde{A} \cdot \hat{A}$  mátrix-szorzatok segítségével is). Másszóval nincs lehetőség annak eldöntésére, hogy a  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixok szimmetrikusok, vagy aszimmetrikusok-e. Ez a spin-Hamilton-operátor többértékűségének egyik formája. A többértékűség másik formája a tenzorok főértékeinek előjelével kapcsolatos (itt az irodalomban szokásos gyakorlatnak megfelelően a nem-zérus karakterű szimmetrikus mátrixokat nevezzük tenzornak.) Amíg a három főérték szorzatának előjele cirkulárisan polarizált rádiófrekvenciás tér alkalmazásával meghatározható [41,42], a relatív előjelek megválasztása már önkényes [43].

McConnel [44] és Kivelson [45] mutattak rá először, hogy az előjel bizonytalanság feloldható szilárd és folyadék halmazállapotban felvett spektrumok összevetésével: ez a folyadék spektrumból mérhető átlagos főérték és a sztatikus molekuláknál mért főértékek különböző előjel választással képzett átlagának összevetésén alapul. A módszer helyességét azonban kétségbevonta Foglio [46,47], aki szerint izotrop forgásokat végző molekulák esetén csak a főértékek abszolútértékeinek átlaga határozható meg. Más oldalról Belford és Pilbrow arra mutatott rá [48], hogy lokális monoklin szimmetria esetén a folyadék spektrumban mért átlagos hiperfinom csatolási állandó összevetése a szilárd fázisú adatokkal, még a mátrix-aszimmetria meghatározására is felhasználható. Egyéb szerzők cirkulárisan polarizált sugárzás alkalmazását [39], zérustér és erős mágneses térben

felvett spektrumok összehasonlítását [40], az ENDOR módszert [49], illetve oszcilláló elektromos tér felhasználását [50] javasolták a kölcsönhatási mátrixok aszimmetriájának meghatározására.

A következőkben azt vizsgáljuk, hogy a különböző halmazállapotokban felvett spektrumokból a spin-Hamilton formalizmus milyen paramétereit határozhatjuk meg; az effektív spin-operátor bázisfüggvényeinek (spinor bázis) alkalmas választásával hogyan értelmezhetjük a többértékűséget, majd az ebből levonható következtetések alapján kritikailag elemezzük az irodalomban a többértékűségi problémában kifejtett különböző elgondolásokat. A szilárd és folyadékfázisban nyerhető valamennyi spektroszkópiai információ összevetése alapján módszert javasolunk a spin-Hamilton formalizmus valamennyi lehetséges paramétereinek egyértelmű meghatározására. Végül kapcsolatot keresünk a spin-Hamilton formalizmus többértékűsége és a kvantummechanikai bizonytalansági elv között.

### 3.2.

A (3-1) spin-Hamilton-operátorban szereplő kölcsönhatási mátrixok alakja a  $2S+1$  illetve  $2I+1$  dimenziós spinor reprezentáció választásától függ. Szokásos módon induljunk ki az impulzusmomentum operátor standard reprezentációjából [51], mely szerint  $S = 1/2$  esetben  $S_x$ ,  $S_y$  és  $S_z$  a Pauli-mátrixok  $1/2$ -ed szeresei. A sajátérték probléma megoldása természetesen nem függhet a spinor reprezentációtól, ezért ha más reprezentációra térünk át egy tetszőleges  $U_S$  illetve  $U_I$  unitér-transzformációval, akkor a Hamilton-operátor invariáns marad:



$$\begin{aligned} \mathbf{U}\mathbf{H}\mathbf{U}^{-1} &= \mu_B \mathbf{U}_S \vec{\mathbf{S}} \mathbf{U}_S^{-1} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + \mathbf{U}_S \vec{\mathbf{S}} \mathbf{U}_S^{-1} \cdot \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{U}_S \vec{\mathbf{S}} \mathbf{U}_S^{-1} + \mathbf{U}_I \vec{\mathbf{I}} \mathbf{U}_I^{-1} \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{U}_S \vec{\mathbf{S}} \mathbf{U}_S^{-1} \\ &+ \mathbf{U}_I \vec{\mathbf{I}} \mathbf{U}_I^{-1} \cdot \hat{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{U}_I \vec{\mathbf{I}} \mathbf{U}_I^{-1} - \mu_N \mathbf{U}_I \vec{\mathbf{I}} \mathbf{U}_I^{-1} \cdot \hat{\mathbf{g}}_N \cdot \vec{\mathbf{B}} . \end{aligned} \quad (3-2)$$

Tekintve, hogy az  $\vec{\mathbf{S}}$  és  $\vec{\mathbf{I}}$  operátorok egyúttal vektorok is, az  $\mathbf{U}_S$  és  $\mathbf{U}_I$  unitér-transzformációk leképezhetők a vektorokat transzformáló  $\hat{\mathbf{R}}_S$  és  $\hat{\mathbf{R}}_I$  Euler-mátrixokkal [52]:

$$\mathbf{U}_S \vec{\mathbf{S}} \mathbf{U}_S^{-1} = \vec{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_S \quad \text{illetve} \quad \mathbf{U}_I \vec{\mathbf{I}} \mathbf{U}_I^{-1} = \vec{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_I . \quad (3-3)$$

Ekkor a Hamilton-operátor a következő alakba megy át:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' &= \mu_B \vec{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_S \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{B}} + \vec{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_S \cdot \hat{\mathbf{D}} \cdot \tilde{\hat{\mathbf{R}}}_S \cdot \vec{\mathbf{S}} + \vec{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_I \cdot \hat{\mathbf{A}} \cdot \tilde{\hat{\mathbf{R}}}_S \cdot \vec{\mathbf{S}} \\ &+ \vec{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_I \cdot \hat{\mathbf{P}} \cdot \tilde{\hat{\mathbf{R}}}_I \cdot \vec{\mathbf{I}} - \mu_N \vec{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{R}}_I \cdot \hat{\mathbf{g}}_N \cdot \vec{\mathbf{B}} , \end{aligned} \quad (3-4)$$

ami a spektrum leírása szempontjából ekvivalens a kiindulási (3-1) operátorral.

Vizsgáljuk meg, hogy a szabadon választható  $\hat{\mathbf{R}}_S$  és  $\hat{\mathbf{R}}_I$  transzformációk segítségével hogyan módosíthatjuk a kölcsönhatási mátrixokat. A mátrixok poláris felbontási szabálya [53] értelmében mindig található olyan valós ortogonális mátrix, amivel a tetszőleges  $\hat{\mathbf{M}}$  mátrixot szorozva szimmetrikus mátrixot kapunk:

$$\hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{M}}_S = \hat{\mathbf{M}}'_S \cdot \hat{\mathbf{R}}' , \quad (3-5)$$

ahol  $\hat{\mathbf{M}}_S$  és  $\hat{\mathbf{M}}'_S$  szemidefinit szimmetrikus mátrixok. Nemszinguláris  $\hat{\mathbf{M}}$  mátrixok esetén a felbontás egyértelmű és megadható explicit alakban a pozitív definit szimmetrikus mátrixokra értelmezett négyzetgyökvonási művelet [53] segítségével:

$$\hat{\mathbf{M}}_S = (\tilde{\hat{\mathbf{M}}} \cdot \hat{\mathbf{M}})^{1/2} \quad (3-6)$$

és

$$\hat{R} = \hat{M}^{-1} \cdot (\tilde{M} \cdot \hat{M})^{1/2} \equiv \hat{M} \cdot (\tilde{M} \cdot \hat{M})^{-1/2}. \quad (3-7)$$

Az unitér transzformációkkal homomorf  $\hat{R}_S$  és  $\hat{R}_I$  mátrixok csoportjában  $\text{Det}(\hat{R}_S) = \text{Det}(\hat{R}_I) = 1$ , ezért akkor találunk a csoport elemei között  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  (3-7) szimmetrizációját végrehajtó  $\hat{R}_g$  és  $\hat{R}_A$  mátrixokat, ha  $\text{Det}(\hat{g})$  és  $\text{Det}(\hat{A})$  is pozitív. Ha (3-4)-ben  $\hat{R}_S$  és  $\hat{R}_I$ -it így választjuk, akkor a következő pozitív definit szimmetrikus mátrixokat kapjuk:

$$\hat{g}_S = (\tilde{g} \cdot \hat{g})^{1/2} \quad \text{illetve} \quad \hat{A}_S = (\tilde{A} \cdot \hat{A})^{1/2}. \quad (3-8)$$

Itt megjegyezzük, a transzformáció úgy is választható, hogy  $\hat{R}_I \cdot \hat{A} \cdot \tilde{R}_S$  az  $\hat{A} \cdot \hat{g}$  mátrix-szorzatot szimmetrizálja [A3].

De bevezethetjük (3-4)-ben az

$$\hat{R}_S = \hat{R}_g \cdot \hat{R}_2 \quad \text{és} \quad \hat{R}_I = \hat{R}_A \cdot \hat{R}'_2 \quad (3-9)$$

transzformációkat is, ahol  $\hat{R}_2$  és  $\hat{R}'_2$  a szimmetrikus  $\hat{g}_S$  és  $\hat{A}_S$  mátrixok főtengely irányai körüli  $180^\circ$ -os forgást jelöl. Ez esetben  $\hat{R}_S \cdot \hat{g}$  és  $\hat{R}_I \cdot \hat{A}$  szintén szimmetrikus, de már indefinit mátrix lesz és a főértékek relatív előjele megváltozik. Minthogy azonban  $\hat{R}_S$  és  $\hat{R}_I$  valós ortogonális transzformáció  $\text{Det}(\hat{g})$  és  $\text{Det}(\hat{A})$  előjele nem változtatható meg.

Abban az esetben, ha  $\text{Det}(\hat{g})$  és  $\text{Det}(\hat{A})$  negatív, nem adható meg (3-7)-nek eleget tevő valós ortogonális mátrix, de a szimmetrizáció elvégezhető az

$$\hat{R}_S = \hat{R}_g \cdot \hat{T} \quad \text{és} \quad \hat{R}_I = \hat{R}_A \cdot \hat{T} \quad (3-10)$$

mátrixokkal, ahol  $\hat{T}$  az inverziót reprezentáló mátrix. Ekkor természetesen a szimmetrizáció negatív definit mátrixokat hoz létre. Egyébként a relatív előjelekre a fentiekben mondottak ekkor is érvényesek.

A spinor bázisok szabad választásából tehát az következik, hogy a spin-Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldása - és így a spektrumokból levonható információ - csak a szimmetrizált  $\hat{g}_s$  és  $\hat{A}_s$  mátrixokra ad felvilágosítást és nem mérhető a főértékek relatív előjele sem. Meghatározható azonban  $\text{Det}(\hat{g})$  és  $\text{Det}(\hat{A})$  értéke és így annak előjele is. Ebből az általános megállapításból következik, hogy a perturbáció számítással nyert energia értékek és átmenetivalószínűségek is felírhatók a  $\hat{g}_s$  és  $\hat{A}_s$  mátrixokkal, valamint a  $\text{Det}(\hat{g})$  és  $\text{Det}(\hat{A})$  mátrix invariánsokkal. Az A3 közleményben konkrétan bemutattuk, hogy ez az átírás valóban el is végezhető.

A fenti eredmények lehetővé teszik az irodalomban közölt néhány ellentmondó következtetés ellenőrzését. Nem fogadható el *Kneubühl* felvetése [39], hogy cirkulárisan polarizált rádiófrekvenciás térrel indukált átmenetek esetén a  $\hat{g}$  mátrix aszimmetriája meghatározható. Ezt cáfolandó konkrétan is kiszámítottuk a  $\vec{b}_3$  irányban terjedő cirkulárisan polarizált sugárzás által indukált rezonanciaátmenet valószínűségét az előző fejezetben ismerttetett módszer szerint [A3]:

$$W_{M+1,M} = (S(S+1) - M(M+1)) [\chi(\vec{\tilde{g}} \cdot \hat{g}) - (\vec{b}_3 \cdot \vec{\tilde{g}} \cdot \hat{g} \cdot \vec{\tilde{g}} \cdot \hat{g} \cdot \vec{b}_3) / g^2 \pm 2\text{Det}(\hat{g}) / g]. \quad (3-11)$$

Mint látható, valóban csak a szimmetrikus  $\hat{g}_s$  mátrix ( $\hat{g}_s^2$  és  $\hat{g}_s^4$ ) és

$\text{Det}(\hat{g})$  kifejezései szerepelnek, vagyis az aszimmetriára nem következtethetünk. Ugyanakkor (3-11)-ben a  $\pm$  előjel választás a polarizáció forgási irányától függ, tehát  $\text{Det}(\hat{g})$  előjele meghatározható összhangban *Pryce* [41] és *Bleaney* [42] következtetésével.

A spin-Hamilton-operátorban feltüntettük a  $\hat{D}$  zérustér- és  $\hat{P}$  kvadrupolus-kölcsönhatásokat is. E két tag számára az unitér transzformáció szabad megválasztása (3-4) szerint szemléletes következményekkel jár: a tenzorok az euklideszi térben szabadon elforgathatók, vagyis a főtengely-irányok nem mérhető mennyiségek és csak a tenzorok forgás-invariánsai határozhatók meg. A formalizmusnak ezt a többértékűségét mi ismertük fel [A3]. Ennek a többértékűségnek a fel nem ismerése miatt javasolta *Kneubühl* [40], hogy a nulla mágneses térben meghatározott  $\hat{D}$  tenzor és erős mágneses térben mért  $\tilde{g} \cdot \hat{D} \cdot \tilde{g}$  és  $\tilde{g} \cdot \hat{g}$  mennyiségek mérésével határozzák meg a  $\hat{g}$  mátrix aszimmetriáját. *Kneubühl* következtetéseiének konkrét megcáfolása érdekében felírtuk az  $S=1$  esetre vonatkozó szekuláris egyenletet és a várakozással összhangban azt kaptuk, hogy az együtthatók kifejezhetők a  $\hat{g}_S$  mátrix és a  $\hat{D}$  tenzor forgás-invariánsaival [A3]. Szintén kimutattuk, hogy a nulla térben megfigyelhető rezonancia-átmenetek intenzitása nem ad a valódi  $\hat{D}$  tenzor (tehát a standard reprezentációban értelmezett tenzor) főirányaira felvilágosítást [A3].

A (3-1) operátor általános esetben három aszimmetrikus mátrixot ( $\hat{g}$ ,  $\hat{A}$  és  $\hat{g}_N$ ) tartalmaz, viszont a mátrixok szimmetrizálására csak két szabadon választható unitér transzformáció ( $\mathbf{U}_S$  és  $\mathbf{U}_I$ ) áll rendelkezésre. Ez azt jelenti, hogy egyidejűleg nem lehet mind a három mátrixot

szimmetrizálni. Ha például  $\mathbf{U}_S$ -et és  $\mathbf{U}_I$ -it úgy választjuk, hogy  $\hat{g}$  és  $\hat{g}_N$  legyen szimmetrikus, akkor ebben a bázisban  $\hat{A}$  már nem lesz az. Ez az elvi alapja az *Abragam* és *Pryce* által javasolt ENDOR méréseknek [49], melyben a mag-Zeeman- és a hiperfinom-kölcsönhatás pontos mérése teszi lehetővé az aszimmetria meghatározását. Bár ez a módszer aszimmetria meghatározására tényleg alkalmazható, az már nem dönthető el, hogy az aszimmetria valójában a  $\hat{g}$ , az  $\hat{A}$ , vagy a  $\hat{g}_N$  mátrix; illetőleg azok valamilyen kombinációjától származik-e.

Eddigi megfontolásaink sztatikus rendszerekre vonatkoztak, ahol a paramágneses molekulák orientációja nem változik a mágneses tér irányához képest. Ekkor elegendő a rendszer állapotát leíró Schrödinger-egyenlet helyett az energia operátor sajátérték egyenletét megoldani. Ez a közelítés már nem alkalmazható dinamikus rendszerekben, ahol a molekulák orientációja az idő függvényében véletlenszerűen változik. Folyadékfázisú mérések értelmezésére vonatkozó megfontolásainkat a *Born-Oppenheimer* közelítésre korlátozzuk, melyben a molekuláris mozgások nem perturbálják az elektronok állapotfüggvényét. A spin-Hamilton formalizmusban ez azt jelenti, hogy a folyadékfázisban is ugyanavval a  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixszal számolunk, mint a szilárd fázisban. Hagyjuk most figyelmen kívül a spin-Hamilton-operátor további tagjait. A laboratóriumi koordinátarendszerben úgy írjuk le a forgások hatását, hogy a molekuláris rendszerben definiált  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixokat a stochasztikus időfüggést mutató  $\hat{R}(t)$  Euler-mátrixokkal transzformáljuk:

$$\hat{g}'(t) = \hat{R}(t) \cdot \hat{g} \cdot \hat{R}(t)^{-1} \quad (3-12)$$

és

$$\hat{A}'(t) = \hat{R}(t) \cdot \hat{A} \cdot \hat{R}(t)^{-1} \quad (3-13)$$

Ekkor a laboratóriumi rendszerben felírt Schrödinger-egyenlet:

$$i\hbar(\partial\Psi/\partial t) = (\mu_B \vec{S}' \cdot \hat{g}'(t) \cdot \vec{B}' + \vec{I}' \cdot \hat{A}'(t) \cdot \vec{S}') \quad (3-14)$$

A szimmetrizáláshoz bevezetett  $U_S$  és  $U_I$  transzformációk időfüggetlenek lesznek, hiszen (3-7)-szerint a homomorf  $\hat{R}_g$  és  $\hat{R}_A$  az időtől független  $\hat{g}'(t)$  és  $\hat{A}'(t)$  mátrixokból épül fel. Ez akkor is igaz, ha a szimmetrizálást a molekuláris rendszerben hajtjuk végre:

$$H = \mu_B \vec{S}' \cdot \hat{R}_g \cdot \hat{g}_s \cdot \vec{B}' + \vec{I}' \cdot \hat{R}_A \cdot \hat{A}_s \cdot \vec{S}' \quad (3-15)$$

és utána térünk át a laboratóriumi rendszerre:

$$\begin{aligned} H &= \mu_B \vec{S}' \cdot \hat{R}(t) \cdot \hat{R}_g \cdot \hat{g}_s \cdot \hat{R}(t)^{-1} \cdot \vec{B}' + \vec{I}' \cdot \hat{R}(t) \cdot \hat{R}_A \cdot \hat{A}_s \cdot \hat{R}(t)^{-1} \cdot \vec{S}' \\ &= \mu_B \vec{S}' \cdot \hat{R}'_g(t) \cdot \hat{g}'_s(t) \cdot \vec{B}' + \vec{I}' \cdot \hat{R}'_A(t) \cdot \hat{A}'_s(t) \cdot \vec{S}' \quad , \end{aligned} \quad (3-16)$$

ahol

$$\hat{R}'_g(t) = \hat{R}(t) \cdot \hat{R}_g \cdot \hat{R}(t)^{-1} \quad (3-17)$$

és

$$\hat{R}'_A(t) = \hat{R}(t) \cdot \hat{R}_A \cdot \hat{R}(t)^{-1} \quad (3-18)$$

A (3-17) és (3-18) Euler-mátrixok és a velük homomorf  $U_S$  és  $U_I$  transzformációk csak akkor időtől függetlenek, ha  $\hat{R}_g$  és  $\hat{R}_A$  kommutál valamennyi lehetséges  $\hat{R}(t)$ -vel, ami csak konstans mátrixok esetén lehetséges, következésképp,  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrix szimmetrikus.

Vizsgáljuk most a Schrödinger-egyenlet transzformációját az időfüggő  $\mathbf{U}(t)$  szimmetrizáló unitér transzformáció mellett:

$$\begin{aligned} i\hbar(\partial\Psi'/\partial t) &= (\mu_B \vec{\mathbf{S}}' \cdot \hat{\mathbf{g}}_s'(t) \cdot \vec{\mathbf{B}}' + \vec{\mathbf{I}}' \cdot \hat{\mathbf{A}}_s'(t) \cdot \vec{\mathbf{S}}' \\ &- i\hbar(\partial\mathbf{U}(t)/\partial t)\mathbf{U}(t)^{-1})\Psi' \end{aligned} \quad (3-19)$$

Az állapotegyenletben fellépő  $\mathbf{U}(t)$ -ét explicit formában tartalmazó új tag nem teszi lehetővé, hogy kiküszöböljük a kölcsönhatási mátrixok aszimmetriáját. Ez elvben lehetőséget nyújt arra, hogy a folyadékfázisban mért spektrumból információt szerezzünk a mágneses kölcsönhatások aszimmetriájára is.

A molekuláris mozgások hatása akkor detektálható a spektrumban, amikor a mozgások frekvenciája összemérhető a mágneses kölcsönhatások frekvencia egységeken megadott anizotropiájával [54]. Ez voltaképpen az állapotok élettartama és az energiamérés pontosságára vonatkozó bizonytalansági reláció spektroszkópiái megfogalmazása. Mivel a Zeeman- és hiperfinom-kölcsönhatások nagyságrendje  $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$  körül van, így oldatokban, ahol a molekuláris forgások korrelációs ideje  $10^{10} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , a molekula nem tartózkodik elég hosszú ideig egy orientációban ahhoz, hogy az anizotrop kölcsönhatás mérhető legyen. Ezért beszélünk az ESR-spektroszkópiában arról, hogy folyadékfázisban az anizotrop kölcsönhatások kiátlagolódnak.

Vizsgáljunk olyan folyadékokat, ahol a molekulák rotációs diffúziója gyors az anizotrop mágneses kölcsönhatásokhoz képest és a mozgás izotrop. Bontsuk fel az energia-operátort egy időtől független  $H_0$  és egy időátlagban eltűnő  $H_1(t)$  tagra:

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (3-20)$$

ahol tehát  $\overline{H_1(t)} = 0$ . A spin-Hamilton-operátor kölcsönhatási mátrixainak szimmetrizációja után már nem végezhető el ez a felbontás, hiszen (3-16)-ban  $\hat{R}_g$  és  $\hat{R}_A$  nem kommutál  $\hat{R}(t)$ -vel. Ezért az aszimmetrikus  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixokat bontjuk fel olyan összetevőkre, melyek a forgással szemben invariánsak (konstans mátrix), illetve vektorként (antiszimmetrikus mátrix) vagy másodrendű tenzorként (zérus diagonális összegű szimmetrikus mátrix) transzformálódnak:

$$\hat{g} = \hat{g}_c + \hat{g}_v + \hat{g}_t \quad \text{és} \quad \hat{A} = \hat{A}_c + \hat{A}_v + \hat{A}_t . \quad (3-21)$$

Mivel a felbontásban nullától különböző karakterrel csak  $\hat{g}_c$  és  $\hat{A}_c$  rendelkezik, így:

$$\chi(\hat{g}_c) = \chi(\hat{g}) \quad \text{és} \quad \chi(\hat{A}_c) = \chi(\hat{A}) , \quad (3-22)$$

ahonnan az anizotrop g-faktor és hiperfinom csatolási állandó definíciója:

$$g_0 = 1/3(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad \text{és} \quad A_0 = 1/3(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) . \quad (3-23)$$

A (3-21) felbontás alapján

$$H_0 = \mu_B g_0 \vec{S} \cdot \vec{B} + A_0 \vec{I} \cdot \vec{S} \quad (3-24)$$

és

$$H_1(t) = \mu_B \vec{S} \cdot \hat{g}_v \cdot \vec{B} + \mu_B \vec{S} \cdot \hat{g}_t \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \hat{A}_v \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{A}_t \cdot \vec{S} , \quad (3-25)$$

ahol a vektorok és tenzorok forgással szembeni tulajdonságaiból következik, hogy  $H_1(t)$  időátlaga eltűnik.

Izotrop folyadékok spektrumából tehát  $g_0$  és  $A_0$  határozható



meg, ami nem azonos a szilárd fázisú spektrumból mért főértékek átlagával ha  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  nem tenzorok, hiszen  $\chi(\hat{R}_g \cdot \hat{g})$  és  $\chi(\hat{R}_A \cdot \hat{A})$  függ az  $\hat{R}_g$  és  $\hat{R}_A$  mátrixoktól is. Ebből következik, hogy a folyadék spektrum adatainak a szilárd fázisban mért adatokkal való összevetése felvilágosítást adhat a kölcsönhatások aszimmetriájára. Ez a megállapítás összhangban van *Belford* és *Pilbrow* [48] következtetéseivel. Ugyancsak a fentiek folyománya, hogy ha a főértékek előjele eltérő, akkor ez tükröződik a folyadékfázisban mért  $g_0$  és  $A_0$  nagyságában is. Ez a megállapítás *McConnel* [44] és *Kivelson* [45] következtetéseit támasztja alá és cáfolja *Foglio* [46,47] konklúzióit, aki szerint a folyadékfázisban mért átlagérték mindig a főértékek abszolútértékeinek átlaga. *Foglio* arra alapozza számítását, hogy a spinor bázis definiálatlansága miatt mindig bevezethető egy olyan  $180^\circ$ -os forgatás, ami az előjeleket pozitívvá teszi és a folyadékok kiátlagoló hatása ilyen körülmények között írható le. Érvelése többek között [A3] azért hibás, mert az általa alkalmazott forgatások nem kommutálnak a molekuláris forgásokat leíró  $\hat{R}(t)$  transzformációval, amiért a megfelelő unitér transzformáció időfüggő és így a (3-19) Schrödinger-egyenletben fellép az a tag, ami visszahozza a "kitranszformált" előjelet.

Bár mint láttuk a folyadék- és szilárd fázisban felvett spektrumok vonalpozícióiból nyert adatok kombinálása felvilágosítást adhat a mátrixok aszimmetriájáról, de a mátrixok teljes meghatározásához az adatok száma nem elegendő, mert a 9-9 elemű mátrixok számára csak 7-7 adat áll rendelkezésre (hat egykristály adat és egy adat a folyadék spektrumból). A folyadékfázisból nyerhető információ azonban

kiegészíthető, ha mérni tudjuk a spektrumból a mágnesezettség dinamikáját jellemző relaxációs időket is. A relaxációelméleti számításokkal itt most nem foglalkozom, hanem az A3 közleményünkben közölt eredményekre hivatkozom. A sűrűségmátrixos formalizmuson alapuló relaxációelméletet [54] annyiban fejlesztettük tovább, hogy az alapegyenlet iterációs megoldásában a harmad- és negyedrendű tagokat is figyelembe vettük és szerepeltettük az időfüggő Hamilton-operátorban a vektoriális (antiszimmetrikus) tagokat is (lásd (3-25)). Kimutattuk, hogy a relaxációs sebességek másodrendű tagjai  $\overline{H_1(t)^2}$ , harmadrendű tagjai  $\overline{H_1(t)^3}$  és negyedrendű tagjai  $\overline{H_1(t)^4}$  átlagértékekkel arányos kifejezésekből áll, és ezek felírhatók a  $\hat{g}_V$ ,  $\hat{g}_t$ ,  $\hat{A}_V$  és  $\hat{A}_t$  mátrixok megfelelő hatványú forgásinvariánsaiból. Ha a longitudinális és tranzverzális relaxációs időket ( $T_1$  és  $T_2$ ) különböző mérési frekvenciákon meghatározzuk, akkor elegendő független mérési információ áll rendelkezésre az összes független tenzor-invariáns kiszámítására. A Zeemen-kölcsönhatás független tenzor-invariánsai a következők:

$$\begin{aligned} & \chi(\hat{g}_c) , \\ & \chi(\hat{g}_t^2) , \text{Det}(\hat{g}_t) \equiv -1/3\chi(\hat{g}_t^3) ; \\ & \chi(\hat{g}_V^2) , \chi(\hat{g}_V^2 \cdot \hat{g}_t) , \chi(g_V^2 \cdot g_t^2) . \end{aligned} \quad (3-26)$$

Összesen tehát hat különböző paraméter határozható meg a folyadék spektrumból. A második sor invariánsaiból látható, hogy ki lehet számítani a tenzoriális tag főértékeit, hiszen  $\hat{g}_t$  karakterisztikus egyenletében:

$$x^3 - 1/2\chi(\hat{g}_t^2)x - \text{Det}(\hat{g}_t) = 0 . \quad (3-27)$$

A harmadik sor invariánsaiból meghatározhatjuk a  $\hat{g}_v$  "vektor" hosszát és  $\hat{g}_t$  fő tengely-rendszerére vonatkozó irányát. Másszóval a folyadék spektrum elég információt biztosít a  $\hat{g}$  mátrix teljes felbontására a konstans, vektoriális és tenzoriális összetevők szerint.

Hasonlítsuk össze a folyadék- és szilárd fázisban nyerhető információ természetét. Mint korábban láttuk, szilárd fázisban is hat paraméter mérhető meg: a szimmetrizált  $\hat{g}_s$  mátrix elemei, illetőleg ennek három főértéke és főiránya. A folyadékfázis tehát nem abban különbözik a szilárd fázistól (itt egykristályra gondolunk), hogy a molekuláról szerezhető információ kevesebb, hanem az információ fizikai tartalma más. Az információ eltérő jellege teszi lehetővé, hogy a két fizikai fázisban mért összesen 12 adatból meghatározzuk a  $\hat{g}$  mátrix mind a 9 elemét. A túlhatározottság onnan származik, hogy a két fázisban mért paraméter szetnek van három közös invariánsa (egy-egy másod-, harmad- és negyedrendű), melyek közül a másodrendű összefüggés a következő:

$$\chi(\hat{g}_s^2) = \chi(\hat{g}_c^2 - \hat{g}_v^2 + \hat{g}_t^2) . \quad (3-28)$$

A hiperfinom-kölcsönhatás mátrixából is felépíthetjük a (3-27)-tel analóg invariánsokat, melyek járulékokat adnak a relaxációs sebességekhez, de ezenkívül a  $\hat{g}$  és  $\hat{A}$  mátrixokból felépülő vegyes invariánsok is fellépnek. A vegyes invariánsok fizikai jelentése, hogy bár izotrop forgások esetén a folyadékban nincsenek ki-tüntetett irányok a  $\hat{g}_v$ ,  $\hat{A}_v$  "vektorok" és a  $\hat{g}_t$ ,  $\hat{A}_t$  tenzorok főirányai

közötti relatív szögek mérhető fizikai mennyiségek.

A klasszikus fizika szemszögéből meglepőnek tűnhet az a megállapítás, hogy a rendezetlen mozgásokat végző folyadék halmazállapot ugyanannyi információ megszerzését teszi elérhetővé, mint az egykristály, ahol a legkülönbözőbb kristályorientációk mellett vizsgálhatjuk a spektrumot. Ezt tükrözi közleményünk egyik bírálójának megjegyzése is [55]:

"Primarily, intuitively, it seems wrong to us that a measurement of the properties of a tumbling, rigid molecule can give information not available from the set of measurements for the static molecule at all possible orientations in the applied field." Bírálónk fenntartásai ellenére a matematikai levezetésben és a gondolatmenetben nem talált kifogásolni valót. Nem vitatták megállapításaink helyességét eredményeinkre hivatkozó későbbi publikációk sem [24,28,32,56-62].

Annak demonstrálására, hogy a kvantummechanika szellemével nem ellenkezik, sőt abból egyenesen következik megállapításunk helyessége, analógiát kerestünk a bizonytalansági reláció és a spin-Hamilton formalizmus többértékűsége között. Hasonlóan ahhoz, hogy az impulzus és hely operátorok nem cserélhetők fel, nem kommutatívak az impulzusmomentum és szög (orientáció) operátorai sem. Például a z-tengely körüli elforgatás  $\varphi$  szög-operátora és az impulzusmomentum z-komponense közötti felcserélési szabály:

$$\mathbf{L}_z \varphi - \varphi \mathbf{L}_z = i\hbar . \quad (3-29)$$

A felcserélési szabály következménye, hogy nem lehet egyidejűleg a molekula orientációját és impulzusmomentumát tetszőleges pontossággal mérni. Határesetben, amikor a molekula helyzete rögzített a szög-koordináták, amikor gyors forgást végez az impulzusmomentum-koordináták mérhetők. A spin-Hamilton formalizmus valójában a sok-elektronos rendszer redukált leírása, melyben az eredeti hullámfüggvény tulajdonságai a különböző kölcsönhatási mátrixok szerkezetében vannak elrejtve. Az impulzusmomentum legáltalánosabb - csoportelméleti - definíciója szerint [63] a forgáscsoport műveleteivel szemben önmagában transzformálódó 1,3 és 5 dimenziós irreducibilis függvényterek az  $\mathbf{L}$  operátor  $L=0, 1$  és  $2$  sajátértékéhez tartozó sajátfüggvények. Ebben az értelmezésben az egykristályra vonatkozó megállapítások azt jelentik, hogy ekkor lehetőség van a szimmetrizált kölcsönhatási mátrixok főirányainak pontos mérésére, de nem kapunk felvilágosítást a kölcsönhatási mátrixok  $L=0, 1$  és  $2$  sajátértékekhez tartozó konstans, vektoriális és tenzoriális összetevői szerinti felbontásra nézve. Másfelől izotrop folyadékokban, ahol a forgás miatt az egyes kölcsönhatások főirányai nem mérhetők, ott a mátrixok  $L=0, 1$  és  $2$  komponensek szerinti felbontása adható meg.

### 3.3.

A spin-Hamilton formalizmus többértékűségével kapcsolatos eredményeinkre hivatkozó közlemények [24,28,32,56-62] közül *Pilbrow* monográfiáját [24] emelem ki, aki igen részletesen ismertette leg-

fontosabb megállapításainkat; valamint *Nordio* és *Segre* munkáját [56], akik vizsgálták, hogy a részlegesen orientált folyadékkristályokban mérhető információ hogyan viszonyul a folyadék- és szilárd fázisban mérhető adatokhoz.

### 3.4.

Megállapítottuk, hogy sztatikus rendszerekben az effektív spin szabadon választható spinor bázisa miatt a spin-Hamilton formalizmus kölcsönhatási mátrixainak csak szimmetrizált alakja és determinánsa fizikailag mérhető mennyiség. A mátrix aszimmetriával és a főérték előjel választásával kapcsolatos többértékűségi problémák egységes tárgyalását adtuk a mátrixmechanika polárfelbontási szabályain alapuló szimmetrizáló eljárás bevezetésével. Kritikailag elemeztük a formalizmus többértékűségével kapcsolatban eddig közölt megállapításokat és kimutattunk egy új többértékűségi jelenséget a zérustér- és kvadrupolus-kölcsönhatás tenzorának főtengety választásával kapcsolatban.

Kimutattuk, hogy izotrop folyadékokban teljes spektroszkópiai méréssel (a vonal pozíciók és a relaxációs idők több mérési frekvencián való meghatározásával) a kölcsönhatási mátrixok egyértelműen felbonthatók skaláris, antiszimmetrikus és tenzoriális összetevőkre, továbbá a sztatikus és izotrop forgásokat végző molekulák spektrumából nyert információk összevetésével módszert javasoltunk a kölcsönhatási mátrix minden elemének egyértelmű meghatározására. A spin-Hamilton formalizmus sztatikus, illetve izotrop forgásokat vég-

zõ molekulákra vonatkozó többértékűségi problémáit mint a szög és impulzusmomentum mérésre vonatkozó bizonytalansági elv következményét értelmeztük.

#### 4. EGY KÜLÖNLEGES TULAJDONSÁGÚ ANYAG: KRISTÁLYRÁCSBAN SZABAD ÉS GÁTOLT FORGÁST VÉGZŐ HISZTIDIN-MOLEKULÁK

##### 4.1.

Az előző fejezetben vizsgáltuk azt a kérdést, hogy a folyadék- illetve szilárd fázisban felvett ESR-spektrumokból milyen felvilágosítást kapunk a spin-Hamilton formalizmus paramétereire. A sztatikus és a gyors mozgás határesetével foglalkoztunk, amikor a molekuláris mozgások frekvenciája lassabb mint  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , illetve gyorsabb, mint  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . A két határeset közötti frekvencia tartományban azonban az ESR-spektrum igen érzékenyen változik a molekuláris forgások sebességének és orientációjának függvényében. Ez az alapja a spinjelzéses és spinpróba vizsgálatoknak, melyben a paramágneses szabad gyököt (többnyire stabilis nitroxil gyököt) kovalens kötással a vizsgálandó vegyületre visznek [64], illetve a nitroxil molekulákat polimer mátrixba diffundáltatnak [65] és az ESR-jel változásaiból a jelzett anyag mozgékonyására (pl. biológiai membránok vizsgálata), vagy a hordozó polimer mátrix diffúziós tulajdonságaira következtetnek. Szilárd fázisban fellépő molekuláris mozgásokra számos példát találunk besugárzott szerves kristályokban [66-69] és polimerekben [70]. Kis méretű gyökök, pl. a metil szabad gyök még alacsony hőmérsékleten is szabadon forog a polimer mátrixban [71], amit az izotrop 1:3:3:1 kvartett hiperfinom-szerkezet megjelenése mutat. Mozgási effektus megfigyelésének másik típusa, amikor a molekula bizonyos csoportjai, pl. a metilén csoport, átmeneteket végez különböző konformációk kö-



zött. Alacsony hőmérsékleten, ahol a belső forgás lassú a metilén protonok csatolási állandóinak különbségéhez képest, az ESR-spektrum hiperfinom-szerkezetében 1:1:1:1 amplitúdó arányú kvartett jelenik meg (dublett dublettje), szemben a magas hőmérsékletű spektrummal, ahol a gyors forgás miatt a két proton ekvivalens és így 1:2:1 tripllett figyelhető meg [66-67]. A közbelső hőmérsékleti tartományban, ahol a forgási frekvencia összemérhető a csatolási állandók különbségével (frekvencia egységekben kifejezve) a kvartett két középső vonala kiszélesedik, sőt el is tűnhet.

Kristályrácsba vitt átmenetifémionok esetében mozgási jelenségekről csak néhány esetben számoltak be [36,72-78]. Paramágneses vegyületek kristályaiban az ESR-spektrumot döntő mértékben a centrumok közötti mágneses (kicserélődési, vagy dipólus) kölcsönhatások határozzák meg. Ekkor az intermolekuláris kölcsönhatásoknál gyengébb hiperfinom-csatolás nem hoz létre felbontott struktúrát, sőt még a  $\hat{g}$  tenzorra is csak korlátozottan lehet következtetni, ha az elemi-cellában különböző orientációjú molekulák vannak [79]. Fázisátalakításokra, dinamikus effektusokra a vonalszélesség kismértékű változásaiból lehet következtetni. Az intramolekuláris mágneses kölcsönhatás különböző "higítási" technikák segítségével tanulmányozható. A két gyakran alkalmazott eljárás a fagyasztott-oldat technika (üveg-spektrum), illetve a diamágneses higítás (vagy doping) technika, amelyben a paramágneses iont az izomorf kristályt alkotó diamágneses fémvegyület rácsába viszik be. Az üveg-spektrum és a dopolt polikristályok spektruma kis mértékben eltérhet egymástól az oldószer koordi-

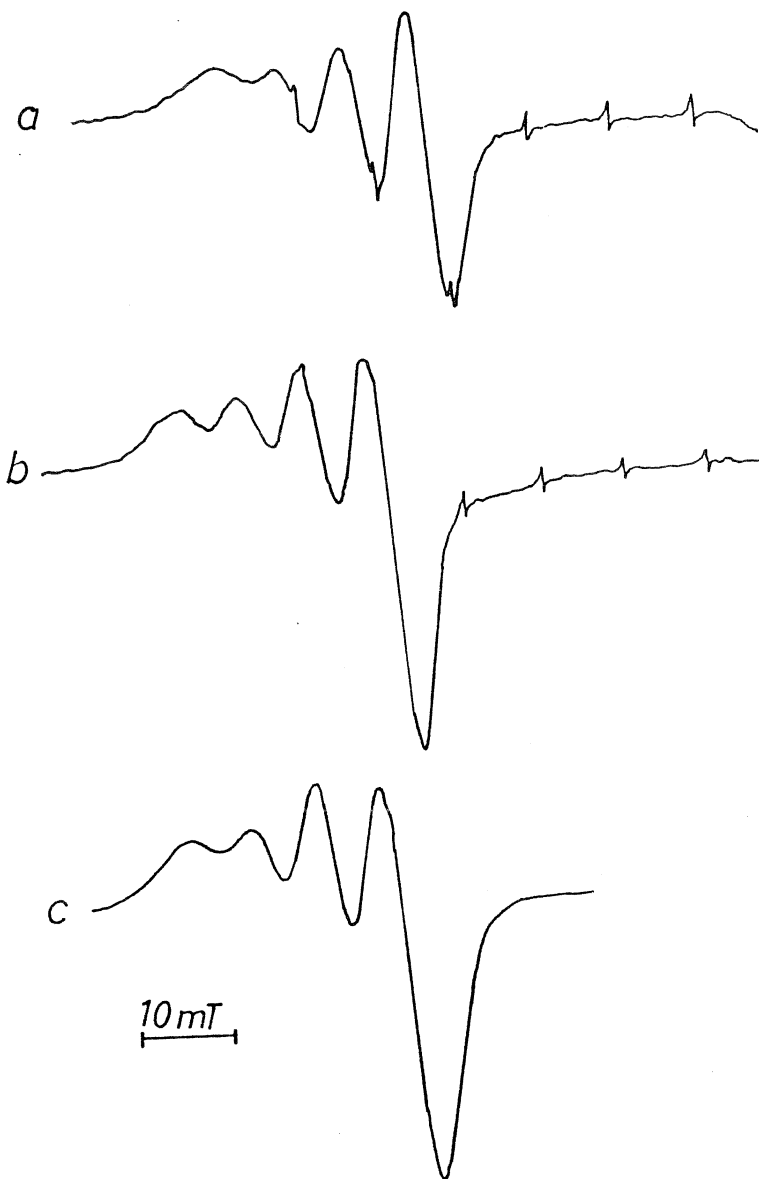
náció miatt [80]. A kristályrácsba bevitt átmenetifémionok ESR-spektruma általában csak igen kismértékben változik a hőmérséklet függvényében. Kivételt képez néhány *Janh-Teller* aktív kristály, melyben az alapállapot pálya-degenerációja miatt dinamikus torzulás lép fel. Ilyen effektust oktaédes szimmetriájú környezetbe vitt  $\text{Cu}^{2+}$ - és  $\text{Ni}^{+}$ -ionok esetén találtak [36,72-78], ahol a  $^2E$  szimmetriájú dublett alapállapot valamelyik köbös tengely irányában való vibrációs torzulás miatt hasad fel és a molekula a különböző irányú torzulási lehetőségek között alagút-effektussal leírható átmeneteket hajt végre [81]. Magasabb hőmérsékleten, ahol ez az átmenet gyors (többnyire 77 K körül) az anizotrop effektusok kiátlagolódása miatt izotrop ESR-spektrum figyelhető meg, ami a hőmérséklet csökkentésével fokozatosan kiszélesedik, majd mélyhőmérsékleten (1-2 K körül) anizotrop jelalakba megy át.

Ebben a fejezetben a fentiekkel részben analóg hőmérsékleti effektusról számolok be cink-biszhisztidin rácsba bevitt  $\text{Cu}^{2+}$ -ionok esetén. Esetünkben a magas hőmérsékletű izotrop és az alacsony hőmérsékletű anizotrop jel átalakulása nem folyamatosan, hanem egy jól definiált hőmérsékleten megy végbe és az átalakulás hőmérsékleti hiszterézist mutat. Az átalakulásnak ezek az anomáliás sajátosságai arra utalnak, hogy esetünkben egy új típusú dinamikus *Janh-Teller* effektust figyeltünk meg.

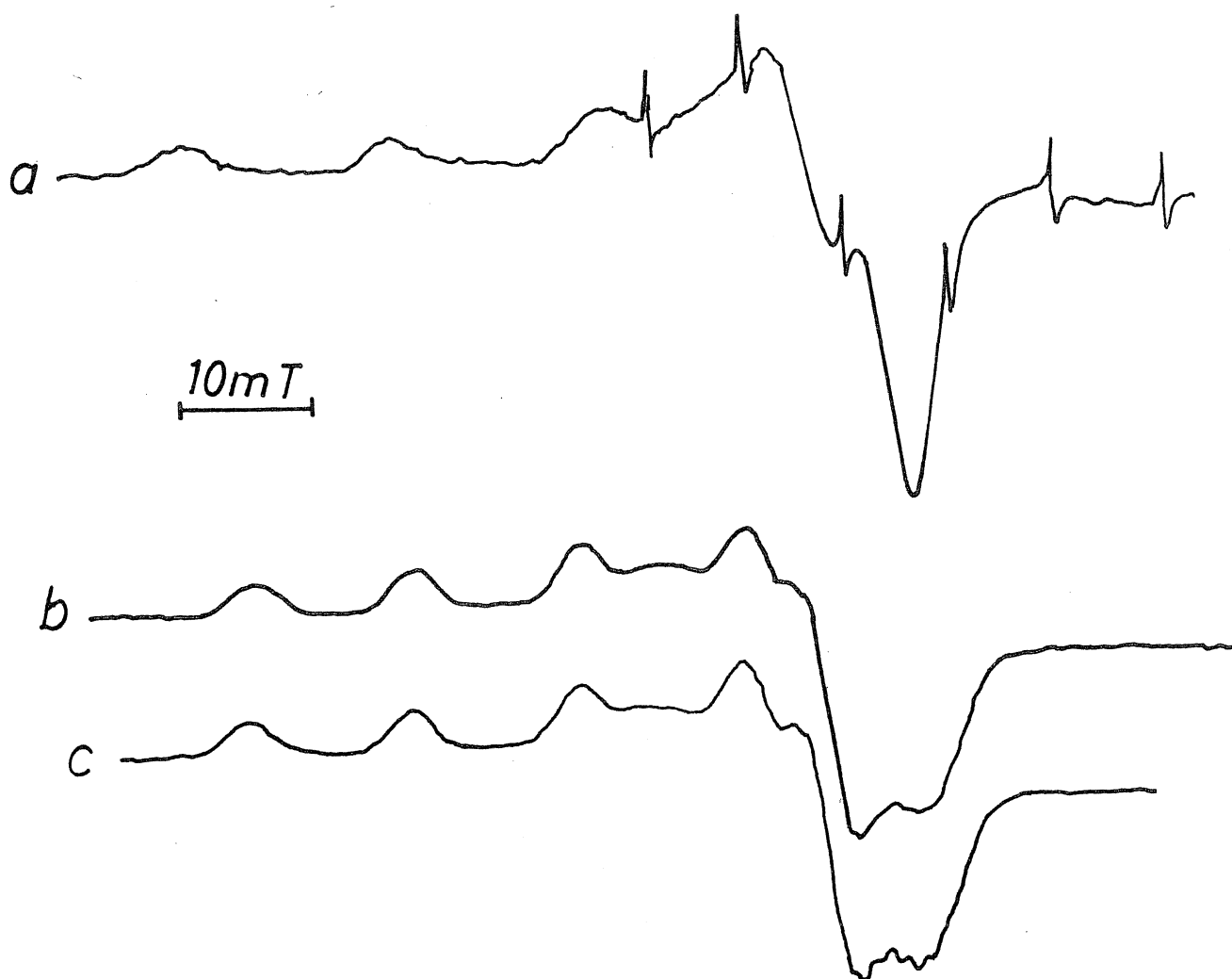
Tiszta réz(II) és 1:100 keverési arányú réz(II)/cink(II) dopolt komplexeket egyaránt vizsgáltunk. Semleges PH-án előállítottunk L-hisztidin bisz-komplexeket (bisz-(L-hisztidinato)-réz(II)-

dihidrát:  $\text{Cu}(\text{L-His})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és rézzel dopolt bisz-(L-hisztidinato)-cink(II)-dihidrát:  $\text{Cu/Zn}(\text{L-His})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), valamint L-hisztidin-D-hisztidin vegyes komplexeket (L-hisztidinato-D-hisztidinato-dihisztidin-akva-réz(II)-tetrahidrát:  $\text{Cu}(\text{DL-His})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  és rézzel dopolt L-hisztidinato-D-hisztidinato-cink(II)-pentahidrát:  $\text{Cu/Zn}(\text{DL-His})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). A komplexek összetételét kémiai analízis és termogravimetria segítségével ellenőriztük [A5]. Polikristályos pormintákon, folyadék és lefagyasztott vizes oldatokban egyaránt vizsgáltuk az ESR-spektrumokat széles hőmérsékleti tartományban [A5].

A dopolt bisz-L-hisztidin és a vegyes DL-hisztidin komplexek ESR-spektruma egyaránt anomális hőmérsékleti effektusokat mutatott. A bisz-komplex esetén a polikristályos minta spektruma  $8^\circ\text{C}$  fölött meglepően hasonló a megfelelő réz-komplex vizes oldatának azonos hőmérsékleten felvett spektrumához, bár a porminta jelének negyedik vonala nagyobb és az egyes vonalak közel 10 mT-vel a kisebb mágneses tér irányában vannak eltolva (4-1.ábra). A minta hőmérsékletét  $0^\circ\text{C}$  alá hűtve a spektrum a folyadékokra jellemző alakból közbenső típusú jelformák felvétele nélkül hirtelen átmegegy a szilárd fázisra jellemző axiális szimmetriájú por-spektrumba. A spektrum szerkezete hasonló az alacsony hőmérsékleten felvett lefagyasztott oldat színeképehez (4-2.ábra). A folyadék és szilárd jellegű spektrum átalakulása hőmérsékleti hiszterézist mutat: amíg hűtéskor az átmenet  $0^\circ\text{C}$  alatt, addig melegítéskor  $8^\circ\text{C}$  fölött figyelhető meg. A  $0$  és  $8^\circ\text{C}$  közötti hőmérsékleti intervallumban a spektrum folyadék, illetve szilárd jellegét hosszú ideig megtartja attól függően,

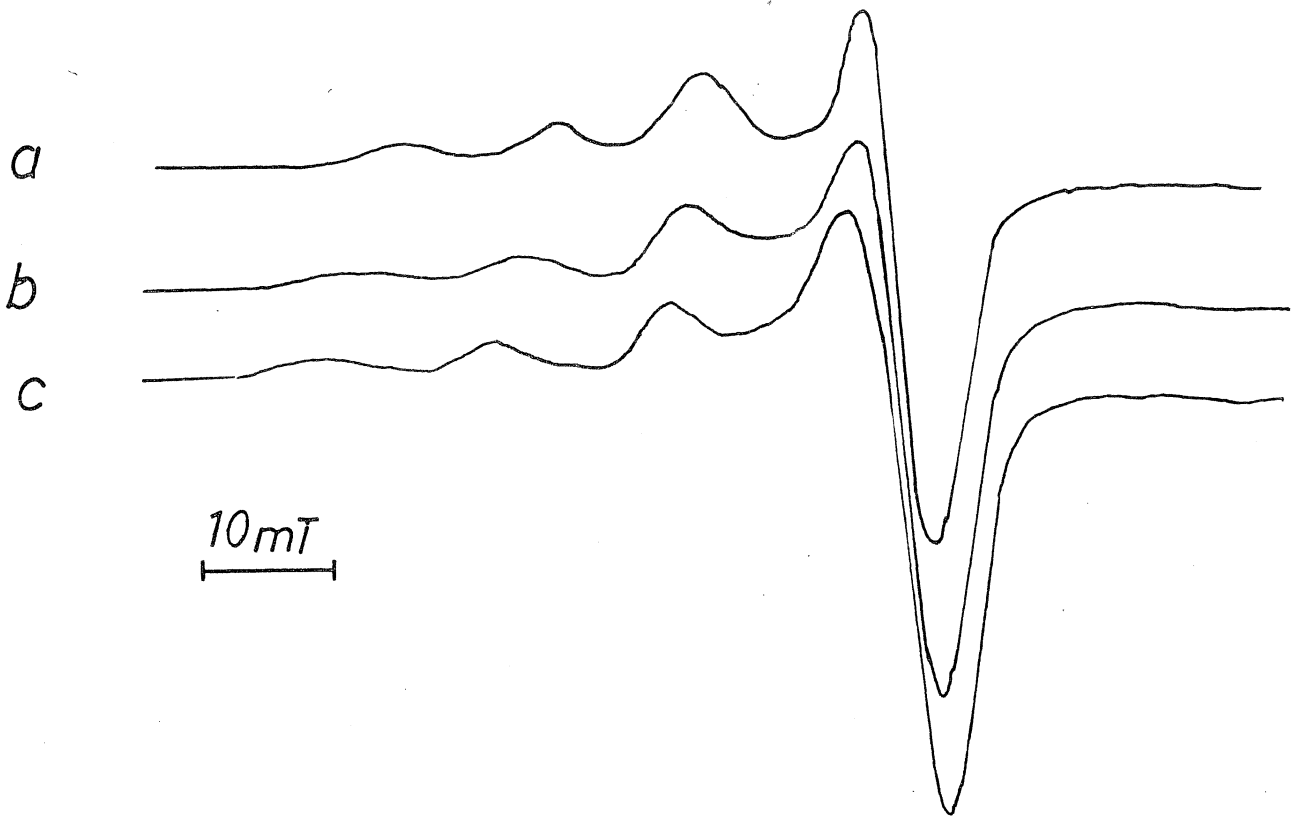


4-1.ábra: A réz(II)-bisz-(L-hisztidin) komplex ESR-spektruma:  
a: vizes oldatban 12 °C-on, b: a cink(II)-komplex rácsában 12 °C-on, c: számítógépes szimuláció a 4-1.táblázat paramétereivel. Az a és b spektrumokon a Mn(II): MgO marker jelei is láthatók.



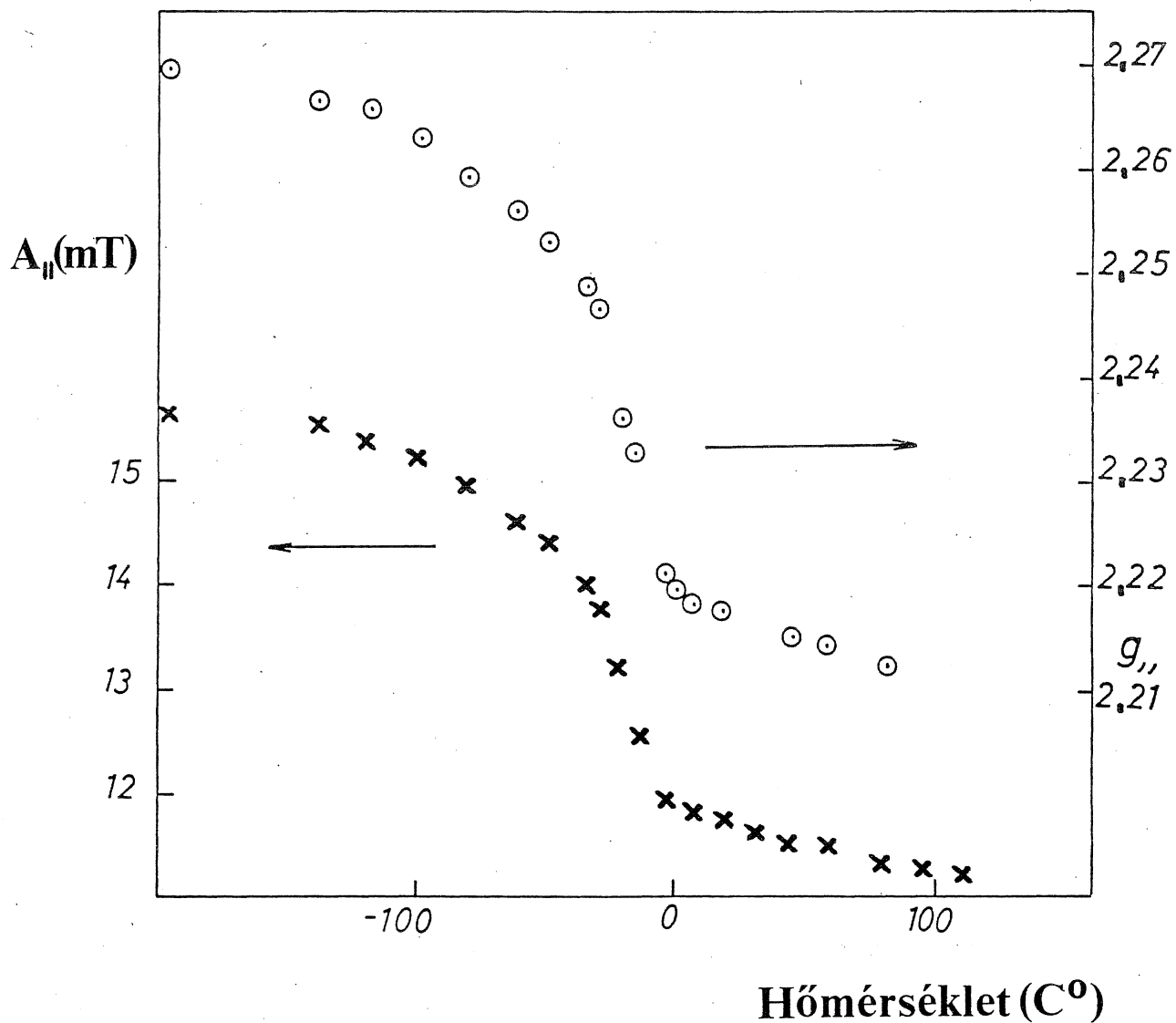
4-2.ábra: Réz(II)-bisz-(L-hisztidin) komplex ESR-spektruma,  
a:  $-125^{\circ}\text{C}$ -on lefagyasztott vizes oldatban, b és c:  $-4^{\circ}\text{C}$ -  
on a cink(II)-komplex rácsában, az előbbi szobahőmérséklet-  
ről való hűtés, az utóbbi 77 K-ról való felmelegítés után.

hogyan előzetesen a mintát magasabb hőmérsékleten (pl. szobahőmérsék-  
leten), vagy alacsonyabb (pl. cseppfolyós levegő) hőmérsékleten  
tartottuk.



4-3.ábra: Cink(II)-komplex rácsába ágyazott réz(II)-(L-hisztidin)-(D-hisztidin) ESR-spektruma a: -14 °C-on, b: -20 °C-on és c: -24 °C-on.

A dopolt vegyes komplex por-spektruma valamennyi hőmérsékleten a szilárd fázisra jellemző alakú és axiális szimmetriával írható le. Itt a hőmérsékleti anomália -20 °C körül a jelalak gyors változásában jelentkezik (4-3.ábra). A spektrumokból meghatározott mágneses paraméterek is ebben a hőmérsékleti tartományban változnak a leggyorsabban (4-4.ábra), és itt a legelmosódottabbak a párhuzamos főértékekhez tartozó hiperfinom vonalak is. Ilyen vonalkiszéledést



4-4.ábra: Cink(II)-komplex rácsába ágyazott réz(II)-(L-hisztidin)-(D-hisztidin) mágneses paramétereinek ( $g_{||}$  és  $A_{||}$ ) hőmérsékletfüggése.

$10^8 \text{ s}^{-1}$  frekvenciájú gátolt molekuláris forgás okozhat. A fenti hőmérsékleti anomáliák csak a cink-rácsba vitt réz(II)-centrumokra jellemzőek: sem a réz-hisztidin porminták, sem vizes oldataik (fo-

lyadék és lefagyasztott) spektruma nem mutatott szokatlan hőmérsékleti effektust. A réz-ionok más cink-aminósav rácsokba való bevitele sem vezet hőmérsékleti anomáliákhoz az ESR-spektrumban [82], sőt még a mono-hisztidin komplexben sem figyeltünk meg ilyen jelenséget.

#### 4.3.

A fentiekben ismertetett anomális hőmérsékleti effektusokat a hisztidin molekulák mozgásaival hozzuk kapcsolatba. Meggondolásainkat a réz- és a cink-komplexek eltérő térszerkezetére alapozzuk. A röntgen-diffrakciós vizsgálatok szerint [83-85] a cink-bisz-hisztidin komplexekben a fémionhoz négy nitrogénatom koordinálódik (egy-egy amino és imidazol nitrogén) tetraéderes elrendeződésben. A cinkhez kapcsolódó két hisztin- (vagy két L-hisztidin, vagy egy D- és egy L-hisztidin) molekula síkja merőleges egymásra. A réz-hisztidin-komplexek közül csak a vegyes komplexek szerkezetére áll rendelkezésre röntgen-diffrakciós vizsgálat [86], míg a bisz-L-hisztidin-komplex szerkezetére spektroszkópai és potenciometrikus mérésekből következtettek [86]. Ezek szerint a hisztidin-molekulák koordinációs módja a réz-komplexekben azonos a cink-komplexekével, de a hisztidin-molekulák síkja párhuzamos, tehát a négy nitrogén a fém körül négyzetes-planáris elrendeződésű. További lényeges különbség a cink- és réz-komplexek szerkezete között, hogy a cink-rácsban nincs a fémionhoz közvetlenül koordinálódó víz, hanem valamennyi a háromdimenziós hidrogénhidás struktúra részeként a rácsszerkezetet



stabilizálja, szemben a réz-rácscsal, ahol két víz-molekula közvetlenül koordinálódik a fémhez, kiegészítve a négyzetes-planáris struktúrát torzult oktaéderes szerkezetre.

Ha a cink-komplex rácsába a fém helyére réz-ionokat viszünk, a tetraéderes lokális szimmetria miatt a  $3d^9$  konfiguráció alapállapota háromszorosán degenerált lesz ( ${}^2T_1$ ). Mivel a degenerált állapot nem stabilis, így sztatikus, vagy dinamikus *Jahn-Teller* torzulásra kell számítani. Tetraéderes szimmetriájú környezetben lévő  $Cu^{2+}$ -ionok esetében eddig nem számoltak be olyan hőmérsékleti effektusokról, ami dinamikus *Jahn-Teller* torzulásra mutatna, valameny-nyi esetben sztatikus (rombos vagy tetragonális) torzulás vezetett a degeneráció megszűnéséhez [87-99]. Ezzel szemben a szabályos (vagy csak kismértékben torzult) oktaéderes környezetben lévő  $Cu^{2+}$ -ionoknál több esetben is dinamikus *Jahn-Teller* effektust figyeltek meg [36,72-78]. Ezt avval magyarázták, hogy a  ${}^2E$  degenerált alapállapot megfelelő szimmetriájú  $3d$  pályái  $\sigma$ -kötést alkotnak a donor-atomokkal, ami a vegyérték kötések hosszának érzékenyebb változásával jár együtt [36]. Mivel az eddigi tapasztalatok szerint tetraéderes szimmetriájú rézionok esetén vibrációs eredetű dinamikus *Jahn-Teller* hatás nem lép fel és esetünkben a folyadékszerű spektrum szilárd fázisra jellemző spektrumba való átalakulása nem átmeneti jellegűen keresztül történik, arra következtettünk, hogy a spektrum változások a hisztidin-molekula forgásától származnak. A forgást úgy képzeljük el, hogy a cinket rézzel helyettesítő rácspontokban a hisztidin-molekulák síkja az eredeti merőleges pozícióból párhuzamos-

ba fordul. Ez az átfordulás akkor következhet be, ha a rács víz-molekulái is átrendeződnek. Ezt a lehetőséget valószínűsíti a víz oxigénjeinek nagy amplitúdójú termikus mozgása a cink-rácsban [83-85]. Az átrendeződés során a háromdimenziós hidrogénhidás szerkezetből két víz-molekula beléphet a réz koordinációs szférájába, és így lokálisan ugyanolyan geometria alakul ki, mint ami a réz-komplex rácsában van. Feltételezésünk szerint a spektrum fázisátmenet-szerű változása a víz-molekulák fém-koordinált helyzetből a hidrogénhidás szerkezetbe való átlépésével függ össze. Alacsony hőmérsékleten a víz-molekulák elfoglalják a réz körüli axiális pozíciókat, és így a hisztidin-molekulák forgását nem teszik lehetővé. Magasabb hőmérsékleten a vízmolekulák kilépnek a réz koordinációs szférájából, amiért lehetőség nyílik a hisztidin-molekuláknak a N-Cu-N szög felezője körüli egytengelyes forgásra.

A hisztidin-molekulák egytengelyű forgásán alapuló modell segítségével az észlelt spektrális változásokat kvantitatívan magyarázhatjuk. Induljunk ki az alacsony hőmérsékleten detektálható axiális szimmetriájú spektrumból, amit a párhuzamos és merőleges főértékekkel jellemezhetünk:

$$g_{\parallel} = g_{zz} \quad \text{és} \quad A_{\parallel} = A_{zz} \quad (4-1)$$

illetve

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} \quad \text{és} \quad A_{\perp} = A_{xx} = A_{yy}, \quad (4-2)$$

ahol z a koplanáris hisztidin-molekulák síkjára merőleges, míg x és y a megfelelő N-Cu-N szögek felezőjének iránya. Izotrop folyadék-

ban mint láttuk (lásd (3-23)) az anizotrop kölcsönhatások teljesen kiátlagolódnak:

$$g_0 = 1/3(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad \text{és} \quad A_0 = 1/3(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) . \quad (4-3)$$

Egytengelyű forgás esetén már csak részleges kiátlagolódás jöhet létre. Jelöljük x-szel a forgási tengely irányát. Ekkor az y és z irányú komponensek átlagolódnak ki, míg az x-komponensek nem változnak. Az így létrejövő kvázi-axiális szimmetriájú rendszer főértékei:

$$g'_{\parallel} = g_{xx} \quad \text{és} \quad A'_{\parallel} = A_{xx} , \quad (4-4)$$

illetve

$$g'_{\perp} = 1/2(g_{yy} + g_{zz}) \quad \text{és} \quad A'_{\perp} = 1/2(A_{yy} + A_{zz}) . \quad (4-5)$$

Az alacsony hőmérsékletű spektrumot axiális szimmetria feltetelezésével sikerült szimulálni. A szimuláció akkor adott jó egyezést a kísérleti görbével, ha figyelembe vettük a négy nitrogén nem felbontott hiperfinom struktúráját is. A folyadékszerű spektrum szimulációját két különböző módon kíséreltük meg: mint izotrop spektrumot és mint kvázi-axiális spektrumot. Jó egyezést csak az utóbbi esetben kaptunk (lásd 4-1.ábra), mert az izotrop spektrumban a negyedik vonal intenzitása kisebb volt mint a kísérleti görbe megfelelő csúcsa. A kvázi-axiális spektrumban viszont a parallel rész éppen a negyedik vonalra esett, ami reprodukálta az anomális intenzitás arányt. A szimulációval nyert paramétereket, kiegészítve a lefagyasztott oldatra és a nem hígított réz-komplexekre vonatkozó adatokkal, a 4-1.táblázatban foglaljuk össze. A táblázat adataiból az is látha-

4-1.táblázat: A réz(II)-bisz-(L-hisztidin)-komplexek ESR-spektrumából meghatározott mágneses paraméterek

Hígítás	Hőmérséklet (°C)	g-faktorok	Hiperfinom-csatolás (mT)	
nincs	14	$g_0 = 2,119$		
nincs	-125	$g_0 = 2,120$		
Zn-komplex	-4	$g_{\perp} = 2,070; g_{\parallel} = 2,278$	$A_{\perp} = 2,5; A_{\parallel} = 13,9$	a
Zn-komplex	12	$g'_{\perp} = 2,162; g'_{\parallel} = 2,078$	$A'_{\perp} = 7,0; A'_{\parallel} = 1,0$	b
víz	12	$g_0 = 2,122$	$A_0 = 6,8$	c
víz	-125	$g_{\perp} = 2,057; g_{\parallel} = 2,238$	$A_{\perp} = 2,4; A_{\parallel} = 17,4$	a

A számítógépes szimuláció során négy ekvivalens nitrogén csatolással számoltunk, melynek értékei: a)  $a_{N_{\perp}} = 1,3$  mT,  $a_{N_{\parallel}} = 0,8$  mT; b)  $a_N = 1,05$  mT; c)  $a_N = 1,2$  mT.

tó, hogy a kvázis-axiális modellnek megfelelő (4-4) és (4-5) egyenletek jól adják vissza az alacsony- és a magashőmérsékletű spektrumokból kiolvasható adatok közötti összefüggést. Az oldatban és a 8 °C fölött polikristályos mintában felvett spektrumok eltolódása is érthető, hiszen az első esetben a vonalak helyét (4-1), a másodikban a (4-5) összefüggés határozza meg.

A fentiekben elmondottak csak a bisz-L-hisztidin-komplexre vonatkoznak. A vegyes komplexben -20 °C körül észlelt átalakulás úgy változtatja meg a paramétereket, hogy azok közelednek a kvázis-axiális spektrumnak megfelelő (4-1) és (4-5) értékekhez, de azt nem érik

el. Ez a fenti modellel úgy értelmezhető, hogy ekkor a víz-molekulák átrendeződése után sem forog a hisztidin-molekula szabadon, hanem csak az N-Cu-N szög körül torziós oszcillációt végez. Ebben az esetben a forgás gátoltságát a D-hisztidin és az L-hisztidin térhelyzetéből adódó nagyobb szterikus kölcsönhatás okozhatja.

A fázisátmenet hiszterézise a bisz-L-hisztidin-komplexek esetén szintén értelmezhető a hisztidin-molekulák forgásával. Feltételezésünk szerint a rézhez koordinált víz kilépése indítja meg ezt a forgást. A hisztidin-molekulák forgása viszont akadályozza a víz-molekulák visszaugrását a réz-ion melletti pozíciókba, ezért hűtéskor alacsonyabb hőmérséklet szükséges a fázisátalakuláshoz, mint amilyen hőmérsékleten az átalakulás bekövetkezik, ha a mintát melegítjük.

#### 4.4.

Anomális hőmérsékleti effektusokat figyeltünk meg a cink(II)-bisz-L-hisztidin és a cink-(II)-D-hisztidin-L-hisztidin vegyes komplexbe vitt réz(II)-ionok ESR-spektrumában. A jelenséget molekuláris forgást előidéző *Jahn-Teller* hatással magyaráztuk. A bisz-komplex magasabb hőmérsékleten megfigyelt folyadékszerű spektrumát a hisztidin-molekulák tengely körüli forgásával hoztuk összefüggésbe, míg a vegyes komplexekben az anomális paraméter változást torziós oszcillációval értelmeztük. A spektrum fázisátalakulásra mutató változását a víz-molekulák rézhez koordinált pozíciójából való kilépésével értelmeztük. A fázisátalakulás hiszterézisét a molekulaforgás átrendeződést gátló hatására vezettük vissza.

## 5. ESR-SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA TÖLTŐANYAGOK ORIENTÁCIÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA POLIMER KOMPOZITOKBAN

### 5.1.

A második és harmadik fejezetben bemutattuk, hogy a mágneses kölcsönhatások anizotropiája miatt a rezonancia vonalak helye függ az egykristály mágneses térhez képesti orientációjától. Polikristályos mintákban, ahol a kristallitok minden orientációt egyenlő valószínűséggel vesznek fel, a különböző orientációkhoz tartozó spektrumok szuperpozíciója figyelhető meg. Az így kapott por-spektrum néhány karakterisztikus csúccsal rendelkezik azoknál a tér értékeknél, ahol a rezonancia a mágneses kölcsönhatások valamelyik fő-tengely irányával párhuzamos tér mellett lép fel [100,101]. Ha a szimmetria axiális, akkor ennek megfelelően párhuzamos és merőleges sávokról beszélhetünk. Ilyen spektrumot láthattunk a 4-2. ábrán is. Részleges rendezettség esetén a párhuzamos és merőleges sávok intenzitás aránya eltolódik, sőt magasfokú rendezettségénél a pozíciója is. Az ESR-spektroszkópiát ez a tulajdonsága teszi alkalmassá rendezettség vizsgálatára. Kiterjedten vizsgálták ezzel a módszerrel polimerek kristályos fázisának rendeződését mechanikai deformációk hatására [70]. Sugárzással szabad gyököket létrehozva polimerekben, a minta megnyújtása után megfigyelhető a sávok helyének orientációfüggése, ami a kristályos fázis nagymértékű rendezettségére utal. Újabban néhányan a polimerek amorf-fázisában is vizsgálták [102-105] a mechanikai deformációk által létrehozott rendezettséget, aminek

mértéke lényegesen kisebb a kristályos fázisénál. Itt orientációs probaként paramágneses molekulákat diffundáltattak a polimer mátrixba, melyek a polimerlánccal való kölcsönhatás révén a láncsal együtt orientálódnak. Itt a rendezettség kisebb foka miatt csak a sávintenzitások változása figyelhető meg.

Rendeződési folyamatok töltőanyagot és egyéb összetevőket tartalmazó polimer kompozitokban is létrejönnek mechanikai deformációk hatására. Ez esetben megkülönböztethetjük a polimerláncok és a polimer töltőanyagának rendeződését. A töltőanyag rendeződése akkor számottevő, ha a kristályok ún. anizometria faktora, ami a legnagyobb és legkisebb kristályméret arányát adja meg, viszonylag nagy (10 feletti érték). Ilyen rendszerekre vonatkozó ozmometrikus és elektronmikroszkópiás vizsgálatokat összegezte *Utrackí* [106]. Újabban *Bodor* röntgen-diffrakciós mérésekkel mutatta ki [107], hogy lehetséges a szálorientáció és a töltőanyag rendezettség összevetése nagy anizometriájú töltőanyag (talkum) esetén. Töltőanyagok orientációját tudomásunk szerint spektroszkópiai módszerekkel még nem tanulmányozták, bár a polimerláncok orientálódását az ESR-en kívül NMR- és IR-spektroszkópiával is vizsgálták [108-109].

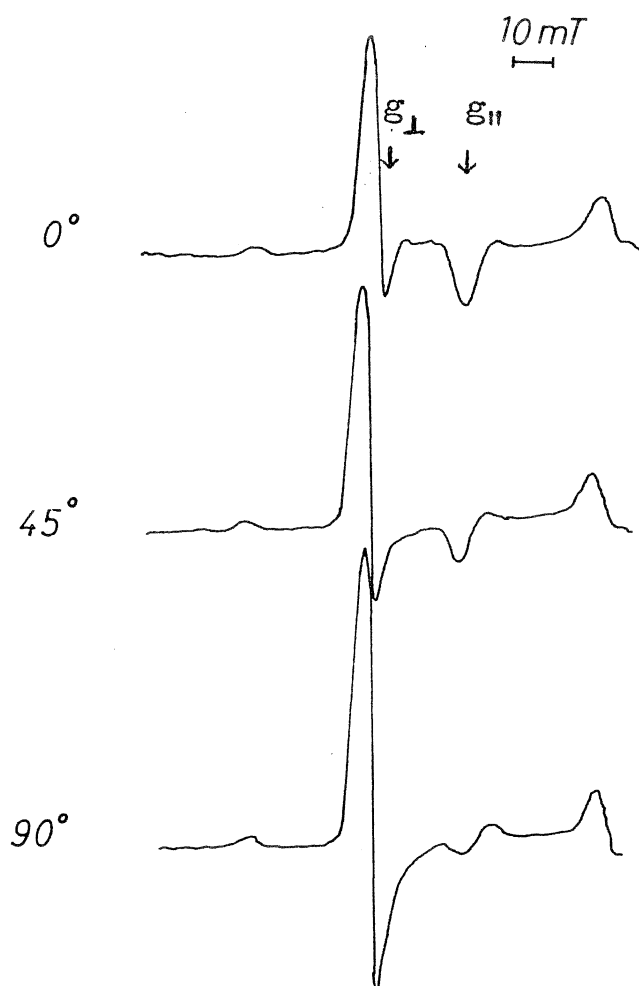
Polimer kompozitok fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatával eredetileg a Tiszai Vegyi Kombinát megbízásából kezdtünk foglalkozni. Az eredeti célkitűzés a kompozit összetétele, a mechanikai tulajdonságok és a molekuláris diffúzió összefüggéseinek tanulmányozása volt, amihez az ESR-spinpróba módszert alkalmaztuk [110-111]. A kompozitokban alkalmazott töltőanyag, finomra őrölt kalcit-

por, szennyezésként tartalmazott különböző paramágneses centrumokat is. A vizsgálatok "melléktermékeként" kiderült, hogy a töltőanyagban lévő szennyezések ESR-spektruma változik a préselt és megnyújtott minták mágneses térhez képesti orientációjának függvényében. Ez a megfigyelés vetette fel az ötletet, hogy az ESR-spektrum orientációfüggéséből következtessünk a töltőanyag rendezettségének jellegére és nagyságára. A módszer kidolgozását indokolta, hogy csak korlátozottan áll rendelkezésre töltőanyag orientációját mérő eljárás és ezek is erősen anizometrikus anyagokra vonatkoznak, ahol a rendezettség jelentősen nagyobb, mint amit esetünkben a kevésbé anizometrikus örölt kalcit-poroknál várni lehet. Ebben a témában elért eredményeinkről [A6,A7] számolok be a következőkben.

## 5.2.

A kalcit típusú  $\text{CaCO}_3$  kristályokban lévő paramágneses centrumok közül a szubsztitúciós  $\text{Mn(II)}$ -centrum [112] és a különböző rács defekt-centrumok [113-115] ESR-jele egyaránt alkalmasnak bizonyult a rendezettség nyomon követésére. A defekt-centrumok közül kiválasztott jel (valószínűleg  $\text{CO}_3^{3-}$ ) axiális  $g$ -tenzorral jellemezhető ( $g_{\perp} = 2,0034$  és  $g_{\parallel} = 2,0021$ ) és jól elkülönült merőleges és párhuzamos sávokkal (5-1.ábra) rendelkezik. A  $\text{Mn(II)}$ -centrum jele már jóval összetettebb, mert az  $I = 5/2$ -nek megfelelő hat megengedett hiperfinom-átmenethez a  $g$ -tenzor, a hiperfinom-tenzor és a zérustér-tenzor is ad járulékot. Mivel a  $g$ - és hiperfinom-tenzorok anizotro-





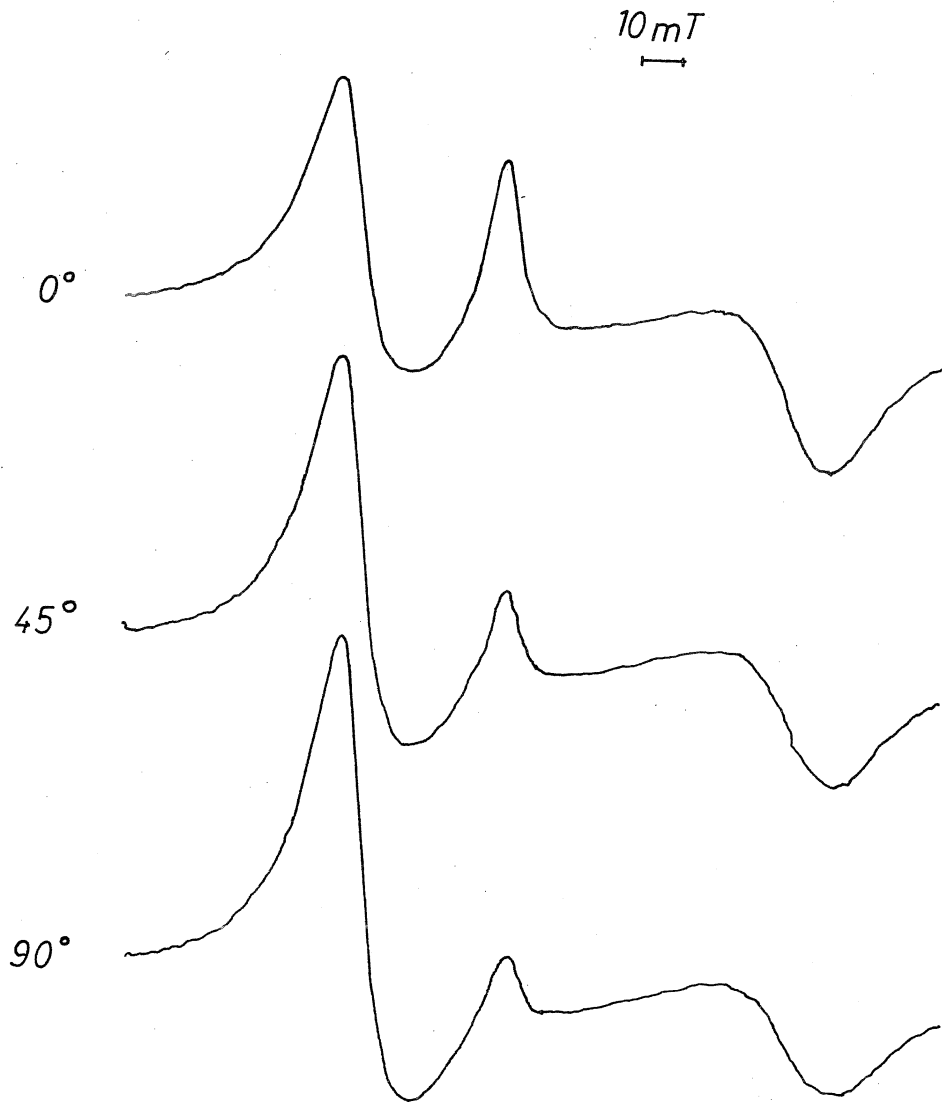
5-1. ábra: A kalcit-por (Durcal 2) defekt-centrumának ESR-csúcsai PE-alapú préselt kompozitokban: a mágneses tér  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  és  $90^\circ$ -os szöget alkot a préselés direktorával.

piája kicsi, a jelalak elsősorban az axiális szimmetriájú zérustér-kölcsönhatástól függ, melynek hatását a perturbációszámítás harmadik közelítéséig vesszük figyelembe [116-117]:

$$B_r(\vartheta) = B_0 - AM - (A^2/2B_0)(I(I+1) - M^2 + 8DM(2 - 3\sin^2\vartheta)/B_0) - (D^2/B_0)((1 - AM/B_0)\sin^4\vartheta - 2(1 - 9AM/B_0)\sin^2\vartheta), \quad (5-1)$$

ahol  $\vartheta$  a szimmetriatengely szöge a mágneses térrel,  $B_0$  a  $g=2$ -nek megfelelő rezonanciatér,  $A$  az izotrop hiperfinom-állandó,  $D$  a zérustér-kölcsönhatás axiális komponense mT egységben kifejezve,  $M$  az  $Mn^{55}$  mag mágneses-kvantumszáma. Az  $M=5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  és  $-5/2$  értékekhez hat megengedett hiperfinom-vonalszerkezet tartozik. Az egyes szerkezeteken belül növekvő tér-sorrendben a  $\vartheta=90^\circ$  merőleges, a  $\vartheta=0^\circ$  párhuzamos és a  $\vartheta=45^\circ$  nem-főirányú sávok figyelhetők meg. A különböző  $M$ -értékű vonalszerkezetekben eltérő a három sáv szeparációja, melyek közül méréseink során a negyediket ( $M=-1/2$ ) vizsgáltuk, mert itt a három sáv jól elkülönül egymástól (5-2. ábra).

Annak demonstrálására, hogy a polimerek szerkezetétől függ a töltőanyag rendezettségének mértéke polietilén (PE), polipropilén (PP), polisztirol (PS) és PVC alapú kompozitokat vizsgáltunk. Az egyes polimer kompozitok részletesebb jellemzését a mellékelt közlemények [A6, A7] kísérleti részében adjuk meg. Töltőanyagként két különböző típusú kalcit órleményt (Durcal 2 és Millicarb) használtunk. A mintakészítés során kétféle behatás idézett elő rendezettséget: lemezpréselés és a préselt lemezből kivágott mintadarab megnyújtása. Lemezpréseléskor a rendezettségi eloszlás szimmetriatengelye (direktor) a lemez normálisának irányába (z-tengely) mutat,



5-2. ábra: A negyedik Mn(II) hiperfinom-vonal sávjai PE-alapú préselt polimer kompozit ESR-spektrumában, a mágneses tér  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  és  $90^\circ$ -os szöget alkot a préselés direktorával.

tehát a direktor és a folyási irány merőleges egymásra. Nyújtáskor viszont a nyújtási irány (x-tengely) lesz az eloszlás szimmetria-tengelye, tehát ekkor a direktor párhuzamos a folyási iránnyal,

másszóval a vizsgált két esetben ellenkező értelmű orientációs eloszlás várható. Az elektronmikroszkópos felvétel szerint (5-3.ábra) a Durcal 2 porok kristályain kis lapocskák figyelhetők meg, míg a Millicarb felvételén nem látható morfológiai jellegzetesség. Lemezpréseléskor várhatólag a lapocskák síkba fordulnak, azaz megnövekszik annak valószínűsége, hogy a lapocskák normálisa párhuzamos a

## Durcal 2

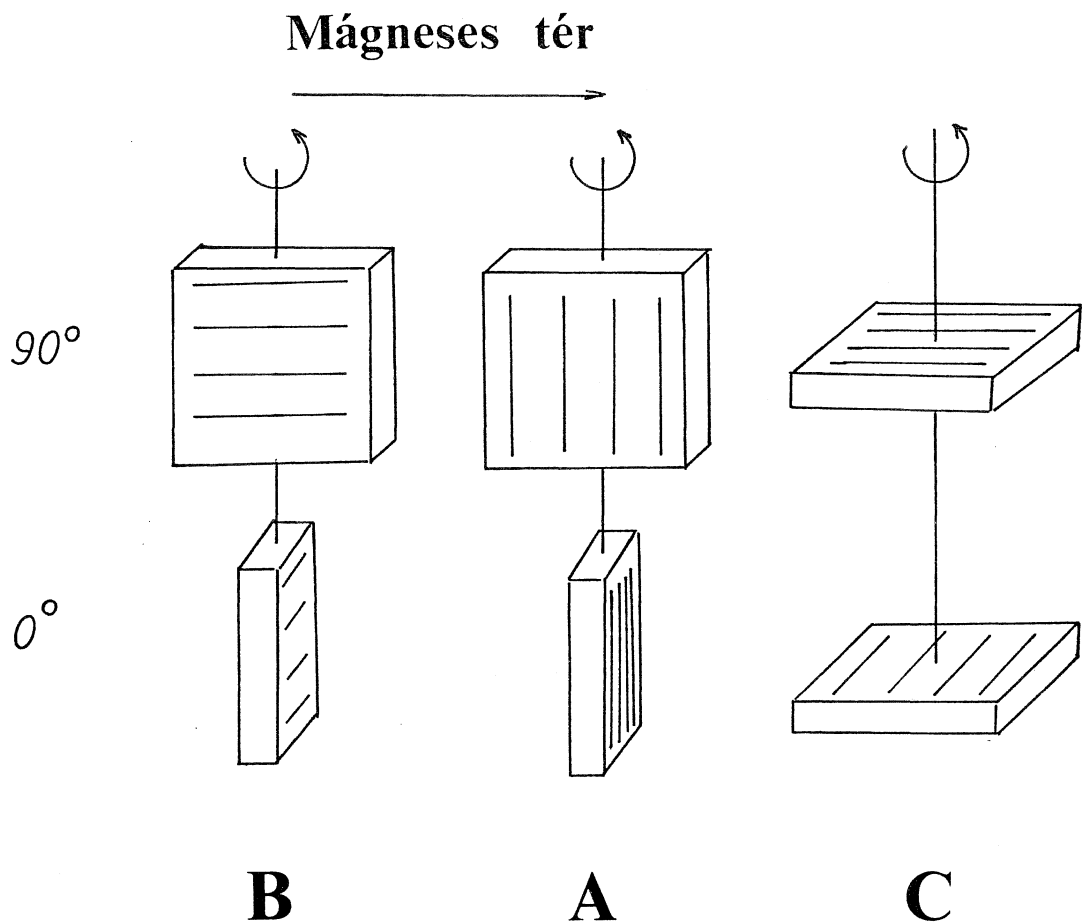
## Millicarb



5-3.ábra: A Durcal 2 por (balról) és a Millicarb por (jobbról) elektronmikroszkópos felvétele 6000-szeres nagyításban.

préselt lemez normálisával. Megnyújtás esetén viszont az várható, hogy a lapocskák síkje áll be párhuzamosan a nyújtási iránnyal, azaz a lapocska normálisa merőlegesen rendeződik a direktorhoz képest.

Annak érdekében, hogy a préselés és a nyújtás hatására létrejövő rendezettséget külön tudjuk vizsgálni, három egymásra merőleges tengely körül forgattuk a lemez alakú mintákat (5-4.ábra):



5-4.ábra: A préselés és nyújtás után kivágott mintalapok forgatása az (A), (B) és (C) elrendezésben, a vonalkázás mutatja a megnyújtás irányát. (A): a forgatási tengely párhuzamos az x-nyújtási iránnyal, (B): a forgatási tengely a lemez síkjában van és merőleges a nyújtási irányra (y-körüli forgatás), (C): a forgatási tengely merőleges a lemezre (z-körüli forgatás).

(A): a forgatási tengely párhuzamos az x-nyújtási iránnyal,

(B): a forgatási tengely a lemez síkjában van és merőleges a nyújtási irányra (y-körüli forgatás),

(C): a forgatási tengely merőleges a lemezre (z-körüli forgatás).

Mivel a goniométer forgatási tengelye a mágneses térre merőlegesen van felszerelve, ezért az (A) elrendezésben a forgatás során a megnyújtási irány végig merőleges marad a térre és csak a préselési direktor iránya változik. Ez a kísérlet tehát a préselés által előidézett rendezettségéről ad felvilágosítást. Az 5-1. és 5-2. ábrákról látható, hogy mind a defekt-centrum, mind a Mn(II)-ion jelében a párhuzamos sáv amplitúdója nő, míg a merőleges sáv csökken, ha a tér iránya párhuzamos a lemez normálisával. Ha viszont merőleges a tér a lemez normálisára, akkor fordított irányú amplitúdóváltozás következik be. A kalcit-egykristályokon végzett mérések szerint a Mn(II)-ionok [112] és a  $\text{CO}_3^{3-}$  defekt-centrumok [113-115] mágneses szimmetriatengelyei a c-kristálytani tengellyel párhuzamosak. Ebből következik, hogy a mikrokristályok legjobban fejlett lapocskáira egyaránt merőleges (vagy azzal kis szöget alkot) a mágneses szimmetriatengely és a c-kristálytani tengely.

A (C) elrendezésben, ahol a lemez z-normálisa körül forgatunk a tér iránya végig merőleges marad a préselés direktorára és csak a nyújtás x-irányának szöge változik a mágneses térhez képest. Ebben a kísérletben tehát a nyújtási orientáció hatását a préselési orientációtól függetlenül vizsgálhatjuk. Ezeknél a forgatásoknál azt találtuk, hogy a párhuzamos sávok intenzitása akkor növekszik

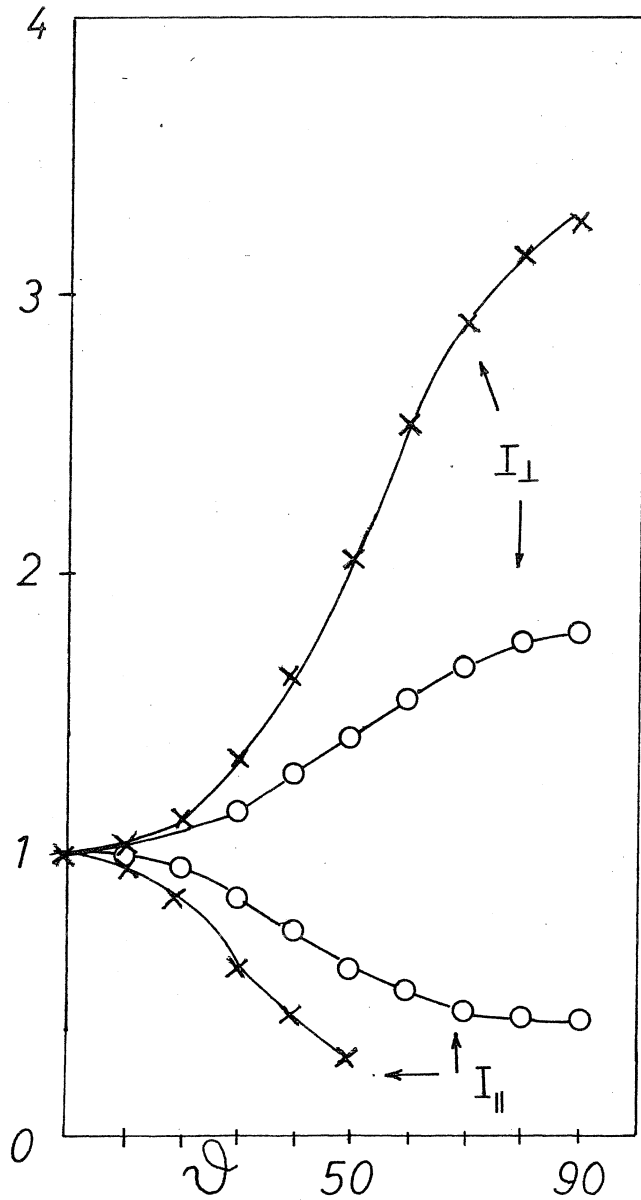
meg, ha az orientációt előidéző megnyújtás x-iránya merőleges a térre, míg ha a tér a nyújtási iránnyal párhuzamos, akkor a párhuzamos sáv intenzitása lecsökken. Ez azt jelenti, hogy a nyújtás hatására a mágneses szimmetriatengely a nyújtási irányra (tehát a direktorra) merőlegesen rendeződik - szemben a préselésnél tapasztaltakkal - ahol a rendeződés a préselési normálissal (tehát a direktorral) párhuzamos irányban ment végbe.

A (B) elrendezésben az y-tengely körüli forgatás során a préselési direktor és a nyújtási direktor mágneses térrel alkotott szöge egyaránt változik, amiért összegződik a két orientációs effektus hatása (lásd 5-5. ábra).

A rendezettség kvantitatív mérését a spektrumok számítógépes szimulálásával oldhatjuk meg. Első lépésben a nem-orientált por-spektrumok szimulálására adunk eljárást. Legyen az egykristály jelalak-függvény  $G(B_r(\vartheta) - B, \Delta B)$ , amely a  $B_r$  centrum körüli Gauss-, vagy Lorentz-görbét (pontosabban a függvények B-szerinti deriváltját) jelöli  $\Delta B$  félszélességi paraméterrel. Ekkor a por-spektrumot a térszöggel arányos  $\sin \vartheta$ -val súlyozott  $\vartheta$ -szerinti integrálással kaphatjuk meg:

$$S(B) = \int_0^{\pi} G(B_r(\vartheta) - B, \Delta B) \sin \vartheta d\vartheta . \quad (5-2)$$

A defekt-centrum spektrumát axiális szimmetriájú g-tenzor föltételezésével számítjuk. Ekkor a  $h\nu$  sugárzás által létrehozott  $\Delta M_S = 1$  átmenet rezonanciafeltétele (2-9)-ből:



5-5. ábra: PE-alapú kompozitban a merőleges és párhuzamos Mn(II)-sávok amplitúdóváltozása (B) elrendezésű mintaforogtatás esetén, o-val jelölt pontok csak a préselt, az x-szel jelölt pontok a préselt és nyújtott mintákra vonatkoznak.

$$h\nu = g\mu_B B_r(\vartheta) \quad (5-3)$$

és felhasználva a g-faktor (2-6) definícióját axiális szimmetria esetén:



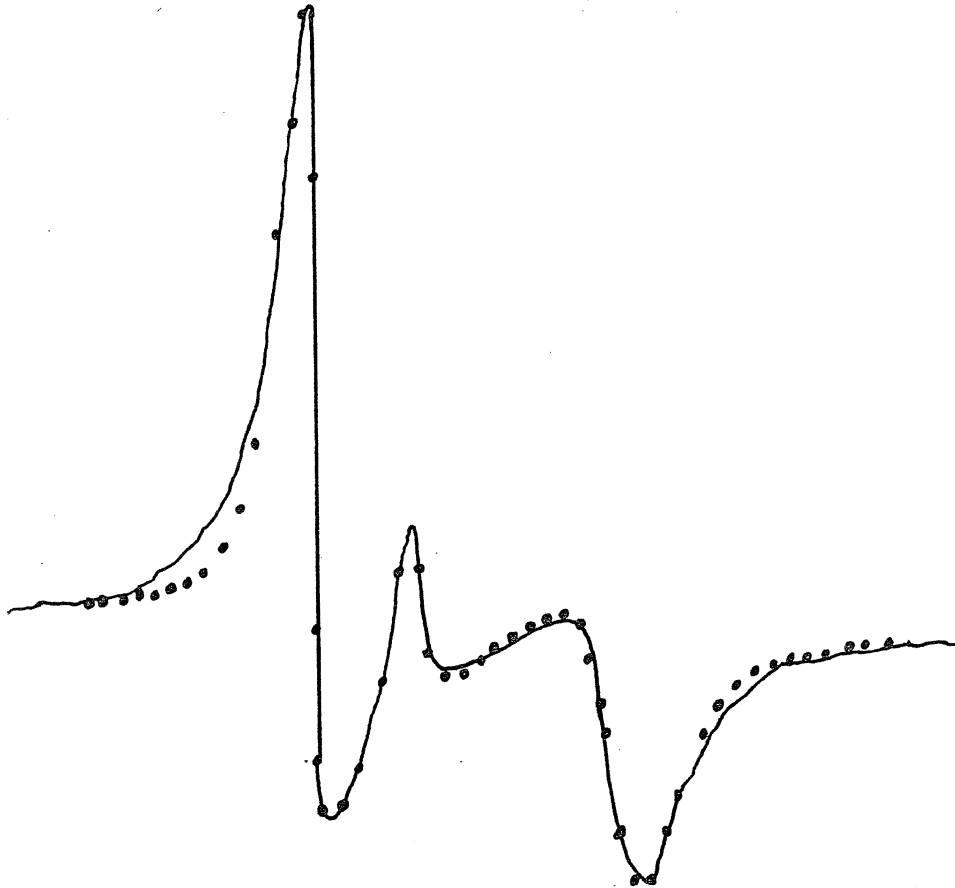
$$B_r(\vartheta) = \frac{h\nu}{\mu_B} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta)^{-1/2}. \quad (5-4)$$

A Mn(II)-jel szimulálásánál a rezonanciatér (5-1) kifejezését használtuk fel. Amíg a defekt-centrum jelének szimulálása nem okoz nehézséget, problémát jelent, hogy az Mn(II)-ion jelében a párhuzamos, merőleges és a  $45^\circ$ -os sávok szélessége nagymértékben különbözik. Ennek oka, hogy az erősen szennyezett  $\text{CaCO}_3$  kristályokban az egyes Mn(II)-ionok környezete jelentősen eltérő [118,119], amiért a spektrum szerkezetét döntő mértékben befolyásoló D zérustér-paraméter értéke centrumról centrumra változik. Hasonló elvek szerint, ahogy korábban a g- és hiperfinom-tenzor komponensek statisztikus eloszlásának hatását a vonalszélességben figyelembe vettük [120], most a D eloszlásának vonalkiszélesítő hatását adtuk meg Gauss-eloszlás esetén [A7]. Az integrálást ily módon végezve, a Mn(II)-centrumok spektrumát is sikerült jól rekonstruálni (5-6.ábra).

Részben rendezett minták spektrumának értékelésénél a mágneses szimmetriatengelynek az orientáció direktorához képesti (ennek szögét jelöljük a továbbiakban  $\vartheta'$ -vel) eloszlásfüggvényét is számításba kell venni. Trigonometrikus Gauss-eloszlást tételeztünk fel:

$$P(\vartheta') = N \cdot \exp(a \cdot \sin^2 \vartheta'), \quad (5-5)$$

ahol az  $\underline{a}$ -paraméter határozza meg az eloszlás szélességét, és N a normalizációs együttható. Itt  $\underline{a}$  előjele lehet pozitív, vagy negatív aszerint, hogy a rendezettség a direktorral párhuzamosan (préselés) vagy arra merőlegesen (nyújtás) történik. Az eloszlás jellemzésére az  $\underline{f}$  rendparamétert használjuk:



5-6. ábra: A Durcal 2 por ESR-spektrumában a negyedik hiperfinomvonalcsoport számítógépes szimulációja. Kihúzott vonal jelöli a kísérleti görbét, a pontok a számítottat, ahol a paraméterek:  $g = 2$ ,  $A = 9,40$  mT,  $D = 8,0$  mT,  $\Delta D = 0,8$  mT és  $\Delta B = 0,04$  mT.

$$f(a) = \langle 3 \cos^2 \vartheta' - 1 \rangle / 2, \quad (5-6)$$

melynek értéke tökéletes párhuzamos rendezettség (egykristály) esetén 1, tökéletes merőleges rendezettség esetén  $-0,5$ ; és nem orientált mintákban 0.

A spektrum számításához a mágneses szimmetriatengely mágneses térhez viszonyított (tehát  $\vartheta$ -szerinti) eloszlását kell ismereni, amit az eloszlásfüggvények transzformációjával [104,105] adhatunk meg:

$$P'(\vartheta) = 1/2 \pi \int_0^{2\pi} P(\vartheta'(\varphi)) d\varphi, \quad (5-7)$$

ahol

$$\vartheta'(\varphi) = \cos^{-1}(\cos \varphi \cdot \sin \vartheta_0 \cdot \sin \vartheta + \cos \vartheta_0 \cdot \cos \vartheta) \quad (5-8)$$

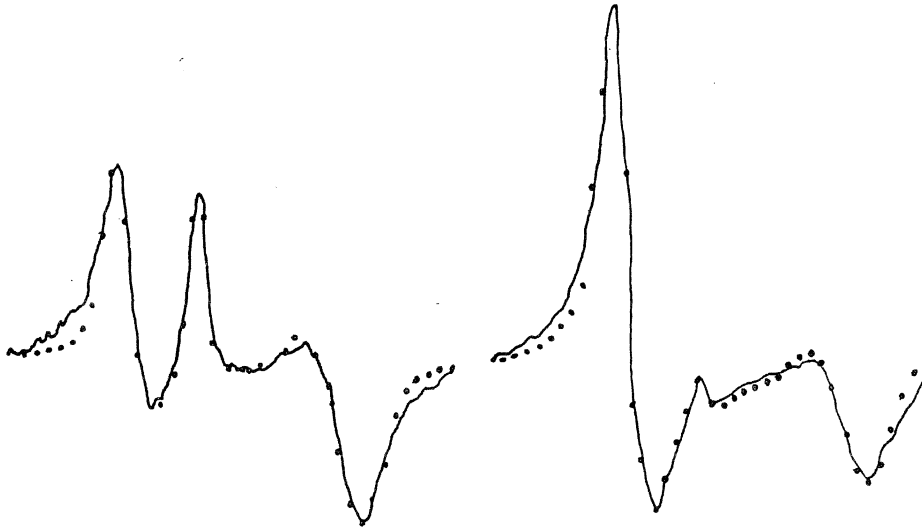
és  $\vartheta_0$  jelöli a mágneses tér szögét a direktorral.

Biaxiális eloszlás esetén (prézelés és megnyújtás együtt) a két eloszlásfüggvény szorzatából építjük fel az eredő eloszlásfüggvényt. A részben rendezett minták ESR-spektrumát leíró integrál:

$$S(B) = \int_0^{\pi} P'(\vartheta) G(B_r(\vartheta) - B, \Delta B) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (5-9)$$

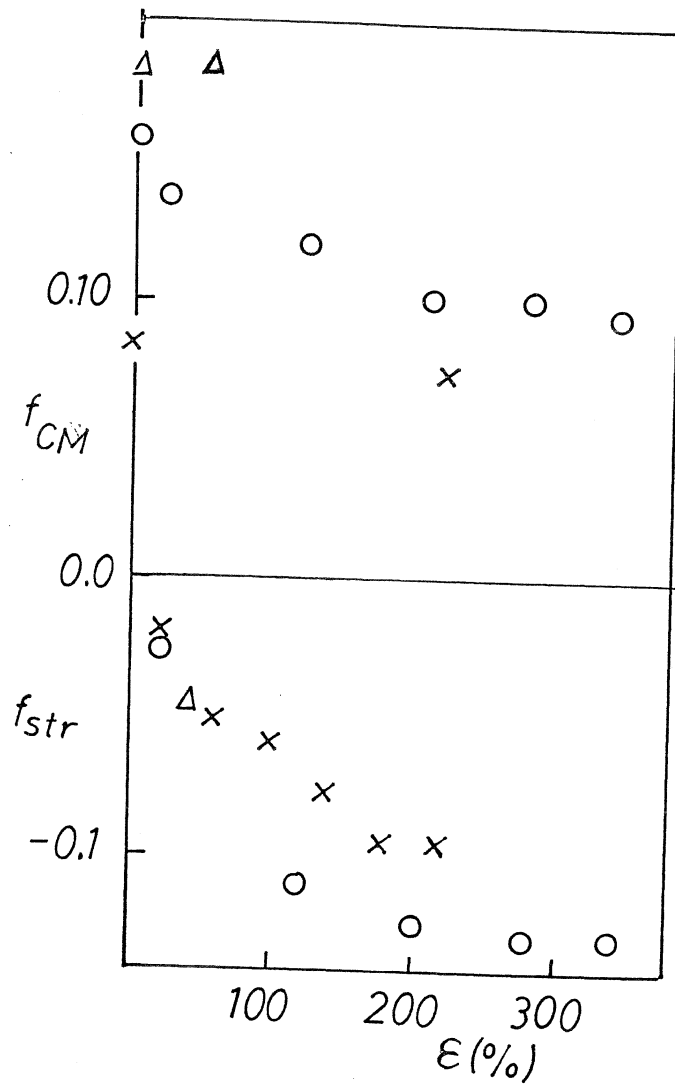
A különbözőképpen orientált minták ESR-spektrumának számítógépes szimulációjára az 5-7. ábrán mutatunk be két példát.

A különböző kompozitokban végzett rendparaméter mérések eredményét foglalja össze az 5-8. ábra, ahol a kétféle rendező hatás miatti rendezettséget ( $f_{CM}$ : prézelés és  $f_{Str}$ : megnyújtás) ábrázoltuk a nyújtási arány ( $\epsilon$ ) függvényében. Az ábrán csak a Durcal 2 töltőanyagra vonatkozó adatok szerepelnek. Millicarb töltőanyag esetén csak kismértékű (egy nagyságrenddel kisebb) rendparamétert kaptunk. Ez összhangban van az elektronmikroszkópos felvétellel, ahol a szemcséken karakterisztikus morfológiai vonás nem látható. Az 5-8. ábra függőleges tengelyén lévő pontok a nem nyújtott (csak prézelt)



5-7. ábra: Préselt PVC-alapú kompozit ESR-spektrumában a negyedik hiperfinom-vonalszerkezet számítógépes szimulációja, kihúzott vonallal a kísérleti, pontozással a számított görbéket jelöltük; baloldali spektrumban a direktor párhuzamos, a jobboldalin merőleges a mágneses térre, a rendparaméter  $f_{CM} = 0,25$ .

minták rendezettségét mutatják. Ekkor a rendparaméter a  $PVC > PE > PP \approx PS$  irányban csökken. A kompozitok elasztikus tulajdonságai miatt csak a PP és PE mintákat lehetett jól megnyújtani (a PVC mintákban a nagy mechanikai relaxáció jelentett nehézséget). A két rendparaméter abszolútértékének változása mutatja, hogy miközben a megnyújtás saját irányban rendezettséget hoz létre, addig a préselés következtében létrejött rendezettséget lerontja.



5-8.ábra: A préselési rendparaméter ( $f_{CM}$ ) és a nyújtási rendparaméter ( $f_{str}$ ) változása polimer kompozitokban a nyújtási modulus függvényében,  $\Delta$ : PVC, O: PE, X: PP és  $\square$ : PS.

5.3.

ESR-spektroszkópai módszert dolgoztunk ki polimer kompozitokban a töltőanyag részleges rendezettségének kvantitatív meghatározására. A módszer alkalmazhatóságát különböző kompozitokban mechanikai deformációk hatására létrejövő biaxiális rendezettség mérésével demonstráltuk. Eljárásunk az első spektroszkópai módszer, ami a töltőanyag rendezettség meghatározására alkalmas és elsősorban alacsonyfokú rendezettség esetén jól kiegészítheti a röntgendiffrakciós technikával szerezhető információt. A módszer továbbá lehetőséget nyújt mikrokristályos anyagok olyan vizsgálatára, melyek egyébként csak egykristályos technikával valósíthatók meg: meghatározható a mágneses szimmetriatengelyek iránya a kristallitok lapjaihoz képest.

## 6. FOTOKÉMIAILAG GENERÁLT PEROXID GYÖKÖK OSZCILLÁLÓ KONCENTRÁCIÓJÁNAK DETEKTÁLÁSA ESR-TECHNIKÁVAL

### 6.1.

Az ESR-technika molekulák szerkezetének felderítése mellett a kémiai kinetika hasznos vizsgálati módszere is. Mindenekelőtt szabad gyökös reakciók tanulmányozásánál lehet előnyösen alkalmazni, mert az ESR-spektroszkópia alkalmas diamágneses, és így nem ESR-aktív közegben oldott igen kis koncentrációjú paramágneses anyagok kimutatására. Kinetikai vizsgálatokban az ESR-spektrométer mint egyszerű detektor szerepel: a vizsgált anyag spektrumának egy csúcsát kiválasztva és a mágneses teret a csúcsnak megfelelő értéken rögzítve nyomon követhetjük a gyökkoncentráció változását. Itt természetesen alapkövetelmény, hogy a mérés során ne változzék a spektrum alakja, hiszen csak ekkor arányos a mért amplitúdó a koncentrációval.

Bár az ESR-kinetikai módszert elterjedten alkalmazzák gyökös folyamatok tanulmányozására [121-124], olyan esetről tudomásunk szerint nem számoltak be, ahol a gyökkoncentráció periódikusan változott, ha eltekintünk az olyan kísérletektől, ahol valamelyik bemenő kísérleti paraméter (pl. fotokémiai kísérletekben a megvilágítás intenzitása) periódikusan változott [125]. Bizonyítottan kémiai oszcillációt mutató reakciókat eddig csaknem kizárólag átmenetifémionokkal katalizált folyamatokban találtak [126-130]. ESR-módszerrel pedig, tudomásunk szerint, eddig egy esetben számoltak be osz-

cilláló reakció vizsgálatáról, amikor is *Frühbeis* és *Röder* [131] követte a Mn(II) ion koncentrációváltozást borostyánkősav brómozása folyamán. Az ESR-módszer oszcillációs reakciók kutatásában való további felhasználási lehetőségét keresve kezdtük el vizsgálni a Mn(II)-ion periódikus koncentrációváltozását malonsav brómozása közben. Itt a célkitűzés annak kimutatása volt, hogy oszcilláló reakciók jégben és jég-víz elegyben is végbemennek [132].

További periódikus jelenségekről számoltak be fotokémiai rendszerekben optikai spektroszkópiai vizsgálatok során [133-139]. Későbbi mérésekben azonban kimutatták, hogy az ingadozási jelenségek konvekciós instabilitásokra vezethetők vissza [140,141]. Újabban kumolban fotokémiaailag generált peroxid gyökök koncentrációváltozását vizsgálva [142] periódikus jel-amplitúdó változást észleltünk egyes ESR-kísérletekben. Minthogy az ESR-irodalomban hasonló megfigyelésről eddig nem számoltak be, érdemesnek látszik az ESR-technika ilyen irányú alkalmazási lehetőségével is foglalkozni. Nem zárható ki, hogy esetünkben is konvekciós instabilitások okozzák a periódikus jelenséget, de mint alternatív lehetőség a diffúziós folyamatok által vezérelt oszcilláló is felmerül. A jelenséget és a lehetséges magyarázatot a következő fejezetben tárgyaljuk.

## 6.2.

Kumolperoxid gyökök fotokémiai generálására antrakinnon fotoszenzitizátort alkalmaztunk, amely triplett gerjesztett állapotában hidrogén-absztrakció útján szemikinnon (QH<sup>•</sup>) és alkil (R<sup>•</sup>) gyököt



hoz létre [143]:

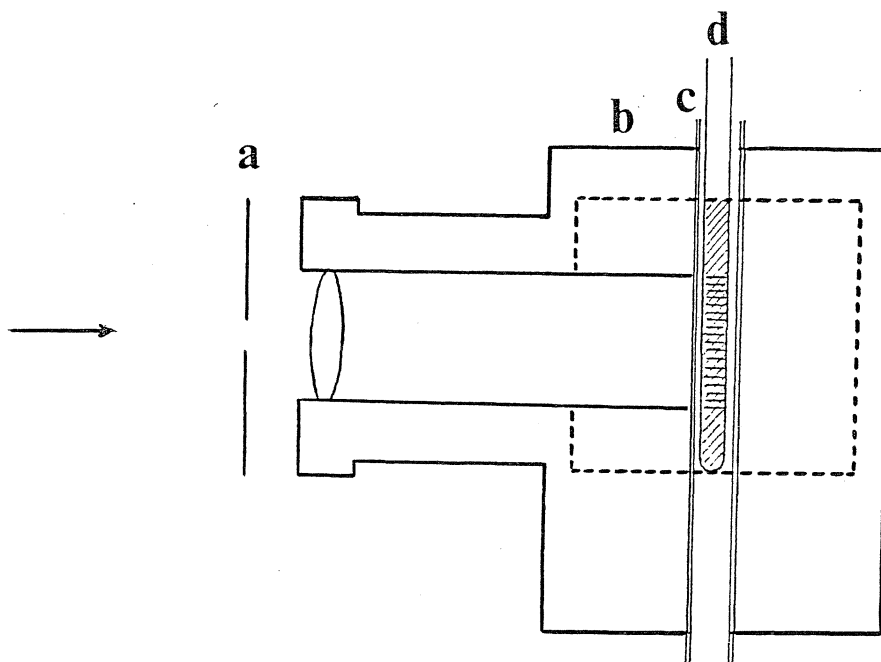


Az alkil gyök oxigén jelenlétében peroxid gyökké addicionál:



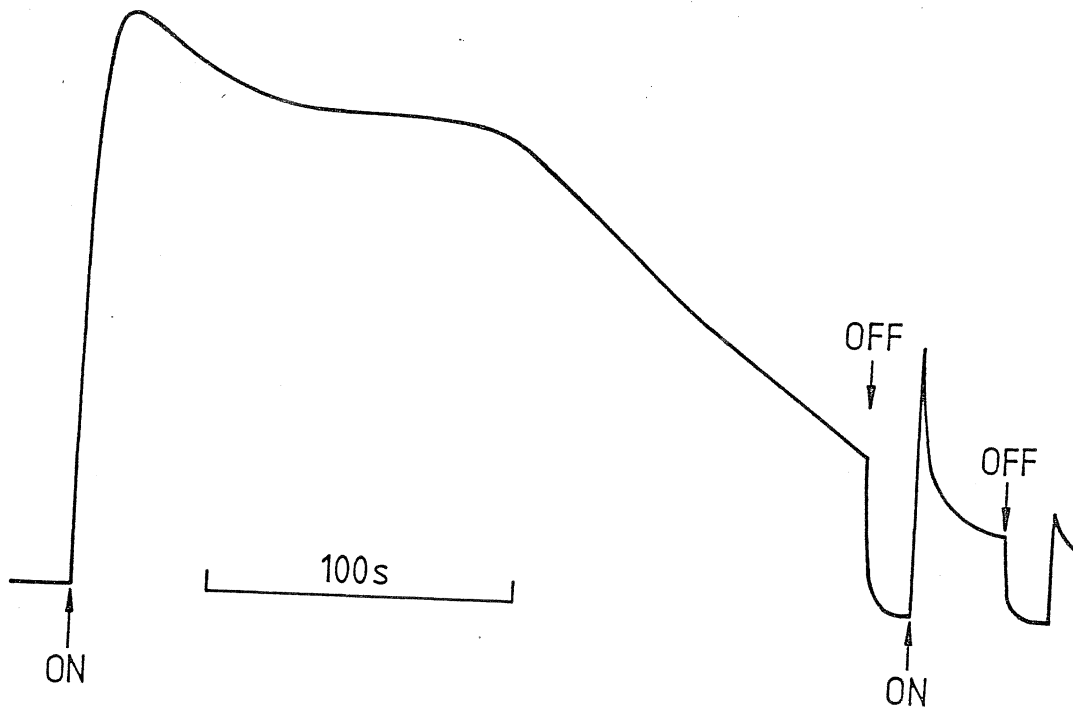
Az UV-besugárzást az ESR-spektrométer mikrohullámú mérőüregében végezve  $-70^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet alatt a stacionárius gyökkoncentráció elegendő a peroxid gyök  $g = 2,015$ -nél megjelenő [144] szingulett csúcsának detektálására. A besugárzást megszüntetve a jel néhány másodperc alatt eltűnik. A jóval rövidebb élettartamú  $R^{\cdot}$  és  $QH^{\cdot}$  gyökök jele nem detektálható az alkalmazott kísérleti feltételek mellett [A8].

A mágneses teret a  $g = 2,015$  jel csúcsánál rögzítve követjük az amplitúdóváltozást a besugárzás folyamán. A jel bekapcsolást követő periódusának felfutási sebessége és a stacionárius gyökkoncentráció függ a megvilágítás erősségétől, az oldott antrakinon és oxigén koncentrációtól, valamint a hőmérséklettől. A kísérleti elrendezés fontos részlete, hogy a megvilágítás a kb. 40 mm hosszúságú és 4 mm belső átmérőjű kvarccsőben lévő mintának csak egy részét éri 5 - 25 mm hosszú tartományban (lásd 6-1. ábra). A fény behatolási mélysége az antrakinon 330 nm-es sávjában az alkalmazott koncentrációk mellett ( $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) kicsi a minta vastagságához képest [145], ezért kísérleteinkben a minta megvilágított része mindig kicsi a sötét tartományhoz képest.



6-1.ábra: A mikrohullámú mérőüregben történő besugárzás kísérleti megvalósítása, a: megvilágítási nyílás, b: ESR üregrezonátor, c: hűtőfeltét (Dewar), d: kvarc mintatartócső.

A megvilágítás során koncentrációkülönbségek alakulnak ki a sötét és a megvilágított részek között. Nagy gyök iniciálási sebesség esetén a gyors felfutást stacionárius szakasz nélkül követi a jel amplitúdójának csökkenése. A csökkenési szakaszban szüneteltetve a megvilágítást, majd újra indítva túllövést figyelhetünk meg (6-2.ábra). A túllövés egyértelműen mutatja, hogy a megvilágított tartományban lecsökken a lokális oxigén, illetve hosszabb megvilágítás esetén az antrakinon koncentráció is, majd a megvilágítás megszűntével a diffúzió megnöveli a lokális oxigén és antrakinon koncentrációt. Az antrakinon koncentrációváltozásait az oxigén kon-



6-2.ábra: A  $g = 2,015$  peroxid szabad gyök csúcsának amplitúdóváltozása levegővel telített kumolban  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  antrakinon koncentráció mellett  $-83^\circ \text{C}$ -on. A nyilak mutatják a megvilágítás kezdetét és végét.

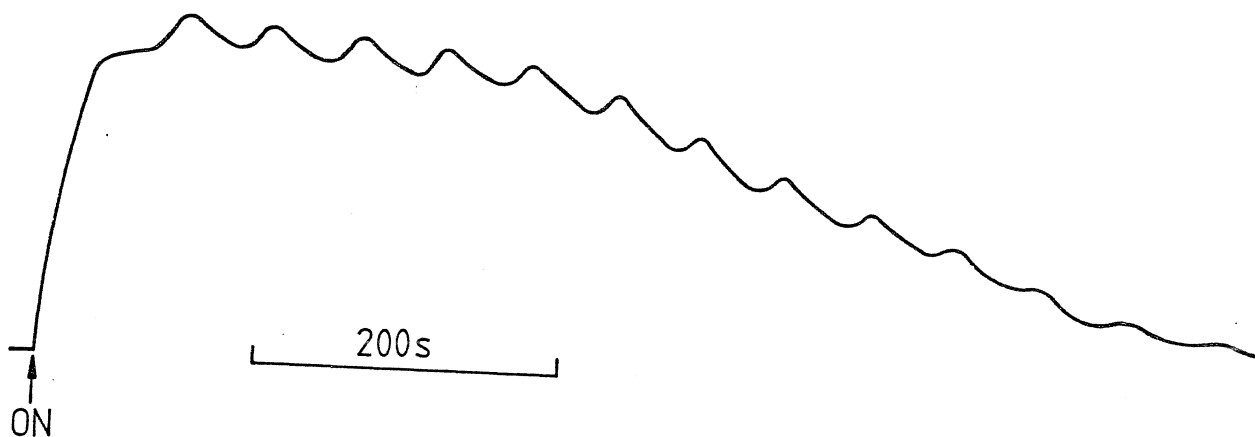
centráció vezérli, mert elegendő mennyiségű oxigén jelenlétében az antrakinon százszázalékosan regenerálódik [143]:



míg alacsony oxigén koncentráció esetén dihidrogéantracénné alakul át:



Oszcilláló gyökkoncentrációt olyan esetekben figyeltünk meg, amikor a lokális oxigén felhasználás és a sötét tartományból való visszaáramlás egyensúlya hosszú stacionárius szakaszt hozott létre és az oldott oxigén koncentrációja kb. egy nagyságrenddel volt kisebb a kumolban levegőből oldható mennyiségnél. Az oxigén koncentráció csökkenését argon buborékolatással, illetve a zárt csőben való hosszabb besugárzással érték el. Oszcilláló gyökkoncentráció megfigyelésére a 6-3. ábrán mutatunk be egy példát. Megjegyezzük,



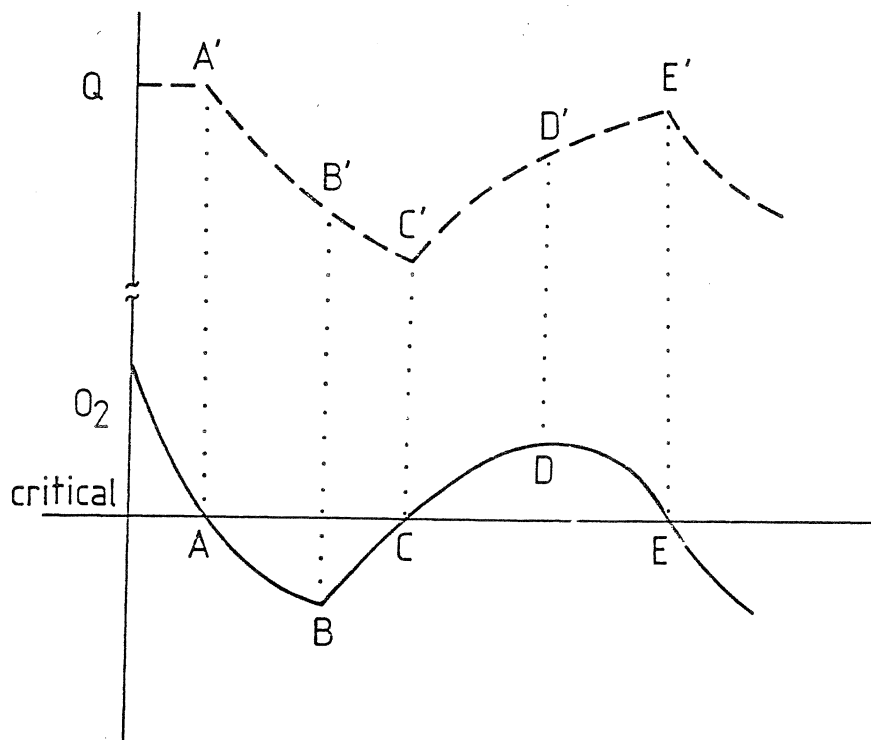
6-3. ábra: A  $g = 2,015$  peroxid szabad gyök jelének amplitúdóváltozása  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> oldott oxigént és  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> antra-kinont tartalmazó kumolban  $-75$  °C-on. A nyilak mutatják a megvilágítás kezdetét és végét.

hogy periodikus változásokat a  $-75$  és  $-85$  °C közötti hőmérséklet-tartományban tudtunk előidézni, és a periódus idő növekedett a hőmérséklet csökkenésével (40 és 60 s közötti periódusidőket mértünk).

Az oszcillációk amplitúdója érzékenyen változott a megvilágított és a sötét tartományok nagyságának módosításakor.

Mint említettük, egyéb fotokémiai rendszerekben egyes optikai emissziós, vagy abszorpciós sávok intenzitása periodikusan változott [133-139], de az ingadozási jelenséget nem valódi fotokémiai oszcilláció idézte elő, hanem a megvilágítás miatt fellépő hőmérsékleti gradiens által keltett konvekciós instabilitások [140,141]. Ezeket a konvekciós instabilitásokat azonban gyenge mechanikai rázkódás is megszüntette és ekkor az oszcilláció is leállt. Kísérleteinkben a mintatartócső kocogtatásával és forgatásával az oszcilláció nem volt megszüntethető, ezért nem indokolatlan feltételezni, hogy esetünkben az oszcillációt más jelenség idézi elő.

Az oszcilláció alternatív magyarázatát adhatjuk meg, ha figyelembe vesszük a gyökök eltérő élettartamát és az oxigén ill. antrakinon eltérő diffúziós sebességét. Induljunk ki abból az esetből, amikor a lokális oxigén koncentráció elég nagy az antrakinon teljes regenerációjához és valamennyi alkil gyök peroxidá oxidálódik. Mivel az alkil és szemikinon gyökök élettartama rövid [146-148], ezért az oxigén felvétellel járó (6-2) és (6-3) folyamatok döntő mértékben a megvilágított tartományban mennek végbe, ami viszont a lokális oxigén koncentráció fokozatos csökkenését okozza (lásd 6-4. ábra induló szakaszait). Amikor az oxigén koncentráció a kritikus érték alá csökken (6-4. ábra A és A' pontok), akkor megindul az antrakinon (6-4) reakció szerinti konverziója, ami viszont csökkenti a gyök iniciálás sebességét. Kevesebb gyök generálása



6-4.ábra: Az oxigén (folytonos vonal) és antrakinon (szaggatott vonal) oszcilláló koncentrációváltozása a minta megvilágított zónájában.

csökkenteni fogja az oxigén felhasználását is egészen addig, amíg a felhasznált és az egyre növekvő koncentrációgradiens miatt visszaáramló oxigén mennyisége ki nem egyenlíti egymást (B pont). Az oxigén koncentráció lokális csökkenésének megszűnése azonban még nem vezet stacionárius állapothoz, mert az oxigénhez képest lassan diffundáló antrakinon visszaáramlása ekkor még nem kompenzálja a fotokémiai folyamatokban elreagált antrakinon teljes mennyiségét. Következésképpen az antrakinon koncentráció tovább csökken (BC sza-

kasz) és így az oxigén felhasználás is tovább mérséklődik, azaz ebben a szakaszban a koncentrációgradiens miatt visszaáramló oxigén mennyisége meghaladja az oxigén felhasználást. Ez okozza a BC szakaszban az oxigén koncentráció átmeneti növekedését. Ha a növekedés során az oxigén újra eléri a kritikus koncentrációt (C pont) az antrakinon (6-3) regenerációja ismét hatékony lesz, és így az antrakinon koncentráció is emelkedni fog. De a nagyobb antrakinon koncentráció gyorsabb gyök generáláshoz, és így növekvő oxigén fogyáshoz vezet, amíg az oxigén koncentráció újra nem süllyed a kritikus érték alá (E pont).

A koncentrációváltozások kinetikájában a fenti modellben figyelmen kívül hagyott folyamatok is szerepet játszhatnak. Így például az antrakinon koncentráció csökkenése módosítja a sötét és a világos tartomány határát is az extinkció változása miatt. Emellett a peroxid gyökök terminációs folyamatai is szerepet játszhatnak. Célunk azonban nem egy kvantitatív modell kidolgozása volt, hanem annak megmutatása, hogy a diffúzióval kombinált fotokémiai reakciók nem egyenletesen megvilágított rendszerekben előidézhetnek periodikusan változó sebességű reakciókat.

### 6.3.

ESR-kinetikai módszerrel elsőként mutattunk ki oszcilláló gyök koncentrációt fotokémiai rendszerben. Periodikus változást figyelünk meg kumolból antrakinonnal szenitizált hidrogén-absztrakció-

val és azt követő oxidációval képződő peroxid gyökök koncentráció-  
változásában az UV-besugárzás ideje alatt. A jelenséget konvekciós  
instabilitások, vagy diffúziós folyamatok által vezérelt fotokémiai  
folyamatok okozhatják. Az utóbbi mechanizmusra kvalitatív modellt  
dolgoztunk ki.



## 7. ÖSSZEFOGLALÁS

Az értekezésben tárgyalt legfontosabb eredményeket a következő tézisekben foglalom össze:

1.) Zeeman-, zérustér-, hiperfinom- és mag-kvandrupólus-kölcsönhatásokat tartalmazó spin-Hamilton-operátor sajátérték problémájának perturbációs megoldására a koordináta-transzformációt projektor vektorokkal leíró módszert vezettünk be. Elsőként adtunk meg másodrendű perturbációs kifejezéseket az energiára, valamint a megengedett és tiltott átmenetek valószínűségére olyan rendszerekben, ahol a kölcsönhatási mátrixok nem szimmetrikusok. Az általunk közölt megoldást számos laboratóriumban használták fel számítógépes programok kifejlesztésében.

2.) Megállapítottuk, hogy sztatikus rendszerekben az effektív spin szabadon választható bázis-függvényei miatt a spin-Hamilton formalizmus kölcsönhatási mátrixainak csak szimmetrizált alakja és determinánsa fizikailag mérhető mennyiség. A mátrix aszimmetriával és a főértékek előjel választásával kapcsolatos többértékűségi problémák egységes tárgyalását adtuk a mátrixmechanika polárfelbontási szabályán alapuló szimmetrizáló eljárás bevezetésével. Kritikailag elemeztük a formalizmus többértékűségével kapcsolatban eddig közölt megállapításokat és kimutattunk egy új többértékűségi jelenséget a zérustér- és kvadrupólus-kölcsönhatás tenzorának főtengegy választásával kapcsolatban.

Kimutattuk, hogy izotrop folyadékokban teljes spektroszkópiai méréssel, azaz a vonalpozíciók és relaxációs idők több mérési frekvencián való meghatározásával, a kölcsönhatási mátrixok egyértelműen felbonthatók skaláris, antiszimmetrikus és tenzoriális összetevőkre, továbbá a sztatikus és izotrop forgásokat végző molekulák spektrumából nyert információk összevetésével módszert javítottunk a kölcsönhatási mátrix minden elemének egyértelmű meghatározására. A spin-Hamilton formalizmus sztatikus illetve izotrop forgásokat végző molekulákra vonatkozó többértékűségi problémáit mint a szög és impulzusmomentum mérésre vonatkozó bizonytalansági elv következményét értelmeztük.

3.) Anomális hőmérsékleti effektusokat figyeltünk meg a cink(II)-bisz-L-hisztidin és a cink(II)-D-hisztidin-L-hisztidin vegyes komplexbe vitt réz(II)-ionok ESR-spektrumában. A jelenséget molekuláris forgást előidéző *Jahn-Teller* hatással magyaráztuk. A bisz-komplex magasabb hőmérsékleten megfigyelt folyadékszerű spektrumát a hisztidin-molekulák tengely körüli forgásával hoztuk összefüggésbe, míg a vegyes komplexekben az anomális paraméter változást torziós oszcillációval értelmeztük. A spektrum fázisátalakulásra mutató változását a víz-molekulák rézhez koordinált pozíciójából való kilépésével értelmeztük. A fázisátalakulás hiszterézisét a molekulaforgás átrendeződést gátló hatására vezettük vissza.

4.) ESR-spektroszkópiai módszert dolgoztunk ki polimer kompozitokban a töltőanyag részleges rendezettségének kvantitatív meghatározására. A módszer alkalmazhatóságát különböző kompozitokban mechanikai deformációk hatására létrejövő biaxiális rendezettség mérésével demonstráltuk. Eljárásunk az első spektroszkópiai módszer, amely töltőanyag rendezettség mérésére alkalmas és első-sorban alacsonyfokú rendezettség esetén jól kiegészítheti a röntgen-diffrakciós technikával szereszhető információt. A módszer lehetőségét nyújt a szimmetriatengelyek krisztallit lapokhoz képesti irányának meghatározására is.

5.) ESR-kinetikai módszerrel elsőként mutattunk ki oszcilláló gyök koncentrációt fotokémiai rendszerben. Periodikus változást figyeltünk meg kumolból antrakinonnal szenitizált hidrogénabsztrakcióval és azt követő oxidációval képződő peroxid gyökök koncentrációváltozásában az UV-besugárzás ideje alatt. A jelenséget konvekciós instabilitások, vagy diffúziós folyamatok által vezérelt fotokémiai folyamatok okozhatják. Az utóbbi mechanizmusra kvalitatív modellt dolgoztunk ki.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetnek az ESR-spektroszkópiai vizsgálatok feltételeinek biztosításáért, *Schay Géza* akadémikusnak munkám iránt tanúsított érdeklődéséért és a kéziratok gondos lektorálásáért, *Tüdős Ferenc* akadémikusnak a témák kidolgozásában való támoogatásért és az eredmények publikálását elősegítő értékes megjegyzéseierért.

Köszönetemet fejezem ki *Simon Pál* munkatársamnak az elméleti témákban való értékes közreműködéséért, *Győr Miklósnak* rendkívül készséges és sokoldalú munkájáért a kísérleti munkák kivitelezésében, az eredmények értékelésében és diszkussziójában, valamint *Jókay Lászlónak* a kísérleti munkában való hasznos részvételéért. Köszönetet mondok *Pukánszky Bélának* a polimer kompozitok elkészítéséért és a reológiai kérdések diszkussziójáért és *Plánkáné Szabó Teréznek* a fémkomplexek szintetizálásáért és a számítógépes szimulációkban való közreműködéséért.

Nélkülözhetetlen segítséget kaptam még *Tibay Tamástól* a műszerpark gondozásában és továbbfejlesztésében. Köszönettel tartozom *Molnár Bélánének* technikai feladatok ellátásáért és az ábrák készítéséért, valamint *Leszták Sándornének* a kéziratok és az értekezés szépkiivitelú gépeléséért.

Sokat köszönhetek még nagyszámú hazai és külföldi együttműködő partneremnek, akikkel való közös kutatások inspiráló hatása nélkül az értekezésben közölt eredmények sem születtek volna meg.

IRODALOMJEGYZÉK

1. A.Abragam, M.H.L.Pryce: Proc.Roy.Soc. (London), Ser. A., 205, 135 (1951).
2. B.Bleanay: Phyl.Mag., 42, 441 (1951).
3. G.H.Azarbayejani: Phys.Lett. A., 25, 767 (1967).
4. R.E.D.McClung: Can.J.Phys., 46, 2271 (1968).
5. R.M.Golding: Applied Wave Mechanics (D.van Nostrand), 1969.
6. U.Sakaguchi, Y.Arata, S.Fujiwara: J.Magn.Res., 9, 118 (1973).
7. W.C.Lin: Mol.Phys., 25, 247 (1973).
8. R.Kirmse, S.Wartewig, W.Windsh, E.Hoyes: J.Chem.Phys., 56, 5273 (1972).
9. J.R.Pilbrow, M.E.Winfield: Mol.Phys., 25, 1073 (1973).
10. R.M.Golding, W.C.Tennant: Mol.Phys. 25, 1163 (1973).
11. G.A.Korn, T.M.Korn: Matematikai Kézikönyv Műszakiaknak, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975, 434.oldal.
12. A.Messiah: Quantum Mechanics, North Holland, 1961, p.694.
13. Lásd 11.hivatkozás, 152.oldal.
14. W.Low: Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Academic Press, 1960, Suppl.2, p.57-60.
15. A.Abragam, B.Bleaney: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon, 1970, p. 159,175,182.
16. M.Iwasaki: J.Magn.Res., 16, 457 (1974).
17. J.A.Weil: J.Magn.Res., 18, 113 (1975).
18. T.Berclaz, M.Geoffroy: Mol.Phys., 30, 549 (1975).

19. M.Geoffroy, L.Ginet, E.A.Lucken: Mol.Phys., 31, 745 (1976).
20. C.Rudowicz: J.Phys.Chem.Solid., 38, 1243 (1977).
21. A.Bencini, D.Gatteschi: J.Magn.Res., 34, 653 (1979).
22. W.E.Hagiton: J.Phys. B.13, 3505 (1980).
23. D.G.McGavin, R.A.Palmer, W.A.Singers, W.C.Tennant: J.Magn.Res.,  
40, 69 (1980).
24. J.R.Pilbrow: Rep.Prog.Phys.Res., 43, 433 (1980).
25. A.Bencini, C.Benelli, D.Gatteschi, C.Zanchini: Inorg.Chem., 19,  
3027 (1980).
26. C.Rudowicz: Phys.Rev. B.21, 4967 (1980).
27. S.Hayashida, T.Kawamura, T.Yonezawa: Chem.Lett., 1981, 985.
28. A.B.Roitsin: Phys.Stat.Solid., B.104, 11 (1981).
29. L.Banci, A.Bencini, C.Benelli, A.Dei, D.Gatteschi: Inorg.Chem.,  
20, 1399 (1981).
30. C.Rudowicz: J.Phys.C., 14, 923 (1981).
31. T.Kawamura, S.Enoki, Sh.Hayashida: Bull.Chem.Soc.Japan, 55, 3417  
(1982).
32. A.Schweiger: Struct.Bond.R., 51, 1 (1982).
33. L.Banci, A.Bencini, D.Gatteschi, Z.Zanchini: J.Magn.Res., 48,  
9 (1982).
34. J.F.Gibson: Elec.Spin.Res., 3, 90 (1976).
35. Máté J.: Molekula-spektroszkópiái és kvantumkémiai számítások,  
Tankönyvkiadó, Budapest, 1982.
36. P.S.Rao, S.Subramanian: J.Magn.Res., 22, 191 (1976).

37. A.Schweiger, F.Graf, G.Rist, Hs.H.Günthard: Chem.Phys., 17, 155 (1976).
- 38a. M.Decorps, F.Genoud: J.Magn.Res., 35, 247 (1979).
- 38b. T.Sowa, T.Kawamura, T.Yamabe, T.Yonezawa: J.Am.Chem.Soc., 107, 6471 (1985).
39. F.K.Kneubühl: Phys.Kondens.Mater., 1, 410 (1963).
40. F.K.Kneubühl: Phys.Kondens.Mater., 4, 50 (1965).
41. M.H.L.Pryce: Phys.Rev.Lett., 3, 375 (1959).
42. B.Bleaney: Proc.Phys.Soc., 75, 621 (1960).
43. Lásd 15.hivatkozás 138.oldal.
44. H.M.McConnel: J.Chem.Phys., 25, 709 (1956).
45. D.Kivelson: J.Chem.Phys., 33, 1094 (1967).
46. M.E.Foglio: Nuovo Cimento, 50, 158 (1967).
47. M.E.Foglio: National Atomic Energy Comission Report, Argentina, 1968, p.212.
48. R.L.Belford, J.R.Pilbrow: J.Magn.Res., 11, 381 (1973).
49. Lásd 15.hivatkozás, 225.oldal.
50. F.S.Ham: J.Phys.Chem.Solids., 24, 1165 (1963).
51. Lásd 12.hivatkozás, 516.oldal.
52. Lásd 12.hivatkozás, 530.oldal.
53. F.R.Gantmacher: Teoria Mátrix, Izdatelsztvo Nauka, Moszkva, 1967.
54. A.Abragam: Principles of Nuclear Magnetism, Chap.VIII., Oxford University Press, London, 1961.
55. J.A.Weil: Privát levél.
56. P.L.Nordio, U.Segre: J.Magn.Res., 27, 465 (1977).

57. R. Calvo: J. Magn. Res., 26, 445 (1977).
58. R.L. Belford, B. Harrowfield, J.R. Pilbrow: J. Magn. Res., 28, 433 (1977).
59. A.L. Porte: Elec. Spin. Res., 4, 40 (1977).
60. J.R. Wasson, P.J. Corvan: Analyt. Chem. R., 50, 92 (1978).
61. K. Möbius: Elec. Spin Res., 5, 52 (1978).
62. H.A. Bergen, R.M. Golding, L.C. Stubbs: Mol. Phys., 37, 1371 (1979).
63. Lásd 12. hivatkozás, 507. oldal.
64. L.J. Berliner: Spin Labeling, Theory and Applications, Academic Press, New York, 1976.
65. A.E. Woodward, F.A. Bovey: Polymer Characterization by ESR and NMR, ACS Symp. Ser. 142, Washington D.C., 1980.
66. C. Heller, H.M. McConnell: J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
67. A. Horsfield, J.R. Morton, D.H. Whiffen: Mol. Phys., 5, 115 (1962).
68. I. Miyagawa, K. Itoh: J. Chem. Phys., 40, 3328 (1964).
69. J.R. Morton: Chem. Rev., 64, 453 (1964).
70. B. Rånby, J.F. Rabek: ESR Spectroscopy in Polymer Research, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
71. H. Yoshida, B. Rånby: J. Polymer Sci., B, 2, 1155 (1964).
72. B. Bleaney, K.D. Bowers: Proc. Phys. Soc. (London), A65, 667 (1952).
73. D. Bijl., A.C. Rose Innes: Proc. Phys. Soc. (London), A66, 954 (1953).
74. J.W. Orton, P. Auzins, J.H.E. Griffith, J.E. Wertz: Proc. Phys. Soc. (London), A78, 554 (1961).
75. S. Geschwind, J.P. Remeika: J. Appl. Phys., 33, 370 (1962).
76. W. Low, J.T. Suss: Phys. Lett., 7, 310 (1963).



77. R.E.Coffman: J.Chem.Phys., 44, 2305 (1966).
78. B.L.Silver, D.Getz: J.Chem.Phys., 61, 638 (1974).
79. B.J.Hathaway, D.E.Billing: Coord.Chem.Rev., 5, 143 (1970).
80. H.Yokoi, M.Sai, T.Isobe, Sh.Ohsawa: Bull.Chem.Soc. Japan, 45, 2189 (1972).
81. I.B.Bersuker: Coord.Chem.Rev., 14, 357 (1975).
82. T.Szabó-Plánka, L.I.Horváth: J.Coord.Chem., 13, 163 (1984).
83. M.M.Harding, S.J.Cole: Acta Cryst., 16, 643 (1963).
84. R.H.Kretsinger, F.A.Cotton, R.F.Bryan: Acta Cryst., 16, 651 (1963).
85. T.J.Kistenmacher: Acta Cryst., B.28, 1302 (1972).
86. N.Camerman, J.F.Fawcett, T.P.A.Kruck, B.Sarkar, A.Camerman: J.Am.Chem.Soc., 100, 2690 (1978).
87. C.A.Bates, W.S.Moore, K.J.Standley, K.W.H.Stevens: Proc.Phys.Soc., 79, 73 (1962).
88. M.Sharnoff: J.Chem.Phys., 41, 2203 (1964).
89. R.E.Dietz, H.Kamimura, M.D.Sturge, A.Yariv: Phys.Rev., 132, 1559 (1963).
90. C.A.Bates: Proc.Phys.Soc., 83, 465 (1964).
91. H.P.Fritz, B.M.Golla, H.J.Keller: Z.Naturforsch., 21a, 1015, (1966).
92. K.Wüthrich: Helv.Chim.Acta, 49, 1400 (1966).
93. K.Morigaki: J.Phys.Soc.Japan, 19, 1240 (1964).
94. M.de Wit, A.R.Reinberg: Phys.Rev., 163, 261 (1967).
95. D.C.Gould, A.Ehrenberg: Eur.J.Biochem., 5, 451 (1968).

96. D.Forster, V.W.Weiss: J.Phys.Chem., 72, 2669 (1968).
97. A.Rockenbauer: Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 63, 157 (1970).
98. H.Yokoi: Bull.Chem.Soc.Japan, 47, 3037 (1974).
99. Y.Murakami, Y.Matsuda, K.Sakata: Inorg.Chem., 10, 1734 (1971).
100. R.H.Sands: Phys.Rev., 99, 1222 (1955).
101. F.K.Kneubühl: J.Chem.Phys., 33, 1074 (1960).
102. H.Schuch: Prog.Colloid Polym.Sci., 66, 87 (1979).
103. S.Shimada, F.Williams: Macromolecules, 13, 1721 (1980).
104. S.Shimada, Y.Hori, H.Kashiwabara: Polymer J., 16, 539 (1984).
105. O.Ohno, K.Shimokoshi, Y.Kaizu, H.Kobayashi: Mol.Phys., 53,  
369 (1984).
106. L.A.Utracki: Rubber Chem.Techn., 57, 507 (1984).
107. G.Bodor in "Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances",  
Ed. I.Hargittai and W.J.Orville-Thomas, Akadémiai Kiadó, Buda-  
pest, 1981, p.557.
108. H.W.Spiess in "Developments in Oriented Polymers"-1, Applied  
Science Pub., London, 1982, p.47.
109. A.Kivinen, M.Ovaska, M.Räsänen: J.Mol.Struct., 95, 141 (1982).
110. Rockenbauer A., Jókay L., Molnár I., Serfőző I., Tüdős F.: Mű-  
anyag és Gumi, 19, 33 (1982).
111. Pukánszky B., Bálint G., Iring M., Rockenbauer A., Molnár I.,  
Serfőző I., Tüdős F.: Stabinform, 8, 22 (1983).
112. F.K.Hurd, M.Sachs, W.D.Hershberger: Phys.Rev., 93, 373 (1954).
113. S.A.Marshall, A.R.Reinberg, R.A.Serway, J.A.Hodges: Mol.Phys.,  
8, 225 (1964).

114. R.A.Serway, S.A.Marshall: J.Chem.Phys., 46, 1949 (1967).
115. R.A.Serway, S.A.Marshall: J.Chem.Phys., 47, 868 (1967).
116. H.W.de Wijn, R.F.van Balderen: J.Chem.Phys., 46, 1381 (1967).
117. R.A.Shepherd, W.R.M.Graham: J.Chem.Phys., 81, 6080 (1984).
118. Lásd 15.hivatkozás 205.oldal.
119. R.C.Barklie, K.O'Donnel: J.Phys.Chem., 10, 4127 (1977).
120. A.Rockenbauer, P.Simon: J.Magn.Res., 18, 320 (1975).
121. L.Kevan, R.N.Schwartz: Time Domain Electron Spin Resonance, Wiley, New York, 1979.
122. R.O.C.Norman: Pure Appl.Chem., 51, 1009 (1979).
123. J.A.Howard: Rev.Chem.Interm., 5, 1 (1984).
124. H.K.Roth, S.Hoernig, P.Wuensche: Pol.Photochem., 4, 409 (1984).
125. T.M.Chiu, A.Siemierczuk, S.K.Wong, J.R.Bolton: J.Phys.Chem., 89, 3343 (1985).
126. R.J.Field, E.Körös, R.M.Noyes: J.Am.Chem.Soc., 94, 8649 (1972).
127. R.M.Noyes, R.J.Field: Annu.Rev.Phys.Chem., 25, 95 (1974).
128. R.M.Noyes, R.J.Field: Acc.Chem.Res., 10, 273 (1977).
129. R.J.Field, R.M.Noyes: Acc.Chem.Res., 10, 214 (1977).
130. U.F.Franck: Angew.Chem., 17, 1 (1973).
131. H.Frühbeis, A.Röder: Angew.Chem., 83, 208 (1971).
132. Rockenbauer A., Győr M., Vajda T.: XXI. Komplexkémiai Kollokvium, Csopak, 1986.
133. T.L.Nemzek, J.E.Guillet: J.Am.Chem.Soc., 98, 1032 (1976).
134. I.Yamazaki, M.Fujita, H.Baba: Photochem.Photobiol., 23, 69 (1976).

135. R.J.Bose, J.Ross, M.S.Wrighton: J.Am.Chem.Soc., 99, 6119 (1977).
136. R.W.Bigelow: J.Phys.Chem., 81, 88 (1977).
137. S.Tsuchiya, H.Kanai, M.Seno: J.Am.Chem.Soc., 103, 7370 (1981).
138. E.Lipczynska-Kochany, H.Iwamura: Chem.Lett., 1982, 1825.
139. J.P.Laplante, R.H.Pottier: J.Phys.Chem., 86, 4759 (1982).
140. I.R.Epstein, M.Morgen, C.Steel, O.Valdes-Agullera: J.Phys.Chem., 87, 3955 (1983).
141. M.Gimenez, J.C.Micheau, D.Lavabre, J.P.Laplante: 89, 1 (1985).
142. A.Rockenbauer, M.Győr, F.Tüdős: Tetrahedron Lett., 27, 3763 (1986).
143. F.Wilkinson: J.Phys.Chem., 66, 2569 (1962).
144. A.J.Dobbs in "Electron Spin Resonance", The Chemical Society, Burlington House, London, Vol.2, 1974, p.281.
145. K.Tickle, F.Wilkinson: Trans.Farad.Soc., 61, 1981 (1965).
146. S.K.Wong, W.Sytnyk, J.K.S.Wan: Can.J.Chem., 50, 3052 (1972).
147. J.A.Howard, K.U.Ingold: Can.J.Chem., 45, 785 (1967).
148. J.A.Howard, K.U.Ingold: Can.J.Chem., 45, 793 (1967).

AZ ÉRTEKEZÉSBEN FELDOLGOZOTT KÖZLEMÉNYEK

- A1. A.Rockenbauer, P.Simon: Second-order perturbation treatment of spin Hamiltonian for low symmetry  
J.Magn.Res., 11, 217 (1973).
- A2. A.Rockenbauer, P.Simon: Perturbation solution of the spin Hamiltonian of low symmetry using the projector technique  
Mol.Phys., 28, 1113 (1974).
- A3. A.Rockenbauer, P.Simon: Ambiguity problems of the spin Hamiltonian  
J.Magn.Res., 22, 243 (1976).
- A4. A.Rockenbauer, P.Simon: Determination of asymmetric  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices in the spin hamiltonian  
Proc. AMPERE, 18, 125 (1974).
- A5. A.Rockenbauer, M.Győr, T.Szabó-Plánka: Electron spin resonance detection of Jahn-Teller effect induced phase transition with thermal hysteresis in the copper(II) doped zinc(II)-bis-histidine system: Free and hindered rotation of histidine molecules in solid lattice  
J.Chem.Phys.
- A6. A.Rockenbauer, L.Jókay, B.Pukánszky, F.Tüdős: Electron paramagnetic resonance investigation of orientation produced by mechanical processing in the fillers of polymer composites  
Macromolecules, 18, 1137 (1985).

A7. A.Rockenbauer: Electron paramagnetic resonance investigation of orientation produced by mechanical processing in the fillers of polymer composites, II. Computer analysis of oriented spectra, Teubner Texts for Physics

A8. A.Rockenbauer, M.Győr: Electron spin resonance detection of oscillating peroxy radical concentration in the cumene-anthraquinone system:

J.Photochemistry

## Second-Order Perturbation Treatment of Spin Hamiltonian for Low Symmetry

A. ROCKENBAUER AND P. SIMON

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,  
H-1025 Budapest

Received January 23, 1973

An equation is reported, based on second-order perturbation theory, for the energy levels of the spin Hamiltonian for low symmetry. The principal axes of the different tensors in the spin Hamiltonian possess arbitrary directions. The angular dependence of the transition probability up to first order is given for randomly oriented samples.

Recently second-order perturbation formulas have been reported for the resonance field of the orthorhombic ESR spectra of Cu(II) (1, 2). For low symmetry the problem has been solved using a first-order (3) perturbation procedure; now we present the energy formula obtained by a second-order treatment.

We consider the following spin Hamiltonian, given by Abragam and Pryce (4):

$$\mathcal{H}_S = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}, \quad [1]$$

which consists of a Zeeman term, a zero-field term, a hyperfine term, and a quadrupole term. In the case of rhombic symmetry all the tensors in Eq. [1] are symmetric matrices and their principal axes coincide, while for low symmetry the principal axis systems may be different from each other and tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are real matrices (3, 5). We suppose that the Zeeman term is much greater than the other terms and the hyperfine term is much greater than the quadrupole term. Our calculations have led to the following results

$$\begin{aligned} E_{M_S, M_I} = & \beta g H_0 M_S - (1/2) D_1^2 [S(S+1) - 3M_S^2] \\ & + (1/\beta g H_0) \{ -(1/2)(D_2^2 - D_1^4) M_S [4S(S+1) - 8M_S^2 - 1] \\ & + (1/8)(\text{Tr } \mathbf{D}^2 - 2D_2^2 + D_1^4 - 2D_{-1}^2 \det \mathbf{D}) M_S [2S(S+1) - 2M_S^2 - 1] \} \\ & + A M_S M_I + (1/\beta g H_0) \{ (1/2)(A_1^2 - A^2) M_S M_I^2 + (1/4) [\text{Tr } (\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - A_1^2] M_S [I(I+1) - M_I^2] \\ & - (1/2)(\det \mathbf{A}/A) M_I [S(S+1) - M_S^2] \} - (1/2) P_1^2 [I(I+1) - 3M_I^2] \\ & + (1/AM_S) \{ -(1/2)(P_2^2 - P_1^4) M_I [4I(I+1) - 8M_I^2 - 1] \\ & + (1/8)(\text{Tr } \mathbf{P}^2 - 2P_2^2 + P_1^4 - 2P_{-1}^2 \det \mathbf{P}) M_I [2I(I+1) - 2M_I^2 - 1] \}, \end{aligned} \quad [2]$$

where

$$\begin{aligned} g^2 &= (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}), \\ g^2 A^2 &= (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}), \\ g^2 A^2 A_1^2 &= (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}), \\ g^2 D_n^2 &= (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D}^n \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}), \\ g^2 A^2 P_n^2 &= (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}), \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} g^2 D_n^2 \\ g^2 A^2 P_n^2 \end{aligned}} \right\} n = -1, 1, 2$$

$$\mathbf{h} = \mathbf{H}/|\mathbf{H}| = \mathbf{H}/H_0 = (\sin \vartheta \cos \phi, \sin \vartheta \sin \phi, \cos \vartheta), \quad [3]$$

$\vartheta$  and  $\phi$  are polar angles;  $\tilde{\mathbf{g}}$  and  $\tilde{\mathbf{A}}$  denote the transposed tensors.

Constants  $g$  and  $A$  were introduced by Bleaney (6). These constants have a more general meaning in our treatment since tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are not necessarily diagonal. The additional constants  $A_1, D_n, P_n$  have been constructed from the tensors  $\mathbf{g}, \mathbf{D}, \mathbf{A}, \mathbf{P}$ . Assuming identical principal axes for the tensors in question, we have reproduced Bleaney's results for axial symmetry (6) and Sakaguchi's results for rhombic symmetry (2).

Upon applying a radio frequency field  $\mathbf{H}_{r.f.}$  perpendicular to  $\mathbf{H}$ , different transition are induced. The probability of the first order transitions ( $\Delta M_S = 1; \Delta M_I = 0$ ) for randomly oriented samples is

$$W_{M_S, M_S-1} = \|\langle M_S | \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}_{r.f.} | M_S - 1 \rangle\|^2 \\ = (1/2) \beta^2 H_{r.f.}^2 [S(S+1) - M_S(M_S - 1)] (\text{Tr}(\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}) - g_1^2), \quad [3]$$

where

$$g^2 g_1^2 = (\mathbf{h} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{h}).$$

For axial symmetry Eq. [3] is in agreement with the results of Bleaney (7) and Kneubühl (8). A different formula has been derived by Johnston and Hecht (9) for rhombic symmetry, which seems to be unable to reproduce the well-known expression for axial symmetry.

#### REFERENCES

1. G. H. AZARBAYEJANI, *Phys. Lett. A* **25**, 767 (1967), and **26**, 272 (1968).
2. U. SAKAGUCHI, Y. ARATA, AND S. FUJIWARA, *J. Magn. Resonance* **9**, 118 (1973).
3. A. ABRAGAM AND B. BLEANEY, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions," Chapters 3 and 15, Oxford University Press, 1969.
4. A. ABRAGAM AND M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A* **205**, 135 (1951).
5. B. BLEANEY AND M. C. M. O'BRIEN, *Proc. Phys. Soc. (London), Ser. B* **69**, 1216 (1956).
6. B. BLEANEY, *Phil. Mag.* **42**, 441 (1951).
7. B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc. (London), Ser. A* **75**, 621 (1960).
8. F. K. KNEUBÜHL AND B. NATTERER, *Helv. Phys. Acta* **34**, 710 (1961).
9. T. S. JOHNSTON AND H. G. HECHT, *J. Mol. Spectr.* **17**, 58 (1965).



## Perturbation solution of the spin hamiltonian of low symmetry using the projector technique

by A. ROCKENBAUER and P. SIMON

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, H-1525 Budapest

(Received 19 October 1973; revised 2 January 1974)

Second-order perturbation solutions of the spin hamiltonian

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I}$$

are presented for the case of most general symmetry conditions, when the principal axes of the different tensors may be non-collinear and the tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  may be asymmetric. In order to obtain a concise formalism we introduce projectors on the quantization directions of the electron and nuclear spins, which make the determination of complete Euler transformation matrices unnecessary. The angular dependence of the intensities are discussed both for the allowed and different first-order forbidden transitions for randomly oriented samples.

### 1. INTRODUCTION

In his classical work [1] Bleaney gave a second-order perturbation solution to the eigenvalue problem of the spin hamiltonian for axial symmetry. For general symmetry conditions the problem is discussed in the book of Abragam and Bleaney [2] but only first-order expressions are given. The recently developed more accurate computer simulations of electron spin resonance spectra, however, require the inclusion of higher-order terms. This explains the simultaneous appearance of papers on this topic [3-11]. For rhombic symmetry, second-order solutions were given by Azarbajani [3], McClung [4], Golding [5], Sakaguchi *et al.* [6] and Lin [7] when the principal axes of the tensors in the spin hamiltonian coincide; by Kirmse *et al.* [8], Pilbrow and Winfield [9] and Golding and Tennant [10] when one or more principal axes of the symmetric tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  do not coincide; by Rockenbauer and Simon [11] when the tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are not symmetric.

For accurate simulation the angular dependence of transition probabilities should be also considered. The formula for axial symmetry was given by Bleaney [12], for rhombic symmetry by Kneubühl and Natterer [13], Johnston and Hecht [14], Pilbrow [15], Golding *et al.* [16], Abragam and Bleaney [2], Sakaguchi *et al.* [6] and Rockenbauer and Simon [11]. Since the large number of papers published on this topic concern only part of the problem, a systematic study of the perturbation solution of the spin hamiltonian seems to be justified. Therefore we give, up to second order, a perturbation solution to the eigenvalue problem of a relatively complex spin hamiltonian consisting of a Zeeman term, a zero-field term, a hyperfine term and a quadrupole term. We obtain formulae for allowed and different kinds of forbidden transitions.

Generally in the perturbation treatment of the eigenvalue problem different coordinate systems are used for the electron and nuclear spin vectors, and the transformations between the different coordinate systems are described by Euler matrices. These Euler matrices are not unambiguously defined, since in the coordinate systems only one direction, the so-called quantization direction, is determined. Moreover, in the case of low symmetry, the subsequent application of Euler matrices results in very lengthy formulae. In order to obtain a more concise formalism we alter somewhat the usual calculation technique. In order to avoid these inconveniences, Rae [17] proposed an algebraic method, which was applied by Golding [5] to derive the second-order expressions. Now we suggest another and more concise formalism where the perturbation terms are derived by simple geometrical means, namely, we use unambiguously defined projectors on the quantization directions instead of complete Euler transformation matrices.

## 2. THEORY

### 2.1. Spin hamiltonian

In this paper we investigate the following spin hamiltonian :

$$\mathcal{H}_S = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} \quad (1)$$

The direct nuclear Zeeman term is neglected. We suppose, moreover, that the Zeeman term is much greater than the other terms and the hyperfine term is much greater than the quadrupole term. In the general case, tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are real matrices while  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{P}$  are symmetric matrices [2]. If tensors  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{P}$  were both asymmetric, their antisymmetric parts could be incorporated into the corresponding Zeeman terms. To avoid ambiguity we give a detailed expression of the spin hamiltonian (1) where the above conditions are taken into account :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S = \mu_B \{ & S_x B_x g_{xx} + S_x B_y g_{xy} + S_x B_z g_{xz} + S_y B_x g_{yx} + S_y B_y g_{yy} \\ & + S_y B_z g_{yz} + S_z B_x g_{zx} + S_z B_y g_{zy} + S_z B_z g_{zz} \} + \{ S_x^2 D_{xx} + S_y^2 D_{yy} \\ & + S_z^2 D_{zz} + (S_x S_y + S_y S_x) D_{xy} + (S_x S_z + S_z S_x) D_{xz} + (S_y S_x + S_z S_y) D_{yz} \} \\ & + \{ I_x S_x A_{xx} + I_x S_y A_{xy} + I_x S_z A_{xz} + I_y S_x A_{yx} + I_y S_y A_{yy} + I_y S_z A_{yz} \\ & + I_z S_x A_{zx} + I_z S_y A_{zy} + I_z S_z A_{zz} \} + \{ I_x^2 P_{xx} + I_y^2 P_{yy} + I_z^2 P_{zz} \\ & + (I_x I_y + I_y I_x) P_{xy} + (I_x I_z + I_z I_x) P_{xz} + (I_y I_z + I_z I_y) P_{yz} \}. \end{aligned} \quad (2)$$

### 2.2. Transformations and projectors

In order to obtain the most suitable form of the spin hamiltonian we introduce two special coordinate systems :  $(x_1, y_1, z_1)$  and  $(x_2, y_2, z_2)$ . We fix the axes  $z_1$  and  $z_2$  to be parallel to the vectors  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$  and  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ , respectively. These axes will be used as quantization axes for the electron spin  $\mathbf{S}$  and the nuclear spin  $\mathbf{I}$ . The directions of axes  $x_1, y_1, x_2, y_2$  are left unfixed. The transformations from the laboratory  $(x, y, z)$  system, in which the spin hamiltonian (2) is given, into the  $(x_1, y_1, z_1)$  and  $(x_2, y_2, z_2)$  systems are represented by the real unitary matrices  $\mathbf{T}$  and  $\mathbf{T}'$ . For the sake of more concise notation we consider the  $\mathbf{T}$  and  $\mathbf{T}'$

matrices as arrays of three orthonormal row vectors, namely

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_1 \\ \mathbf{T}_2 \\ \mathbf{T}_3 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \mathbf{T}' = \begin{pmatrix} \mathbf{T}'_1 \\ \mathbf{T}'_2 \\ \mathbf{T}'_3 \end{pmatrix},$$

where

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{T}_i &= (T_{i1}, T_{i2}, T_{i3}) \\ \mathbf{T}'_i &= (T'_{i1}, T'_{i2}, T'_{i3}) \end{aligned} \right\}, \quad i=1, 2, 3. \quad (3)$$

The vectors defined by equation (3) are projectors, which facilitate the description of transformations. Let us transform the electron spin and nuclear spin vectors :

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}^{(1)} \quad \text{or} \quad \mathbf{S} = \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}^{-1} \\ \mathbf{I} &= \mathbf{T}' \cdot \mathbf{I}^{(2)} \quad \text{or} \quad \mathbf{I} = \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'^{-1} \end{aligned} \right\}. \quad (4)$$

According to equation (3) these transformations can be rewritten, using projectors :

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} S_x &= \mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{S}^{(1)}, \quad S_y = \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{S}^{(1)}, \quad S_z = \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{S}^{(1)} \\ I_x &= \mathbf{T}'_1 \cdot \mathbf{I}^{(2)}, \quad I_y = \mathbf{T}'_2 \cdot \mathbf{I}^{(2)}, \quad I_z = \mathbf{T}'_3 \cdot \mathbf{I}^{(2)}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

where the superscripts show the coordinate systems in which the spin vectors are given. We do not use different notations for row and column vectors ; their form can be seen from their position in the products. Since matrices  $\mathbf{T}$  and  $\mathbf{T}'$  are unitary the transformation of row vectors :

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} S_x &= \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}_1, \quad S_y = \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}_2, \quad S_z = \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}_3 \\ I_x &= \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'_1, \quad I_y = \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'_2, \quad I_z = \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'_3. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Moreover the transformation of tensors  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{P}$  can be rewritten as

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} D_{ik} &= \mathbf{T}_i \cdot \mathbf{D}^{(1)} \cdot \mathbf{T}_k \\ P_{ik} &= \mathbf{T}'_i \cdot \mathbf{P}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'_k \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

According to equations (5), (6)  $\mathbf{T}_3$  and  $\mathbf{T}'_3$  vectors give the projections onto the  $z_1$  and  $z_2$  axes, resp. Therefore

$$\text{and} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{T}_3 &= \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} / |\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}| = \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} / g \\ \mathbf{T}'_3 &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} / |\mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}| = \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} / (Ag) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3 / A, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

where

$$\mathbf{b} = \mathbf{B} / |\mathbf{B}| = \mathbf{B} / B_0; \quad g = |\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}|; \quad Ag = |\mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}|.$$

Substituting the absolute value of the vectors by scalar products we obtain

$$g^2 = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}); \quad A^2 g^2 = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \quad (9)$$

where symmetric matrices are constructed from the non-symmetrical  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  and from their transposed matrices  $\tilde{\mathbf{g}}$  and  $\tilde{\mathbf{A}}$ .

As for the other projectors  $\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \mathbf{T}_1', \mathbf{T}_2'$ , they are parallel to the unfixed  $x_1, y_1, x_2, y_2$  axes, respectively. Since we use orthogonal axes:

$$\mathbf{T}_1 \times \mathbf{T}_2 = \mathbf{T}_3 \quad \text{and} \quad \mathbf{T}_1' \times \mathbf{T}_2' = \mathbf{T}_3'. \quad (10)$$

Though equations (10) do not give an unambiguous definition for the projectors  $\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \mathbf{T}_1', \mathbf{T}_2'$ , they can be used to eliminate the undetermined projectors, since the solution of the eigenvalue problem should not depend on the arbitrary choice of coordinate transformations.

### 2.3. Eigenvalue problem

In carrying out the perturbation calculation, we consider the terms of the spin hamiltonian as follows.

#### 2.3.1. Zeeman term

Introduce the transformation  $\mathbf{T}$ :

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} = \mu_B B_0 \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}. \quad (11)$$

According to the definition of  $\mathbf{T}$

$$\mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ g \end{pmatrix},$$

thus we obtain

$$\mathcal{H}_Z = \mu_B B_0 g S_{z_1}.$$

Using the eigenfunctions and eigenvalues of  $S_{z_1}$ ,

$$S_{z_1} |M_S\rangle = M_S |M_S\rangle,$$

we obtain

$$E_0 = E^Z = \mu_B B_0 g M_S. \quad (12)$$

#### 2.3.2. Zero-field term

$$\mathcal{H}_{zf} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}^{(1)}. \quad (13)$$

Introducing the following symbols

$$S_{\pm 1} = S_{x_1} \pm i S_{y_1}; \quad \mathbf{T}_{\pm} = \mathbf{T}_1 \pm i \mathbf{T}_2,$$

and considering that  $\text{Tr } \mathbf{D} = D_{11} + D_{22} + D_{33} = 0$ , the zero-field hamiltonian can be written as

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{zf} = & \frac{1}{2}(3S_{z_1}^2 - S(S+1))\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3 + \frac{1}{4}S_{+1}^2 \mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_- \\ & + \frac{1}{4}S_{-1}^2 \mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_+ + \frac{1}{2}(S_{+1}S_{z_1} + S_{z_1}S_{+1})\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3 \\ & + \frac{1}{2}(S_{-1}S_{z_1} + S_{z_1}S_{-1})\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3. \end{aligned} \quad (14)$$

Regarding the zero-field terms as a perturbation, we have as the first-order approach

$$E_1^{zf} = \langle M_S | \mathcal{H}_{zf} | M_S \rangle = \frac{1}{2}(3M_S^2 - S(S+1)) \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3,$$

where

$$\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3 = (\mathbf{b} \cdot \overset{\sim}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) / g^2 = D_1^2,$$

that is

$$E_1^{zf} = \frac{1}{2}(3M_S^2 - S(S+1))D_1^2. \quad (15)$$

The second-order approach is

$$\begin{aligned} E_2^{zf} &= \sum_{M_S' \neq M_S} \frac{|\langle M_S' | \mathcal{H}_{zf} | M_S \rangle|^2}{E_0(M_S) - E_0(M_S')} = \sum_{M_S' \neq M_S} \frac{|\langle M_S' | \mathcal{H}_{zf} | M_S \rangle|^2}{\mu_B g B_0 (M_S - M_S')} \\ &= (\mu_B g B_0)^{-1} \left\{ \frac{1}{4} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 |\langle M_S - 1 | S_{-1} S_{z_1} + S_{z_1} S_{-1} | M_S \rangle|^2 \right. \\ &\quad - \frac{1}{4} |\mathbf{T} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 |\langle M_S + 1 | S_{+1} S_{z_1} + S_{z_1} S_{+1} | M_S \rangle|^2 \\ &\quad + \frac{1}{32} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_+|^2 |\langle M_S - 2 | S_{-1}^2 | M_S \rangle|^2 \\ &\quad \left. - \frac{1}{32} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_-|^2 |\langle M_S + 2 | S_{+1}^2 | M_S \rangle|^2 \right\}. \end{aligned}$$

By using the relation

$$S_{\pm} |M_S\rangle = (S(S+1) - M_S(M_S \pm 1))^{1/2} |M_S \pm 1\rangle, \quad (16)$$

and the fact that  $\mathbf{T}_+$  and  $\mathbf{T}_-$  are complex conjugates, we obtain

$$\begin{aligned} E_2^{zf} &= (\mu_B g B_0)^{-1} \left\{ -\frac{1}{2} M_S (4S(S+1) - 8M_S^2 - 1) |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8} M_S (2S(S+1) - 2M_S^2 - 1) |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_+|^2 \right\}. \quad (17) \end{aligned}$$

Here

$$\begin{aligned} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 &= (\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 + (\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 + (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 - (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 \\ &= |\mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 - (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 = (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D}^2 \cdot \mathbf{T}_3) - (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 \\ &= D_2^2 - D_1^4 \quad (18) \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_+|^2 &= (\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_1)^2 + (\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_2)^2 - 2(\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_2) \\ &\quad + 4(\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_2)^2 = |\mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_1|^2 - (\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 + |\mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_2|^2 \\ &\quad - (\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 - 2(D_{11}^{(1)} D_{22}^{(1)} - D_{12}^{(1)} D_{21}^{(1)}) = \text{Tr}(\mathbf{D}^{(1)})^2 \\ &\quad - 2|\mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 + (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 - 2(\mathbf{D}^{(1-1)})_{33} \det \mathbf{D}^{(1)} = \text{Tr} \mathbf{D}^2 \\ &\quad - 2(\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D}^2 \cdot \mathbf{T}_3) + (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)^2 - 2(\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{T}_3) \det \mathbf{D} \\ &= \text{Tr} \mathbf{D}^2 - 2D_2^2 + D_1^4 - 2 \frac{(\mathbf{b} \cdot \overset{\sim}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b})}{g^2} \det \mathbf{D}, \quad (19) \end{aligned}$$

since  $\text{Tr} \mathbf{D}$  and  $\det \mathbf{D}$  are invariant under coordinate transformation. Here

$$(\mathbf{b} \cdot \overset{\sim}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D}^2 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) / g^2 = D_2^2; \quad (\mathbf{b} \cdot \overset{\sim}{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) / g^2 = D_{-1}^2.$$

Substituting equations (18), (19) into equation (17)

$$E_2^{zf} = (\mu_B g B_0)^{-1} \{ -\frac{1}{2} M_S (4S(S+1) - 8M_S^2 - 1) (D_2^2 - D_1^4) + \frac{1}{8} (\text{Tr } \mathbf{D}^2 - 2D_2^2 + D_1^4 - 2D_{-1}^2 \det \mathbf{D}) M_S (2S(S+1) - 2M_S^2 - 1) \}. \quad (20)$$

2.3.3. *Hyperfine term*

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}^{(1)} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1 S_{x_1} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2 S_{y_1} \\ + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3 S_{z_1} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1 S_{x_1} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2 S_{y_1} + A I_{z_1} S_{z_1}, \end{aligned} \quad (21)$$

since from equation (4)

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3 = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{T}_3' = A I_{z_2}.$$

Moreover

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'^{-1} \cdot \mathbf{A} = I_{x_2} \mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} + I_{y_2} \mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} + I_{z_2} \mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A},$$

and introducing the following symbols :

$$I_{\pm 2} = I_{x_2} \pm i I_{y_2}; \quad \mathbf{T}_{\pm}' = \mathbf{T}_i' \pm i \mathbf{T}_2',$$

we obtain

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hf}} = A S_{z_1} I_{z_2} + \frac{1}{2} S_{+1} I_{z_2} \mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_- + \frac{1}{2} S_{-1} I_{z_2} \mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+ \\ + \frac{1}{4} S_{+1} I_{+2} \mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_- + \frac{1}{4} S_{-1} I_{-2} \mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+ + \frac{1}{4} S_{+1} I_{-2} \mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_- \\ + \frac{1}{4} S_{-1} I_{+2} \mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+. \end{aligned} \quad (22)$$

Taking the hyperfine term as a perturbation, we obtain as the first-order approach

$$E_1^{\text{hf}} = \langle M_S, M_I | A S_{z_1} I_{z_2} | M_S, M_I \rangle = A M_S M_I, \quad (23)$$

where  $M_I$  and  $|M_I\rangle$  stand for the eigenvalue and the eigenfunction of operator  $I_{z_2}$ , while  $|M_S, M_I\rangle$  is a product wavefunction.

By using the relation

$$I_{\pm 2} |M_I\rangle = (I(I+1) - M_I(M_I \pm 1))^{1/2} |M_I \pm 1\rangle,$$

the second-order approach is

$$\begin{aligned} E_2^{\text{hf}} = \sum_{M_I'} \sum_{M_S' \neq M_S} \frac{|\langle M_S, M_I | \mathcal{H}_{\text{hf}} | M_S', M_I' \rangle|^2}{E_0(M_S) - E_0(M_S')} \\ = (\mu_B g B_0)^{-1} \{ \frac{1}{4} |\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_-|^2 |\langle M_S, M_I | S_{+1} I_{z_2} | M_S - 1, M_I \rangle|^2 \\ - \frac{1}{4} |\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 |\langle M_S, M_I | S_{-1} I_{z_2} | M_S + 1, M_I \rangle|^2 \\ + \frac{1}{16} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_-|^2 |\langle M_S, M_I | S_{+1} I_{+2} | M_S - 1, M_I - 1 \rangle|^2 \\ - \frac{1}{16} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 |\langle M_S, M_I | S_{-1} I_{-2} | M_S + 1, M_I + 1 \rangle|^2 \\ + \frac{1}{16} |\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_-|^2 |\langle M_S, M_I | S_{+1} I_{-2} | M_S - 1, M_I + 1 \rangle|^2 \\ - \frac{1}{16} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 |\langle M_S, M_I | S_{-1} I_{+2} | M_S + 1, M_I - 1 \rangle|^2 \} \\ = (\mu_B g B_0)^{-1} \{ \frac{1}{2} |\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 M_S M_I^2 + \frac{1}{8} (|\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 \\ + |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2) M_S (I(I+1) - M_I^2) + \frac{1}{8} (|\mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 \\ - |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2) M_I (S(S+1) - M_S^2) \}, \end{aligned} \quad (24)$$

where

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 &= (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)^2 + (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)^2 + (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)^2 - (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)^2 \\
 &= \frac{1}{A^2} [(\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3) - (\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)^2] \\
 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) / (g^2 A^2) \\
 &\quad - (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b})^2 / (g^4 A^2) \\
 &= A_1^2 - A^2, \tag{25}
 \end{aligned}$$

where the following notation is introduced :

$$g^2 A^2 A_1^2 = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}).$$

Moreover

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{T}_\pm' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_+|^2 &= (\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1 \mp \mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)^2 + (\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2 \pm \mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)^2 \\
 &= (\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)^2 + (\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)^2 \mp 2(\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2) \\
 &\quad \pm 2(\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2) + (\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)^2 \\
 &\quad + (\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)^2 = |\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1|^2 - (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)^2 + |\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2|^2 \\
 &\quad - (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)^2 \pm 2[(\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2) \\
 &\quad - (\mathbf{T}_2' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_1' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)] \\
 &= \text{Tr}(\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3) - |\mathbf{T}_3^\dagger \cdot \mathbf{A}|^2 + (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)^2 \\
 &\quad \mp 2(\mathbf{T}_1' \times \mathbf{T}_2') \cdot [(\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1) \times (\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)] = \text{Tr}(\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) \\
 &\quad - (\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3) - (1/A^2) |\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}|^2 \\
 &\quad + (1/A^2) (\mathbf{T}_3 \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)^2 \mp (2/A) (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{A}) \\
 &\quad \times [(\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1) \times (\mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)] = \text{Tr}(\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - A_1^2 \\
 &\quad \mp (2/A) \det \mathbf{A}. \tag{26}
 \end{aligned}$$

Substituting equations (25), (26) into equation (24) :

$$\begin{aligned}
 E_2^{\text{hf}} &= (\mu_B g B_0)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} (A_1^2 - A^2) M_S M_I^2 + \frac{1}{4} [\text{Tr}(\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - A_1^2] M_S [I(I+1) - M_I^2] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} (\det \mathbf{A}/A) M_I [S(S+1) - M_S^2] \right\}. \tag{27}
 \end{aligned}$$

#### 2.3.4. Quadrupole term

$$\mathcal{H}_{\text{qu}} = \mathbf{I}^{(2)} \cdot \mathbf{T}'^{-1} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{T}' \cdot \mathbf{I}^{(2)}, \tag{28}$$

The quadrupole term is analogous to the zero-field term, only  $\mathbf{S}$  is replaced by  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{D}$  by  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{T}$  by  $\mathbf{T}'$ . On the other hand, the quadrupole term is taken as a small perturbation compared to the hyperfine term, while the zero-field term has been taken as a perturbation compared to the Zeeman energy, and thus the denominator in the second-order expressions is  $AM_S$  instead of  $\mu_B g B_0$ . Re-writing equations (15), (20) we obtain

$$E_1^{\text{qu}} = \frac{1}{2} P_1^2 [3M_I^2 - I(I+1)] \tag{29}$$

and

$$E_2^{\text{qu}} = (AM_S)^{-1} \left\{ -\frac{1}{2}(P_2^2 - P_1^4)M_I[4I(I+1) - 8M_I^2 - 1] \right. \\ \left. + \frac{1}{8}[\text{Tr } \mathbf{P}^2 - 2P_2^2 + P_1^4 - 2P_{-1}^2 \det \mathbf{P}]M_I[2I(I+1) - 2M_I^2 - 1] \right\}, \quad (30)$$

where

$$g^2 A^2 P_n^2 = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \quad n = -1, 1, 2.$$

### 2.3.5. Crossed terms

From the three different perturbation terms discussed above three types of quadratic crossed terms can be formed. Among these only the cross term of the zero-field and hyperfine interaction gives a second-order contribution to the energy. According to perturbation theory:

$$E_2^{\text{zf, hf}} = \sum_{M_S' \neq M_S} \frac{\langle M_S, M_I | \mathcal{H}_{\text{hf}} | M_S', M_I \rangle \langle M_S', M_I | \mathcal{H}_{\text{zf}} | M_S, M_I \rangle}{E_0(M_S) - E_0(M_S')} + \text{c.c.} \quad (31)$$

Applying equations (12), (14), (22) we obtain

$$E_2^{\text{zf, hf}} = -(\mu_B g B_0)^{-1} (S(S+1) - 3M_S^2) M_I ((\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3) \\ + (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3)). \quad (32)$$

Analogously to equation (18)

$$(\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_1)(\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3) + (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_2)(\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3) = (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3) \\ - (\mathbf{T}_3' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_3)(\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3) = \frac{1}{A g^2} [(\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \\ - \frac{1}{g^2} (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b})] = A(D_A - D_1), \quad (33)$$

where

$$g^2 A^2 D_A = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}).$$

Combining equations (32), (33);

$$E_2^{\text{zf, hf}} = (\mu_B g B_0)^{-1} A (D_1 - D_A) M_I (S(S+1) - 3M_S^2). \quad (34)$$

According to equations (12), (15), (20), (23), (27), (29), (30), (34) the complete second-order perturbation formula is

$$E_{M_S, M_I} = \mu_B g B_0 M_S - \frac{1}{2} D_1^2 [S(S+1) - 3M_S^2] \\ + (\mu_B g B_0)^{-1} \left\{ -\frac{1}{2}(D_2^2 - D_1^4)M_S[4S(S+1) - 8M_S^2 - 1] \right. \\ \left. + \frac{1}{8}(\text{Tr } \mathbf{D}^2 - 2D_2^2 + D_1^4 - 2D_{-1}^2 \det \mathbf{D})M_S[2S(S+1) - 2M_S^2 - 1] \right\} \\ + AM_S M_I + (\mu_B g B_0)^{-1} \left\{ \frac{1}{2}(A_1^2 - A^2)M_S M_I^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{4}[\text{Tr } (\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - A_1^2]M_S \cdot [I(I+1) - M_I^2] - \frac{1}{2}(\det \mathbf{A}/A)M_I \right. \\ \left. \times [S(S+1) - M_S^2] \right\} + (\mu_B g B_0)^{-1} A (D_1 - D_A) M_I [S(S+1) - 3M_S^2] \\ - \frac{1}{2} P_1^2 [I(I+1) - 3M_I^2] + (AM_S)^{-1} \left\{ -\frac{1}{2}(P_2^2 - P_1^4)M_I[4I(I+1) \right. \\ \left. - 8M_I^2 - 1] + \frac{1}{8}(\text{Tr } \mathbf{P}^2 - 2P_2^2 + P_1^4 - 2P_{-1}^2 \det \mathbf{P})M_I[2I(I+1) \right. \\ \left. - 2M_I^2 - 1] \right\}, \quad (35)$$



where

$$\begin{aligned}
 g^2 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \\
 g^2 A^2 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \\
 g^2 A^2 A_1^2 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \\
 g^2 A^2 D_A &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \\
 g^2 D_n^2 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{D}^n \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}), \\
 g^2 A^2 P_n^2 &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}),
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} n = -1, 1, 2,$$

$$\mathbf{b} = (\sin \vartheta \cos \phi, \sin \vartheta \sin \phi, \cos \vartheta),$$

$\vartheta$  and  $\phi$  are polar angles.

#### 2.4. Transition probability

We discuss in this section the allowed and first-order forbidden transitions. Application of an oscillating magnetic field gives the time-dependent perturbation :

$$\mathcal{H}_1(t) = 2\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{\text{rf}} \cos \omega t, \quad (36)$$

where  $\mathbf{B}_{\text{rf}}$  and  $\omega$  stand for the amplitude and angular frequency of oscillating field.

##### 2.4.1. Allowed transition

First we discuss the transition probability when only the Zeeman term is considered, then the unperturbed eigenfunction is  $|M_S\rangle$ . According to the time-dependent perturbation theory the first-order transition probability at resonance is

$$\begin{aligned}
 W_{M_S, M_S'} &= |\langle M_S | \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{\text{rf}} | M_S' \rangle|^2 \\
 &= \mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 |\langle M_S | \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}' | M_S' \rangle|^2,
 \end{aligned} \quad (37)$$

where

$$\mathbf{b}' = \mathbf{B}_{\text{rf}} / |\mathbf{B}_{\text{rf}}| = \mathbf{B}_{\text{rf}} / B_{\text{rf}}.$$

Applying the transformation  $\mathbf{T}$  introduced earlier, we have

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}' &= \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}' = \frac{1}{2} (S_{+1} \mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}') \\
 &\quad + \frac{1}{2} (S_{-1} \mathbf{T}_+ \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}') + S_{z_1} \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'.
 \end{aligned} \quad (38)$$

Considering the  $M_S \rightarrow M_S - 1$  transition

$$\begin{aligned}
 W_{M_S, M_S-1} &= \frac{1}{4} \mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 |\langle M_S | S_{+1} | M_S - 1 \rangle|^2 |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 \\
 &= \frac{1}{4} \mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 [S(S+1) - M_S(M_S-1)] |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2.
 \end{aligned} \quad (39)$$

Rewriting the angular dependent part

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 &= (\mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}')^2 + (\mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}')^2 = |\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 - (\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}')^2 \\
 &= (\mathbf{b}' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}') - (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}') / g^2 \\
 &= g^{-2} \{ (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) (\mathbf{b}' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}') - (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}')^2 \}.
 \end{aligned} \quad (40)$$

When the radio-frequency field is parallel to the constant magnetic field the first-order transition is zero. In the following we restrict ourselves to the case when  $\mathbf{b}$  and  $\mathbf{b}'$  are perpendicular.

It is convenient to evaluate equation (40) by introducing an  $(x_3, y_3, z_3)$  system, where  $z_3$  is parallel to  $\mathbf{b}$ , and a transformation  $\mathbf{T}''$ , which transforms the  $(x, y, z)$  system into  $(x_3, y_3, z_3)$ . Since  $\mathbf{b}'$  is perpendicular to  $\mathbf{b}$  the components of  $\mathbf{b}'$  in  $(x_3, y_3, z_3)$  are  $(\cos \chi, \sin \chi, 0)$ , where  $\chi$  fixes the direction of axes  $x_3, y_3$ . In the case of single crystals the orientation is characterized by three Euler angles  $\vartheta, \phi, \chi$ , where  $\vartheta$  and  $\phi$  are the polar angles of the external magnetic field and  $\chi$  gives the polarization of the oscillating field. In the case of randomly oriented samples for a given  $\vartheta$  and  $\phi$  the probability distribution is uniform in  $\chi$ . The transformation matrix  $\mathbf{T}''$  can be decomposed into row vectors similar to equation (3). From the definition of  $\mathbf{T}''$  it follows that

$$\text{and } \left. \begin{aligned} \mathbf{b} &= \mathbf{T}''^{-1} \cdot \mathbf{b}^{(3)} \\ \mathbf{b}' &= \mathbf{T}''^{-1} \cdot \mathbf{b}'^{(3)} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

where

$$\mathbf{b}^{(3)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{b}'^{(3)} = \begin{pmatrix} \cos \chi \\ \sin \chi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Applying the transformation  $\mathbf{T}''$  we obtain from equations (40), (41)

$$\begin{aligned} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 &= (\mathbf{b}'^{(3)} \cdot \mathbf{T}'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}''^{-1} \cdot \mathbf{b}^{(3)}) \\ &\quad - (\mathbf{b}^{(3)} \cdot \mathbf{T}'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}''^{-1} \cdot \mathbf{b}'^{(3)})/g^2 \\ &= \cos^2 \chi (\mathbf{T}_1'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_1'') + \sin^2 \chi (\mathbf{T}_2'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_2'') \\ &\quad + \sin 2\chi (\mathbf{T}_1'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_2'') - g^{-2} \{ \cos \chi (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_1'') \\ &\quad + \sin \chi (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_2'') \}^2. \end{aligned} \quad (42)$$

For randomly oriented samples the transition probability can be obtained by integrating over  $\chi$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 d\chi &= \frac{1}{2} \{ (\mathbf{T}_1'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_1'') + (\mathbf{T}_2'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_2'') \\ &\quad - g^{-2} [(\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_1'')^2 + (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_2'')^2] \} = \frac{1}{2} \{ \text{Tr}(\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}) \\ &\quad - (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_3'') - g^{-2} [|\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}|^2 - (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_3'')^2] \}. \end{aligned} \quad (43)$$

According to the definition  $\mathbf{T}_3'' = \mathbf{b}$ , therefore

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_3'') &= (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = g^2 \\ \text{and } |\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}|^2 &= (\mathbf{T}_3'' \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{T}_3'') = (\mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) = g^2 g_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

where a new symbol  $g_1$  is introduced.

Combining equations (39), (43), (44) the transition probability is

$$W_{M_S, M_S-1} = \frac{1}{8} \mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 [S(S+1) - M_S(M_S-1)] [\text{Tr}(\bar{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}) - g_1^2]. \quad (45)$$

#### 2.4.2. Forbidden transition

When time-independent perturbation terms are considered beside the Zeeman energy, the unperturbed eigenfunctions  $|M_S\rangle$  mix, which result in the appearance of additional 'forbidden' transitions. In the following we discuss only the most intensive first-order forbidden transitions. We investigate the different perturbation terms step by step.

(a) First the effect of the zero-field term is considered :

$$\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{zf}}$$

Denote by  $|\mathcal{M}_S\rangle$  the perturbed eigenfunction, the first-order approximation is

$$|\mathcal{M}_S\rangle = |M_S\rangle + \sum_{M_S' \neq M_S} \frac{|M_S'\rangle \langle M_S' | \mathcal{H}_{\text{zf}} | M_S\rangle}{g\mu_B B_0 (M_S - M_S')}, \quad (46)$$

where the quantum numbers  $\mathcal{M}_S$  and  $M_S$  have identical values.

The transition probability can be given similarly to equation (37) :

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S'} = \mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 |\langle \mathcal{M}_S | \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}' | \mathcal{M}_S'\rangle|^2. \quad (47)$$

Since in a given  $|\mathcal{M}_S\rangle$  state the zero-field perturbation term mixes  $|M_S \pm 1\rangle$  and  $|M_S \pm 2\rangle$  to  $|M_S\rangle$ , the transitions  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 2, 3$  might be allowed in first order. Supposing  $\mathcal{M}_S' \leq \mathcal{M}_S - 2$ , the term containing  $S_{-1}$  can be neglected from the decomposition of  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'$  in equation (38). On the other hand, the term containing  $S_{z_1}$  might contribute to the transition probability if the tensor  $\mathbf{g}$  is anisotropic. A similar procedure, applied earlier, results in the following formula :

$$|\langle M_S | S_{z_1} \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}' | M_S\rangle|^2 = \frac{1}{2} (g_1^2 - g^2) M_S^2. \quad (48)$$

This term is only significant when  $g$ -anisotropy is large. Since we suppose a small zero-field term the  $g$ -anisotropy is also small and this term can be neglected. At this approximation the transition probability can be written as

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S'} = \frac{\mu_B^2 B_{\text{rf}}^2 |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2}{\{2\mu_B g B_0 (M_S - M_S' - 1)\}^2} \times |\langle M_S | S_{+1} \mathcal{H}_{\text{zf}} - \mathcal{H}_{\text{zf}} S_{+1} | M_S'\rangle|^2. \quad (49)$$

Since  $\mathcal{M}_S' \leq \mathcal{M}_S - 2$ , the following terms might give a contribution from the zero-field hamiltonian in equation (14) ;

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} (S_{+1} S_{z_1} + S_{z_1} S_{+1}) (\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3), \\ & \frac{1}{4} S_{+1}^2 (\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_-). \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

According to equations (49), (50) the following commutators have to be investigated :

$$S_{+1} (S_{+1} S_{z_1} + S_{z_1} S_{+1}) - (S_{+1} S_{z_1} + S_{z_1} S_{+1}) S_{+1} = -S_{+1}^2, \quad (51)$$

$$S_{+1} S_{+1}^2 - S_{+1}^2 S_{+1} = 0. \quad (52)$$

Though the transitions  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 2, 3$  might be allowed in first order, the transition probability  $W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-3}$  is zero owing to the commutation rule in equation (52). Combining equations (49), (50), (51) we obtain the probability for the  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 2$  transitions :

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-2} = \frac{\mu_B^2 B_{\text{rf}}^2}{4g^2 \mu_B^2 B_0^2} |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_3|^2 \times |\langle M_S | S_{+1}^2 | M_S - 2 \rangle|^2. \quad (53)$$

Application of equations (16), (18), (45) gives

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-2} = W_{M_S, M_S-1} \frac{D_2^2 - D_1^4}{\mu_B^2 g^2 B_0^2} [S(S+1) - (M_S-1)(M_S-2)]. \quad (54)$$

(b) Next the hyperfine term is considered as a perturbation :

$$\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{hf}}$$

then the perturbed eigenfunction  $|\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I\rangle$  contains the first-order mixture of functions  $|M_S \pm 1, M_I \pm 1\rangle$  beside the main  $|M_S, M_I\rangle$  state. Owing to the mixing of these states, first-order forbidden transitions  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 1$ ,  $|\Delta \mathcal{M}_I| = 1$  and  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 2$ ,  $|\Delta \mathcal{M}_I| = 0, 1$  may appear. The first is a consequence of the  $g$ -anisotropy, since from the decomposition of  $\mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'$  in equation (38) the term  $S_{z_1} \mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'$  may give a contribution to the transition probability. By using the decomposition of hyperfine term in equation (22) and a similar argumentation as earlier, the transition probability is

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I \pm 1} = \frac{\mu_B^2 B_{\text{rf}}^2}{\mu_B^2 g^2 B_0^2} |\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 \times |\langle M_S, M_I | S_{z_1} \mathcal{H}_{\text{hf}} - \mathcal{H}_{\text{hf}} S_{z_1} | M_S - 1, M_I \pm 1 \rangle|^2. \quad (55)$$

From the commutation rule

$$S_z S_+ - S_+ S_z = S_+$$

and from equation (22)

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I \pm 1} = \frac{\mu_B^2 B_{\text{rf}}^2}{16\mu_B^2 g^2 B_0^2} |\mathbf{T}_3 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2 |\mathbf{T}_{\pm}' \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}_-|^2 \times |\langle M_S, M_I | S_{+1} I_{\mp} | M_S - 1, M_I \pm 1 \rangle|^2. \quad (56)$$

For a randomly oriented sample we can use equation (48) and combining it with equation (26) we obtain

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I \pm 1} = \frac{\mu_B^2 B_{\text{rf}}^2}{32\mu_B^2 g^2 B_0^2} (g_1^2 - g^2) [\text{Tr}(\bar{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}) - A_1^2 \pm 2 \det \mathbf{A}/A] \times [S(S+1) - M_S(M_S-1)][I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)]. \quad (57)$$

As concerns the transition  $|\Delta \mathcal{M}_S| = 2$ ,  $|\Delta \mathcal{M}_I| = 0, 1$  an analogous treatment shows their probability to be proportional to the squares of matrix element :

$$|\langle M_S, M_I | S_{+1} \mathcal{H}_{\text{hf}} - \mathcal{H}_{\text{hf}} S_{+1} | M_S - 2, M_I' \rangle|^2. \quad (58)$$

Since  $S_{+1}$  commutes with all the pertinent terms of the hyperfine operator this type of transition is forbidden at this approximation.

(c) On completion of the previous hamiltonian by the quadrupole term

$$\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{qu},$$

additional forbidden transitions will appear. The perturbed eigenfunctions  $|\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I\rangle$  can be written in the first-order approximation

$$|\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I\rangle = |M_S, M_I\rangle + \sum_{M_I' \neq M_I} \frac{|M_S, M_I'\rangle \langle M_I' | \mathcal{H}_{qu} | M_I \rangle}{AM_S(M_I - M_I')}, \quad (59)$$

then the transition is

$$\begin{aligned} W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I'} &= |\langle \mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I | \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{rf} | \mathcal{M}_S-1, \mathcal{M}_I' \rangle|^2 \\ &= \frac{\mu_B^2 B_{rf}^2}{4} |\langle \mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I | S_{+1} | \mathcal{M}_S-1, \mathcal{M}_I' \rangle|^2 \\ &\quad \times |\mathbf{T}_- \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}'|^2. \end{aligned} \quad (60)$$

Exploiting the separability of the electron and nuclear spin parts of the  $|\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_I\rangle$  functions and their orthogonal properties, we obtain

$$W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I'} = W_{M_S, M_S-1} \frac{|\langle M_I | \mathbf{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} | M_I' \rangle|^2}{M_S^2 (M_S-1)^2 A^2 (M_I - M_I')^2}. \quad (61)$$

The matrix elements of the quadrupole operator can be evaluated similarly to that of the zero-field operator :

$$\begin{aligned} W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I \pm 1} &= W_{M_S, M_S-1} \frac{P_2^2 - P_1^4}{A^2} \\ &\quad \times \frac{(2M_I \pm 1)^2 [I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)]}{4M_S^2 (M_S-1)^2} \end{aligned} \quad (62)$$

and

$$\begin{aligned} W_{\mathcal{M}_S, \mathcal{M}_S-1}^{\mathcal{M}_I, \mathcal{M}_I \pm 2} &= W_{M_S, M_S-1} \frac{\text{Tr } \mathbf{P}^2 - 2P_2^2 + P_1^4 - 2P_{-1}^2 \det \mathbf{P}}{A^2} \\ &\quad \times \frac{[I(I+1) - M_I(M_I \pm 1)][I(I+1) - (M_I \pm 1)(M_I \pm 2)]}{64M_S^2 (M_S-1)^2}. \end{aligned} \quad (63)$$

### 3. CONCLUSIONS

A perturbation solution of the eigenvalue problem of the spin hamiltonian is presented for the case of most general symmetry conditions. The energy eigenvalue is given up to second order, while the intensities are discussed both for the allowed and different forbidden transitions for randomly oriented samples.

The calculation procedure is simplified by using projectors on the quantization axes of the electron and nuclear spin vectors, which make the determination of complete Euler transformation matrices unnecessary.

Since our formalism involves the case when the tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are non-symmetric, it is possible to draw a conclusion on the effect of the non-symmetrical nature of these tensors on the angular dependence of energy and intensities of lines. Kneubühl [18] as well as Abragam and Bleaney [2] showed that matrices  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  are not proper tensors in the case of low symmetry; however, the angular dependence of the Zeeman energy can be described by the proper tensor  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}$ . Pilbrow and Winfield [9] studied the effect of asymmetry in the tensor  $\mathbf{A}$  and found that the experimental data are not sufficient for distinctions between  $A_{xy}$  and  $A_{yx}$ . Our calculation shows that the expressions for the energy and transition probabilities contain angular dependent quantities which consist only of symmetric matrices like  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}$ ,  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}$ , etc. (See equation (35)). In other words, the angular dependence of spectra can be described by proper tensors.

An interesting fact follows from the non-collinearity of the principal axes of tensors  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$ : the coordinate system, where the angular dependence of hyperfine splitting can be written in a diagonal form, is the 'principal axes' system of the tensor  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}$  instead of the tensor  $\mathbf{A}$  or  $\tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A}$ . Moreover in the case of low symmetry, asymmetric  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  matrices may be used, and then only the tensors  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}$ ,  $\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}$ , etc. can be transformed into diagonal form.

## REFERENCES

- [1] BLEANEY, B., 1951, *Phil. Mag.*, **42**, 441.
- [2] ABRAGAM, A., and BLEANEY, B., 1970, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford University Press).
- [3] AZARBAYEJANI, G. H., 1967, *Physics Lett. A*, **25**, 767.
- [4] MCCLUNG, R. E. D., 1968, *Can. J. Phys.*, **46**, 2271.
- [5] GOLDING, R. M., 1969, *Applied Wave Mechanics* (D. van Nostrand Company Ltd.).
- [6] SAKAGUCHI, U., ARATA, Y., and FUJIWARA, S., 1973, *J. magn. Reson.*, **9**, 118.
- [7] LIN, W. C., 1973, *Molec. Phys.*, **25**, 247.
- [8] KIRMSE, R., WARTEWIG, S., WINDSH, W., and HOYER, E., 1972, *J. chem. Phys.*, **56**, 5273.
- [9] PILBROW, J. R., and WINFIELD, M. E., 1973, *Molec. Phys.*, **25**, 1073.
- [10] GOLDING, R. M., and TENNANT, W. C., 1973, *Molec. Phys.*, **25**, 1163.
- [11] ROCKENBAUER, A., and SIMON, P., 1973, *J. magn. Reson.*, **11**, 217.
- [12] BLEANEY, B., 1960, *Proc. phys. Soc. A*, **75**, 621.
- [13] KNEUBÜHL, F. K., and NATTERER, B., 1961, *Helv. phys. Acta*, **34**, 710.
- [14] JOHNSTON, T. S., and HECHT, H. G., 1965, *J. molec. Spectrosc.*, **17**, 58.
- [15] PILBROW, J. R., 1969, *Molec. Phys.*, **16**, 307.
- [16] GOLDING, R. M., NEWMAN, R. H., RAE, A. D., and TENNANT, W. C., 1972, *J. chem. Phys.*, **57**, 1912.
- [17] RAE, A. D., 1969, *J. chem. Phys.*, **50**, 2672.
- [18] KNEUBÜHL, F. K., 1963, *Phys. kondens. Materie*, **1**, 410.

## Ambiguity Problems of the Spin Hamiltonian\*

A. ROCKENBAUER AND P. SIMON

*Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences,  
H-1525 Budapest, Hungary*

Received April 23, 1975

The ambiguity problems of the spin Hamiltonian are discussed. The matrices in the spin Hamiltonian are found to be undetermined by a multiplicative Euler matrix if only measurements in solid phase are considered. The application of circularly polarized radiation or the detection of resonance at zero magnetic field cannot resolve the ambiguities in the spin Hamiltonian, ENDOR measurements partly resolve them, while relaxation measurements in liquid completely resolve them. The fact that supplementary information can be obtained from liquid phase measurements is explained by the transformational property of the time-dependent Schrödinger equation under rotations of the spinor fields. The consequences of the combination of data arising from different phases are analyzed. Second- and third-order relaxation formulas are derived in the case of isotropic random rotation.

### INTRODUCTION

The spin Hamiltonian, introduced by Abragam and Pryce (1), has become a powerful tool in the concise description of paramagnetic resonance data. In this formalism the matrix elements between the various states determined by the full Hamiltonian, which describes the system, are represented by those of the effective spin (2). The different interactions appear as bilinear or higher-order expressions of the magnetic field vector and of the electronic and nuclear spin vector operators. The coefficients of these bilinear expressions are, by using the usual notations, the matrices  $g$ ,  $D$ ,  $A$ ,  $P$ ,  $g_N$ . The symmetry of the full Hamiltonian determines the properties of the above matrices. If the symmetry is rhombic or higher the interactions are represented by real symmetric matrices ("tensors"), while in case of low symmetry the  $g$  and  $A$  matrices can be asymmetric (nontensorial) (3). As it is impossible to decide from single-crystal measurements whether the  $g$  and  $A$  matrices are asymmetric or not, the question of asymmetry is generally treated as an ambiguity in the spin Hamiltonian formalism. Another ambiguity arises when we discuss the relative signs of the principal values in the different tensors. While the sign of the product of three principal values of a given matrix can be measured, the individual signs remain unknown (2). McConnell (4) and Kivelson (5) suggested a method of resolving the latter ambiguity: by comparing the average of the three principal values of the matrix  $A$  with the isotropic hyperfine constant measured in liquid phase. The validity of this method was questioned by Foglio (6), who stated that liquid-phase measurements can yield information about the average of the absolute

\* A part of this paper appeared in the Proceedings of the 18th AMPERE Congress, Nottingham, 1974, p. 125.

value of principal values. Recently, Belford and Pilbrow (7) pointed out that liquid-phase measurements may allow the determination of the asymmetry parameter of A if the symmetry is monoclinic. Other methods of avoiding the ambiguity were suggested by Kneubühl (3), Abragam and Bleaney (2), and Ham (8). Kneubühl proposed the application of a circularly polarized magnetic field and the detection of zero-field resonance, Abragam and Bleaney recommended the ENDOR method, while Ham used an oscillating electric field.

The idea of Belford and Pilbrow (7) raises an interesting question: How much supplementary information can be obtained on the spin Hamiltonian for a paramagnetic ion with low symmetry, if the orientation of the paramagnetic molecule is time-dependent? Belford and Pilbrow have discussed this question in connection with the isotropic hyperfine constant when the symmetry is monoclinic. Combining of data measured in different physical states involves difficulties, as solvent effects may influence the interactions in question. Even if line position data from two different phases can be combined, the number of experimental parameters is less than the number of independent parameters, if no symmetry restriction is assumed. To overcome these shortcomings, we extend the field by including the relaxation mechanism in liquid. We examine the question whether relaxation parameters can be used to detect the asymmetry of matrices, to give criteria for deciding whether solvent effects influence the magnetic parameters, in order to resolve the ambiguity in the spin Hamiltonian when the data from both solid and liquid phase are combined. We also examine the question whether liquid-phase measurements can yield signs of the principal values of matrices in the spin Hamiltonian.

For this reason we first give a concise analysis of the ambiguity problem of the spin Hamiltonian in solid phase, and then we discuss the effect of motion on the spectra and derive relaxation formulas for paramagnetic molecules in liquids.

#### DISCUSSION

Let us consider a system described by the spin Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{I} - \mu_N \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{g}_N \cdot \mathbf{B}, \quad [1]$$

where  $\mu_B$  is the Bohr magneton,  $\mu_N$  is the nuclear magneton,  $\mathbf{B}$  is the external magnetic field, and the tilde denotes a row vector. The spin Hamiltonian consists of the electronic Zeeman, electronic quadrupole, hyperfine, nuclear quadrupole and nuclear Zeeman interactions; the respective matrices are denoted by  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{g}_N$ , where  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{A}$ , and  $\mathbf{g}_N$  are real, while  $\mathbf{D}$  and  $\mathbf{P}$  are real symmetric matrices (3). The actual forms of the above matrices depend on the choice of the molecular frame and the spinor representation for the  $\mathbf{S}$  electron and  $\mathbf{I}$  nuclear spin vector operators. We fix a molecular frame where the coordinate axes can be defined by either the molecular geometry or the axes of the unit cell. Components of the spin along the axes of the molecular frame are defined by the standard spinor representation (9). In an arbitrary spinor representation the spin Hamiltonian takes the form

$$\mathcal{H}' = U \mathcal{H} U^{-1} = \mu_B U_S \tilde{\mathbf{S}} U_S^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + U_S \tilde{\mathbf{S}} U_S^{-1} \cdot \mathbf{D} \cdot U_S \mathbf{S} U_S^{-1} + U_I \tilde{\mathbf{I}} U_I^{-1} \cdot \mathbf{A} \cdot U_S \mathbf{S} U_S^{-1} \\ + U_I \tilde{\mathbf{I}} U_I^{-1} \cdot \mathbf{P} \cdot U_I \mathbf{I} U_I^{-1} - \mu_N U_I \tilde{\mathbf{I}} U_I^{-1} \cdot \mathbf{g}_N \cdot \mathbf{B}, \quad [2]$$

where  $U_S$  and  $U_I$  are  $(2S + 1)$ - and  $(2I + 1)$ -dimensional unitary matrices, respectively, and  $U = U_S \otimes U_I$  is their tensorial product. Since  $\mathbf{S}$  and  $\mathbf{I}$  are vector operators, the



unitary transformations  $U_S$  and  $U_I$  can also be represented by Euler transformations  $R_S$  and  $R_I$ :

$$U_S \tilde{S} U_S^{-1} = \tilde{S} \cdot R_S$$

and

$$U_I \tilde{I} U_I^{-1} = \tilde{I} \cdot R_I.$$

Then the spin Hamiltonian [2] is

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \mu_B \tilde{S} \cdot R_S \cdot g \cdot \mathbf{B} + \tilde{S} \cdot R_S \cdot D \cdot \tilde{R}_S \cdot \mathbf{S} + \tilde{I} \cdot R_I \cdot A \cdot \tilde{R}_S \cdot \mathbf{S} \\ & + \tilde{I} \cdot R_I \cdot P \cdot \tilde{R}_I \cdot \mathbf{I} - \mu_N \tilde{I} \cdot R_I \cdot g_N \cdot \mathbf{B}. \end{aligned} \quad [3]$$

It follows from [1] and [3] that the transformation of spinor fields leads to transformation of the matrices in the spin Hamiltonian. This fact can be used partly to symmetrize the asymmetric matrices, and partly to change the signs of the principal values of the previously symmetrized matrices. Symmetrization can be carried out by the polar decomposition rule (10). Any real matrix  $M$  can be written as

$$M = R \cdot M_s = M_s' \cdot R', \quad [4]$$

where the  $M_s$  and  $M_s'$  symmetric matrices are positive semidefinite and  $R$  and  $R'$  are real orthogonal (Euler) matrices. The decomposition is unique for  $M_s$  and  $M_s'$ , while uniqueness of the real orthogonal transformations requires  $M$  to be nonsingular. Then  $M_s$  and  $R$  can be given as

$$M_s = (\tilde{M} \cdot M)^{1/2}, \quad [5]$$

and

$$R = \tilde{M}^{-1} \cdot (\tilde{M} \cdot M)^{1/2} \equiv M \cdot (\tilde{M} \cdot M)^{-1/2}, \quad [6]$$

where the square root of a positive definite symmetric matrix is defined as a matrix with the same properties (10). Since the matrix equation  $M_{s,t}^2 = \tilde{M} \cdot M$  has eight different solutions for three-dimensional matrices, we have eight different polar decompositions if  $M_{s,t}$  can be considered nondefinite. The nondefinite  $M_{s,t}$  matrices can be formed by multiplying the positive definite  $M_s$  matrix with the eight elements of subgroup  $D_{2h}$  of the rotational-inversion group

$$M_{s,t} = M_s \cdot R_t, \quad [7]$$

where the  $R_t$  elements are:  $E$  (identity),  $C_2^x$ ,  $C_2^y$ ,  $C_2^z$  (rotations of  $180^\circ$  about the  $x$ ,  $y$  and  $z$  axes, respectively),  $I$  (inversion), and  $C_2^x \cdot I$ ,  $C_2^y \cdot I$ ,  $C_2^z \cdot I$  (improper rotations). As  $M_{s,t}^2 = M_s^2$  and  $R_t^2 = E$ , the matrices  $M_s$  and  $R_t$  should commute. The  $R_t$  and  $M_s$  matrices commute if they can be diagonalized by the same similarity transformation, i.e., the rotational axes  $x$ ,  $y$  and  $z$  belonging to group  $D_{2h}$  should align with the principal axes of symmetric matrix  $M_s$ . The  $R_t$  transformations defined by this way can be used to change the signs of the principal values of  $M_s$ .

In Eq. [3] the transformations  $R_S$  and  $R_I$  can be used to carry out the symmetrization of matrices  $g$  and  $A$ . We can define the two real orthogonal transformations as

$$\begin{aligned} R_S \equiv R_g &= \pm(\tilde{g} \cdot g)^{1/2} \cdot g^{-1}, \\ R_I \equiv R_A' &= \pm R_g \cdot (\tilde{A} \cdot A)^{1/2} \cdot A^{-1}, \end{aligned} \quad [8]$$

where the signs are chosen to be identical with the signs of  $\text{Det}(g)$  and  $\text{Det}(A)$ , respectively, and accidental singularity of the  $g$  and  $A$  matrices is excluded. The above sign convention ensures that matrices  $R_g$  and  $R_A'$  represent proper rotations. In the case of

singularity, symmetrizing transformations do exist, but their definition is ambiguous. Since  $R_g$  and  $R_A$  are proper rotations in three-dimensional Euclidean space, it is always possible to find their homomorphic image in the corresponding group of unitary matrices. Applying these unitary transformations, we obtain the symmetrized matrices

$$\begin{aligned} g_s &= \pm(\bar{g} \cdot g)^{1/2}, \\ A_s &= \pm R_g \cdot (\bar{A} \cdot A)^{1/2} \cdot R_g^{-1}. \end{aligned} \quad [9]$$

It follows that we can write

$$\begin{aligned} g &= \bar{R}_g \cdot g_s, \\ A &= \bar{R}_A \cdot A_s, \end{aligned} \quad [10]$$

where

$$R_A = \pm R_g \cdot (\bar{A} \cdot A)^{1/2} \cdot R_g^{-1} \cdot A^{-1}. \quad [11]$$

The same transformations, however, do not symmetrize the nuclear Zeeman matrix, since generally two independent Euler transformations cannot simultaneously symmetrize three different matrices. The transformed nuclear Zeeman matrix is

$$g_N' = \pm R_g \cdot (\bar{A} \cdot A)^{1/2} \cdot A^{-1} \cdot g_N. \quad [12]$$

Let us now investigate the sign ambiguity. Among the elements of group  $D_{2h}$  only the proper rotations have a homomorphic image in the group of unitary matrices, i.e., the signs of  $\text{Det}(g)$  and  $\text{Det}(A)$  are invariant under transformations of the spinor field, while the signs of the principal values of  $g_s$  and  $A_s$  are modified. This fact is in agreement with the result of Pryce (11) and Bleaney (12), who found that the signs of  $\text{Det}(g)$  and  $\text{Det}(A)$  can be measured by using a circularly polarized magnetic field.

Arbitrary choice of the spinor representations forms the basis of the ambiguity problem. The available information depends on the physical phase of the system under study and interactions therein. We shall first deal with solid-phase systems. We study the system containing electronic Zeeman and hyperfine interactions, while the roles of electronic and nuclear quadrupole and nuclear Zeeman terms are considered separately.

#### STATIC MOLECULAR SYSTEMS

In solid-phase systems the energy can be calculated from the time-independent eigenvalue equation

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad [13]$$

Since  $\mathcal{H}$  is invariant under any unitary transformation  $U$  of the spinor field, the transformed eigenvalue equation is

$$\mathcal{H}\psi' = E\psi', \quad [14]$$

where  $\psi' = U\psi$ . This means that the energy can be expressed in terms of the symmetric  $g_s$  and  $A_s$  matrices given by Eq. [9], if besides the electronic Zeeman and the hyperfine interactions the other terms can be neglected. Analyzing the perturbation formulas for the energy (13-16), a similar conclusion can be drawn; namely, all matrices occurring in the formulas can be expressed in terms of  $g_s$  and  $A_s$ :

$$\begin{aligned} \bar{g} \cdot g &= g_s^2, \\ \bar{g} \cdot \bar{A} \cdot A \cdot g &= g_s \cdot A_s^2 \cdot g_s, \\ \bar{g} \cdot \bar{A} \cdot A \cdot \bar{A} \cdot A \cdot g &= g_s \cdot A_s^4 \cdot g_s, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad [15]$$

The same holds for the probability of transitions induced by linearly polarized radiation, which is proportional to

$$|\langle \psi_1 | \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{rf} | \psi_2 \rangle|^2 = |\langle \psi_1' | \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g}_s \cdot \mathbf{B}_{rf} | \psi_2' \rangle|^2 \quad [16]$$

if the amplitude of the radiofrequency field  $\mathbf{B}_{rf}$  is small compared to the static magnetic field.

Kneubühl (3) proposed the application of circularly polarized radiation to determine the asymmetry parameter of matrix  $\mathbf{g}$  for monoclinic symmetry. He derived a formula for the ratio of transition probabilities induced by the circularly polarized radiation with opposite senses:

$$\frac{W_{\text{left}}}{W_{\text{right}}} = \frac{(g_1 - g_2)^2}{(g_1 + g_2)^2 + 4v^2}, \quad [17]$$

where  $g_1$  and  $g_2$  are the pertinent principal values of the tensorial part of the matrix  $\mathbf{g}$ , while  $v$  is the asymmetry parameter of  $\mathbf{g}$ ; direction of the static and propagation of the oscillatory fields are taken parallel to the monoclinic symmetry axis. In his earlier paper (3a), Kneubühl concluded that the asymmetry parameter  $v$  can be determined from Eq. [17], while in a subsequent paper (3b) he pointed out that  $v$  can be eliminated from the formula by appropriate transformation. To clarify the question whether the application of circularly polarized radiation can give information about the asymmetry of matrix  $\mathbf{g}$ , we examine the general case when no symmetry restriction is assumed. The only restriction we make is that the oscillatory field propagates along the static magnetic field. Then the transition probability is proportional to

$$\begin{aligned} W_{M+1, M'} &= |\langle M+1 | \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot (\mathbf{b}_1 \pm i\mathbf{b}_2) | M \rangle|^2 \\ &= |\langle M+1 | \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot (\mathbf{b}_1 \pm i\mathbf{b}_2) | M \rangle'|^2, \end{aligned} \quad [18]$$

where  $|M\rangle$  and  $|M'\rangle$  are the eigenfunctions of the time-independent Zeeman term in the original and transformed frames, respectively, the orthogonal unit vectors  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  form a right-hand frame and  $\mathbf{b}_3$  gives the direction of propagation; while the sign in  $\mathbf{b}_1 \pm i\mathbf{b}_2$  corresponds to the sense of rotation of the oscillatory field. Introducing the  $\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2, \mathbf{T}_3$  projectors onto the frame in which the electron spin is quantized (14), we have

$$W_{M+1, M'} = [S(S+1) - M(M+1)] |(\mathbf{T}_1 - i\mathbf{T}_2) \cdot \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{g} \cdot (\mathbf{b}_1 \pm i\mathbf{b}_2)|^2,$$

and after some algebraic manipulation we obtain

$$W_{M+1, M'} = [S(S+1) - M(M+1)] \{ \text{Tr}(\tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g}) - (\tilde{\mathbf{b}}_3 \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}_3)/g^2 \pm 2 \text{Det}(\mathbf{g})/g \}, \quad [19]$$

where  $g = (\mathbf{b}_3 \cdot \tilde{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{b}_3)^{1/2}$ . In case of monoclinic symmetry, Eq. [17] can be derived from Eq. [19]. Since the transition probability derived from Eq. [19] depends only on symmetric matrices, the application of circularly polarized radiation does not yield information on the asymmetry of  $\mathbf{g}$  matrix; on the other hand, the sign of  $\text{Det}(\mathbf{g})$  can be determined, which is in agreement with the result of Pryce (11) and Bleaney (12).

According to the previous discussion only the symmetric  $\mathbf{g}_s$  and  $\mathbf{A}_s$  matrices can be obtained from the single-crystal measurements, while for unambiguous determination of the asymmetric  $\mathbf{g}$  and  $\mathbf{A}$  matrices we must also obtain the Euler matrices  $\mathbf{R}_g$  and  $\mathbf{R}_A$  in Eqs. [10].

Up to this point only the electronic Zeeman and the hyperfine terms have been considered. The question arises whether the occurrence of other interactions can resolve the above ambiguities. For example, according to Kneubühl (3), the asymmetry of the  $g$  matrix can be detected if the electronic quadrupole interaction is present. To discuss this problem let us apply the transformation  $R_g$  to symmetrize the Zeeman term. Then the transformed electronic quadrupole matrix has the form

$$D' = R_g \cdot D \cdot \bar{R}_g = (\bar{g} \cdot g)^{-1/2} \cdot \bar{g} \cdot D \cdot g \cdot (\bar{g} \cdot g)^{-1/2}. \quad [20]$$

That is, irrespective of the magnitude of the electronic quadrupole term compared to the other interactions, all angular dependent quantities in the energy can be expressed in terms of  $g_s$ ,  $A_s$ , and  $D'$ . This is also evident if we consider the formulas which are valid in a strong magnetic field (13-16), where the electronic quadrupole term is a perturbation, and leads to parameters such as

$$\begin{aligned} \bar{g} \cdot D^n \cdot g &= g_s \cdot (D')^n \cdot g_s, & n = -1, 1, 2, \\ \bar{g} \cdot \bar{A} \cdot A \cdot D \cdot g &= g_s \cdot A_s^2 \cdot D' \cdot g_s. \end{aligned} \quad [21]$$

For an intermediate magnetic field, where the electronic quadrupole and Zeeman terms are of the same order of magnitude (and nuclear terms are absent), the above statement can be confirmed most simply for the special cases  $S = 1$ . Using the "real" representation:

$$\begin{aligned} |x\rangle &= (|+1\rangle + |-1\rangle)/\sqrt{2}, \\ |y\rangle &= -i(|+1\rangle - |-1\rangle)/\sqrt{2}, \\ |z\rangle &= |0\rangle, \end{aligned}$$

where  $|-1\rangle$ ,  $|0\rangle$ ,  $|+1\rangle$  are the eigenkets of the operator  $S_z$ , the secular equation is

$$E^3 + \lambda_1 E^2 + \lambda_2 E + \lambda_3 = 0.$$

Here the invariants are

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 0, \\ \lambda_2 &= -\text{Tr}(D^2)/2 - \mu_B^2(\bar{\mathbf{B}} \cdot g_s^2 \cdot \mathbf{B}) \\ \lambda_3 &= -\text{Det}(D) + \mu_B^2(\bar{\mathbf{B}} \cdot g_s \cdot D' \cdot g_s \cdot \mathbf{B}). \end{aligned} \quad [22]$$

Since the angular dependence of energy is expressed in terms of the matrix  $D'$  and not  $D$ , we can only determine the principal values and directions for  $D'$ . Equation [20] shows that  $D$  can be obtained from  $D'$  by the Euler transformation  $R_g$ , i.e., while the principal values of  $D$  are identical to those of the  $D'$  matrix, the principal directions of  $D'$  depend on the unknown  $R_g$ . In other words, there is a new type of ambiguity in the spin Hamiltonian, which has not been discussed earlier: The experimentally determined principal directions of the electronic quadrupole interaction can be different from those of  $D$  defined in the standard representation if the symmetry is low. The origin of ambiguity both for  $D$  and  $g$  is the arbitrary choice of spinor representation, which is represented by the  $R_g$  Euler transformation. Since this ambiguity was not recognized by Kneubühl (3), he presumed erroneously that the matrix  $D$  can be determined and thus the asymmetric matrix  $g$  can also be calculated from the symmetric matrices  $g \cdot g$  and  $\bar{g} \cdot D \cdot g$ .

An identical conclusion can be drawn, if we consider the angular dependence of transition probabilities. Let us assume that we can observe the transitions in zero field

for a system  $S = 1$ , and choose the  $x, y, z$  axes parallel respectively with the principal axes of  $D$ . Then the  $|x\rangle, |y\rangle$  and  $|z\rangle$  kets are the eigenfunctions of the  $\tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$  operator. The transition probability induced by the linearly polarized radiofrequency field  $\mathbf{B}_{rf} \cos(\omega t)$  at resonance is proportional to

$$W_{x \rightarrow y} = |\langle x | \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{rf} | y \rangle|^2 = (\tilde{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{rf})^2, \quad [23]$$

where the unit vector  $\mathbf{k}$  is parallel with axis  $z$ . The transition probability is maximum when the vector  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_{rf} = \tilde{\mathbf{R}}_g \cdot \mathbf{g}_s \cdot \mathbf{B}_{rf}$  is parallel to the principal directions of  $D$ , i.e., the  $\mathbf{g}_s \cdot \mathbf{B}_{rf}$  vector, which is known experimentally, reveals the principal direction of  $D'$  only.

The above considerations show, contrary to the statement of Kneubühl (3), that the occurrence of the electronic quadrupole interaction cannot yield information about the asymmetry of the  $g$  matrix. If, on the other hand, the effect of the nuclear Zeeman term can be observed besides the electronic Zeeman and hyperfine interactions, then it may be possible to indicate experimentally the appearance of asymmetry in the spin Hamiltonian formalism. As we have seen, the three matrices in question cannot generally be symmetrized simultaneously. For this reason there appears a term

$$\tilde{\mathbf{g}} \cdot \tilde{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{g}_N + \tilde{\mathbf{g}}_N \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g} = \mathbf{g}_s \cdot \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{g}_N' + \tilde{\mathbf{g}}_N' \cdot \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{g}_s, \quad [24]$$

in the second-order perturbation formula (16) that cannot be expressed as the product of symmetric matrices. Since the symmetric matrices  $\mathbf{g}_s$  and  $\mathbf{A}_s$  can be determined, Eq. [24] gives six independent linear relations for the nine elements of  $\mathbf{g}_N'$ . The above-mentioned perturbation formula (16) contains a further independent term for  $\mathbf{g}_N$ , a function of

$$\tilde{\mathbf{g}}_N \cdot \mathbf{g}_N = \tilde{\mathbf{g}}_N' \cdot \mathbf{g}_N'; \quad [25]$$

i.e., we have six additional quadratic relations for the elements of  $\mathbf{g}_N'$ , which makes possible the determination of all nine elements of the  $\mathbf{g}_N'$  matrix. However, determination of the  $\mathbf{g}_N'$  matrix does not resolve the ambiguity for  $\mathbf{g}_N$  unless matrices  $g$  and  $A$  are symmetric. If at least, one of these is asymmetric, the  $\mathbf{R}_A'$  Euler matrix is different from the unit matrix and consequently

$$\mathbf{g}_N = \tilde{\mathbf{R}}_A' \cdot \mathbf{g}_N' \quad [26]$$

is still not determined.

#### EFFECTS OF MOTION

As we have seen, no information can be obtained about the asymmetry of the  $g$  and  $A$  matrices if only electronic Zeeman and hyperfine interactions are present. Let us now investigate the question whether information about the asymmetry of  $g$  and  $A$  matrices can be obtained if the system is in motion. Here it is convenient to transform the spin Hamiltonian from the system frame into a laboratory frame. Owing to the motion of molecular system the transformed  $g'$  and  $A'$  matrices are then time-dependent:

$$\begin{aligned} g'(t) &= \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(t)^{-1}, \\ A'(t) &= \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}(t)^{-1}, \end{aligned} \quad [27]$$

where  $\mathbf{R}(t)$  represents the transformation from the molecular frame into the laboratory frame. The dynamic properties of the system in motion is given by the Schrödinger equation

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = (\mu_B \tilde{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{g}'(t) \cdot \mathbf{B}' + \tilde{\mathbf{I}}' \cdot \mathbf{A}'(t) \cdot \mathbf{S}') \psi, \quad [28]$$

where  $2\pi\hbar$  is the Planck's constant. Since the symmetrizing transformations  $R_g$  and  $R_A$  are constructed from matrices  $g'(t)$  and  $A'(t)$ ,  $R_g$  and  $R_A$  as well as their homomorphic images  $U_S$  and  $U_I$  become time-dependent. The question may arise whether  $U_S$  and  $U_I$  are time-dependent if we carry out symmetrization by the time-independent  $R_g$  and  $R_A$  in the molecular frame. Then the spin Hamiltonian is

$$\mathcal{H} = \mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_g \cdot \mathbf{g}_s \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \tilde{\mathbf{R}}_A \cdot \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{S}$$

which, transformed into the laboratory frame, gives

$$\mathcal{H} = \mu_B \tilde{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{R}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_g \cdot \mathbf{g}_s \cdot \mathbf{R}(t)^{-1} \cdot \mathbf{B}' + \tilde{\mathbf{I}}' \cdot \mathbf{R}(t) \cdot \tilde{\mathbf{R}}_A \cdot \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{R}(t)^{-1} \cdot \mathbf{S}' \quad [29]$$

By introducing the transformations

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_g'(t) &= \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}_g \cdot \mathbf{R}(t)^{-1} \\ \mathbf{R}_A'(t) &= \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}_A \cdot \mathbf{R}(t)^{-1}, \end{aligned} \quad [30]$$

we obtain

$$\mathcal{H} = \mu_B \tilde{\mathbf{S}}' \cdot \tilde{\mathbf{R}}_g'(t) \cdot \mathbf{g}_s'(t) \cdot \mathbf{B}' + \tilde{\mathbf{I}}' \cdot \mathbf{R}_A'(t) \cdot \mathbf{A}_s'(t) \cdot \mathbf{S}' \quad [31]$$

This means that  $U_S$  and  $U_I$  are time-dependent again, unless  $R_g$  and  $R_A$  commute with any  $R(t)$  Euler transformation. The commutation requires that  $R_g$  and  $R_A$  should be constant matrices; consequently,  $g$  and  $A$ , defined in the standard spinor representation, should be symmetric matrices.

Applying the time-dependent  $U(t)$  and introducing  $\psi' = U(t)\psi$ , we have for the Schrödinger equation:

$$i\hbar(\partial\psi'/\partial t) = (\mu_B \tilde{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{g}_s'(t) \cdot \mathbf{B}' + \tilde{\mathbf{I}}' \cdot \mathbf{A}_s'(t) \cdot \mathbf{S}' - i\hbar(\partial U(t)/\partial t) U(t)^{-1}) \psi' \quad [32]$$

Here the new term  $i\hbar[\partial U(t)/\partial t] U(t)^{-1}$  contains any asymmetry property of matrices  $g'(t)$  and  $A'(t)$  and, therefore, the asymmetry can conceivably be detected if the frequency of molecular reorientation is comparable with, or larger than, that of the first anisotropic magnetic term. The latter condition is generally fulfilled in liquids. Investigate now the paramagnetic phenomenon in liquid phase and assume isotropic random rotation. In the frame of relaxation theory (17) the time-dependent Hamiltonian is decomposed into two terms: a time-independent main term and a time-dependent perturbation which has zero time-average. This decomposition cannot be achieved if the symmetrized matrices  $g_s'(t)$  and  $A_s'(t)$  are separated into scalar and traceless tensorial terms, since in Eq. [29]  $R_g$  and  $R_A$  generally do not commute with  $R(t)$  and, thus, all terms are time-dependent in this decomposition. For this reason we should decompose the matrices  $g$  and  $A$  that are defined in the standard spinor representation. Then the components of matrices  $g$  and  $A$ , which transform under rotation as scalar vector and second-rank tensor are

$$\begin{aligned} g &= g_c + g_v + g_t, \\ A &= A_c + A_v + A_t. \end{aligned} \quad [33]$$

Here  $g_c$  and  $A_c$  are constant,  $g_v$  and  $A_v$  antisymmetric, and  $g_t$  and  $A_t$  traceless symmetric matrices. Then the spin Hamiltonian can be decomposed as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t), \quad [34]$$

where

$$\mathcal{H}_0 = \mu_B g_0 \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} + A_0 \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{S} \quad [35]$$

is the time-independent main Hamiltonian and

$$\begin{aligned} g_0 &= \text{Tr}(g_c)/3, \\ A_0 &= \text{Tr}(A_c)/3. \end{aligned} \quad [36]$$

In contradiction with Eqs. [36], Foglio (6) gives the time-independent part of matrices  $g$  and  $A$  as

$$\begin{aligned} g_0 &= \frac{1}{3}(|g_{\parallel}| + 2|g_{\perp}|), \\ A_0 &= \frac{1}{3}(|A_{\parallel}| + 2|A_{\perp}|) \end{aligned} \quad [37]$$

if the symmetry is axial. He argues that the time-dependent perturbation calculation is valid if

$$|g_{\parallel} - g_{\perp}| \ll |g_0| \quad \text{and} \quad |A_{\parallel} - A_{\perp}| \ll |A_0|. \quad [38]$$

Since these conditions are not fulfilled when the principal values have different signs, he introduces transformations in the spinor fields, which are homomorphic with the proper rotations  $C_2^z$  and  $C_2^x$ . Thus conditions [38] are fulfilled and Eqs. [37] can be derived. In the light of our discussion about the time dependence of  $U_s$  and  $U_l$  uniter transformation, this reasoning is incorrect, since  $C_2^z$  and  $C_2^x$ , similarly to  $R_g$  and  $R_A$  in Eq. [30], do not commute with the transformation  $R(t)$ , which makes the separation of time-independent and -dependent terms impossible. On the other hand, the time-dependent perturbation procedure can result in a convergent series if the transition probability per unit time is small, compared to the frequency difference between the pertinent energy levels, which holds true whether or not the conditions of [38] assumed by Foglio are fulfilled. Detailed discussion of the validity conditions of relaxation theory is given in the Appendix.

We assume the high-field approximation, when the hyperfine term is small compared to the Zeeman energy. Then the eigenvalues of the time-independent Hamiltonian are

$$E_0 = \mu_B g_0 B_0 M_S + A_0 M_S M_I, \quad [39]$$

where  $B_0$  is the absolute value of the static magnetic field  $\mathbf{B}$ ,  $M_S$  and  $M_I$  are electronic and nuclear magnetic quantum numbers, respectively. The frequency of the allowed transitions  $|\Delta M_S| = 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  is

$$\omega_0 = (\mu_B g_0 B_0 + A_0 M_I)/\hbar. \quad [40]$$

According to the decomposition in Eqs. [33], the time-dependent perturbation has the form

$$\mathcal{H}_1(t) = \mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g}_v \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{A}_v \cdot \mathbf{S} + \mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g}_t \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{A}_t \cdot \mathbf{S}. \quad [41]$$

In the second-order approximation, the terms in  $\mathcal{H}_1(t)$  with different transformation properties give separate contributions to the relaxation parameters. Using the density matrix formalism (17) and assuming the high-field approximation, we obtain the following expressions for the  $(T_1)^{-1}$ ,  $(T_2)^{-1}$  relaxation times and the  $\delta\omega$  frequency shift:

$$\begin{aligned} 1/T_1 &= 1/T_{1,v} + 1/T_{1,t}, \\ 1/T_2 &= 1/T_{2,v} + 1/T_{2,t}, \\ \delta\omega &= \delta\omega_v + \delta\omega_t, \end{aligned} \quad [42]$$

where

$$\begin{aligned}
 1/T_{1,v} &= - (J_1(\omega_0)/6\hbar^2) \{2\mu_B^2 B_0^2 \text{Tr}(g_v^2) - 4\mu_B B_0 \text{Tr}(g_v \cdot A_v) M_1 \\
 &\quad + \text{Tr}(A_v^2)(I(I+1) + M_1^2)\}, \\
 1/T_{1,i} &= (J_2(\omega_0)/30\hbar^2) \{6\mu_B^2 B_0^2 \text{Tr}(g_i^2) + 12\mu_B B_0 \text{Tr}(g_i \cdot A_i) M_1 \\
 &\quad + \text{Tr}(A_i^2)(7I(I+1) - M_1^2)\}, \\
 1/T_{2,v} &= \frac{1}{2}[T_{1,v}]^{-1} - (J_1(0)/12\hbar^2) \text{Tr}(A_v^2)(I(I+1) - M_1^2), \\
 1/T_{2,i} &= \frac{1}{2}[T_{1,i}]^{-1} + (J_2(0)/60\hbar^2) \{8\mu_B^2 B_0^2 \text{Tr}(g_i^2) + 16\mu_B B_0 \text{Tr}(g_i \cdot A_i) M_1 \\
 &\quad + \text{Tr}(A_v^2)(3I(I+1) + 5M_1^2)\}, \\
 \delta\omega_v &= -(K_1(\omega_0)/2J_1(\omega_0))[T_{1,v}]^{-1}, \\
 \delta\omega_i &= -(K_2(\omega_0)/2J_2(\omega_0)) [T_{1,i}]^{-1}.
 \end{aligned}$$

Here  $J_j(\omega)$  and  $K_j(\omega)$ ,  $j = 1, 2$ , are real and imaginary spectral densities. The derivation of relaxation formulas is given in the Appendix.

Experimentally, we can determine the frequency of resonance

$$\omega = \omega_0 + \delta\omega \quad [43]$$

and the relaxation times  $T_1$  and  $T_2$  for all  $|\Delta M_S| = 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  transitions. Assuming that  $S = \frac{1}{2}$ , we obtain  $3(2I + 1)$  experimental data points. From these, we can determine the invariants of the matrices in the spin Hamiltonian if the reorientational relaxation mechanism is predominant and the  $J_j(\omega)$  and  $K_j(\omega)$  functions are known. It is a convenient assumption (17) to make the reduced correlation function  $g_j(\tau) = \exp[-|\tau|/\tau_j]$ , where  $\tau_j$  is the correlation time. Then

$$\begin{aligned}
 J_j(\omega) &= \tau_j/(1 + \omega^2 \tau_j^2), \\
 K_j(\omega) &= -\tau_j^2 \omega/(1 + \omega^2 \tau_j^2).
 \end{aligned} \quad [44]$$

Assuming the Debye theory is valid, we may have for the correlation time (18)

$$\tau_j = 8\pi a^3 \eta / j(j+1)kT, \quad j = 1, 2, \dots, \quad [45]$$

where  $\eta$  is the viscosity,  $a$  the effective radius of the molecule,  $T$  the absolute temperature, and  $k$  the Boltzmann constant. At low temperature, when viscosity and correlation time are high, relaxation from random modulation of anisotropic effects is strong, i.e., the other relaxation mechanisms can be neglected. The resonance frequency and the relaxation times are expressed in terms of the invariants:

$$\begin{aligned}
 &\text{Tr}(g_e), \quad \text{Tr}(A_e); \\
 &\text{Tr}(g_v^2), \quad \text{Tr}(g_v \cdot A_v), \quad \text{Tr}(A_v^2); \\
 &\text{Tr}(g_i^2), \quad \text{Tr}(g_i \cdot A_i), \quad \text{Tr}(A_i^2);
 \end{aligned} \quad [46]$$

i.e., we have to determine eight or three parameters depending on whether we do or do not observe hyperfine structure. In case of hyperfine structure, the number of available experimental data is  $3(2I + 1)n$ , where  $n$  is the number of applied frequencies (wavebands), where the resonance is detected by sweeping with the static magnetic field. Consequently, one waveband is required when  $I \geq 1$  and two wavebands are necessary if  $I = \frac{1}{2}$  to determine the eight parameters in Eq. [46]. In the absence of hyperfine



structure it is sufficient to carry out the measurements at one waveband as the necessary three experimental data are available. Consequently it is enough to measure the resonance frequency and relaxation times only in liquid to decide whether the  $g$  and  $A$  matrices are asymmetric or not. By this we can avoid the difficulty arising from solvent effects, which can modify the magnetic parameters. On the other hand, when the solvent effects can be neglected the ambiguities found in the solid phase can be resolved.

There are two kinds of ambiguities: the sign ambiguity in the case of rhombic (or higher) symmetry, and the question of matrix asymmetry if the symmetry is low. Since in the case of rhombic symmetry  $\bar{g} \cdot g = g^2$ , the three principal values of the  $g^2$  matrix ( $g_x^2, g_y^2, g_z^2$ ) can be determined and, consequently, the relation  $g_0 = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$ , where  $g_0$  is taken from the liquid phase, can be used to decide the unknown signs. If the sign of  $g_x g_y g_z$  is determined by using circularly polarized radiation, all sign ambiguities can be resolved. The same holds true for the signs of the principal values of matrix  $A$ . In case of low symmetry the  $g_x^2, g_y^2, g_z^2$  principal values of the  $\bar{g} \cdot g$  tensor cannot be related to the  $g_0$  value measured in liquid; i.e., there is no sign combination in the relation

$$(\pm g_x \pm g_y \pm g_z)/3 = g_0, \quad [47]$$

for which the equality holds. Consequently, from the deviation of Eq. [47] we can conclude that, if the solvent effects are negligible, the matrix  $g$  is asymmetric but, on the other hand, we cannot say anything definite about the relative sign of  $g_x, g_y, g_z$ . Similar conclusions can be drawn about the matrix  $A$  (7).

From the relaxation measurements, however, we can determine the six additional invariants (see Eq. [42]). Completing these data with 2 line-position data ( $g_0$  and  $A_0$ ) from the liquid phase and 12 data from the single-crystal measurements ( $g_s$  and  $A_s$ ), we have 20 experimental data for 18 independent parameters. Since  $g$  and  $A$  matrices are given by relations  $g = \bar{R}_g \cdot g_s$  and  $A = \bar{R}_A \cdot A_s$ , the Euler matrices  $R_g$  and  $R_A$  are to be calculated from the invariants obtained from liquid-phase measurements. The following six independent relations can be given:

$$\begin{aligned} \text{Tr}(g_s \cdot R_g) &= \text{Tr}(g_c) = g_0, \\ \text{Tr}(A_s \cdot R_A) &= \text{Tr}(A_c) = A_0, \\ \text{Tr}(g_s \cdot R_g \cdot g_s \cdot R_g) &= \text{Tr}(g_c^2 + g_v^2 + g_t^2), \\ \text{Tr}(A_s \cdot R_A \cdot A_s \cdot R_A) &= \text{Tr}(A_c^2 + A_v^2 + A_t^2), \\ \text{Tr}(g_s \cdot R_g \cdot A_s \cdot R_A) &= \text{Tr}(g_c \cdot A_c + g_v \cdot A_v + g_t \cdot A_t), \\ \text{Tr}(\bar{R}_g \cdot g_s \cdot A_s \cdot R_A) &= \text{Tr}(g_c \cdot A_c - g_v \cdot A_v + g_t \cdot A_t). \end{aligned} \quad [48]$$

Since the number of experimental data exceeds the number of independent parameters by 2, it may be possible to decide whether the solvent effects influence the magnetic parameters. The two relationships between above invariants and those obtained from single-crystal measurements are

$$\begin{aligned} \text{Tr}(g_s^2) &= \text{Tr}(g_c^2 - g_v^2 + g_t^2), \\ \text{Tr}(A_s^2) &= \text{Tr}(A_c^2 - A_v^2 + A_t^2). \end{aligned} \quad [49]$$

For spectra with no hyperfine structure, the number of experimental data is 9, as is that of the independent parameters for the  $g$  matrix. Since there is one relation between the invariants in Eq. [49], we need one more datum to determine all the elements of the  $g$

matrix. This difficulty can be overcome by investigating the spectrum at a temperature interval where higher-order relaxation effects play an important role. Since we assume isotropic random rotations, there should appear only rotational invariant quantities in the relaxation expression. If we complete the equation of motion for the density matrix by the third- and fourth-order terms (see the Appendix), we obtain the ensemble average of terms in which three and four random Hamiltonians, respectively, are multiplied.

Using the decomposition of matrices  $g$  and  $A$  in Eq. [33], where the terms transform under different irreducible representations of the rotational group, we can construct the rotational invariant products by the usual rules of addition of angular momenta (9). The third-order invariants are

$$\text{Tr}(g_v^2 \cdot g_t), \quad \text{Det}(g_t) \equiv -\frac{1}{3} \text{Tr}(g_t^3). \quad [50]$$

The fourth-order invariants are

$$\begin{aligned} &\text{Tr}(g_v^2) \text{Tr}(g_t^2), \\ &\text{Tr}(g_v^2) \text{Tr}(g_t^2), \\ &\text{Tr}(g_t^2) \text{Tr}(g_t^2), \\ &\text{Tr}(g_v^4) \equiv \frac{1}{2} \text{Tr}(g_v^2) \text{Tr}(g_v^2), \\ &\text{Tr}(g_v^2 \cdot g_t^2), \\ &\text{Tr}(g_t^4) \equiv \frac{1}{2} \text{Tr}(g_t^2) \text{Tr}(g_t^2). \end{aligned} \quad [51]$$

Since the second-, third-, and fourth-order contributions are proportional to  $B_0^2$ ,  $B_0^3$ , and  $B_0^4$ , respectively, it is possible to separate experimentally the different contributions, by applying different wavebands. While the two third-order contributions in Eq. [50] are independent of the second-order invariants, only  $\text{Tr}(g_v^2 \cdot g_t^2)$  gives independent information among the fourth-order invariants in [51].

From the characteristic equation of the  $g_t$  tensor,

$$x^3 - \frac{1}{2} \text{Tr}(g_t^2) x - \text{Det}(g_t) = 0, \quad [52]$$

we can determine the three principal values. Moreover, the vector derived from the antisymmetric  $g_v$  can be determined from the additional three invariants. Its length is given by  $\text{Tr}(g_v^2)$ , its position in the principal axis system of  $g_t$  by  $\text{Tr}(g_v^2 \cdot g_t)$  and  $\text{Tr}(g_v^2 \cdot g_t^2)$ . Its sense, on the other hand, is unknown, since only the even powers of  $g_v$  give nonzero invariants.

Let us compare the information obtained by measuring the properties of either a static molecule or a tumbling, rigid molecule. In both cases six independent parameters can be measured for an asymmetric matrix in the spin Hamiltonian, while the number of unknown parameters is 3. It means that the available information is not necessarily reduced for a tumbling molecule; only its nature is modified. An analogy can be drawn between the ambiguity problem of the spin Hamiltonian and the uncertainty principle of quantum mechanics: The angle and the angular momenta of a system cannot be measured simultaneously with infinite precision. For a static molecule we can determine the six elements of the symmetrized matrix in the polar decomposition, but we cannot separate the contributions from the scalar, vectorial, and tensorial components. In other words, while the orientation of principal axes can be measured, the decomposition into the  $j = 0, 1$ , and  $2$  terms cannot be carried out. For a tumbling molecule this de-

composition can be completed; i.e.,  $j$  is a good quantum number, but the orientation of the principal axes remains unknown.

The ambiguity found in the two different physical phases can be resolved if the line-position data from single-crystal spectra can be combined with the data obtained from the liquid phase. This combination can, however, be carried out only with some care owing to the solvent effects. If Eq. [49] is obeyed, the solvent effects do not modify significantly the elements of the  $g$  matrix. Otherwise, the deviation from equality can be used to estimate the error in the orientation of principal axes of  $g_i$  tensor.

We might avoid this difficulty with solvent effects by extremely fast spinning of the single crystal. Then the diagonal elements of matrices might be directly measured. As the necessary spinning rate would be as high as  $10^8 \text{ sec}^{-1}$ , this experiment cannot be carried out at present. On the other hand, in liquid crystal the experimental conditions can be fulfilled: partial orientation in one direction, and fast rotational tumbling around it can take place.

An additional method of investigating the asymmetry of matrices in the spin Hamiltonian was suggested by Ham (8). Then the modification of terms in the spin Hamiltonian by an oscillating electric field can be used to detect the asymmetry of the original matrices. This kind of measurement can be carried out if the term  $(\partial U/\partial t) U^{-1}$  in the Schrödinger equation is large enough to be detected.

APPENDIX

To describe the dynamic property of the spin system with many degrees of freedom we use the density matrix formalism (17).

The equation of motion of the density matrix  $\sigma$  is

$$i\hbar(d\sigma/dt) = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t), \sigma], \quad [\text{A1}]$$

where the perturbing Hamiltonian  $\mathcal{H}_1(t)$  is a stationary random operator and the square brackets denote anticommutators:  $[A, B] = AB - BA$ . In the interaction representation with

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \exp(i\mathcal{H}_0 t/\hbar) \sigma \exp(-i\mathcal{H}_0 t/\hbar), \\ \mathcal{H}_1^*(t) &= \exp(i\mathcal{H}_0 t/\hbar) \mathcal{H}_1(t) \exp(-i\mathcal{H}_0 t/\hbar), \end{aligned} \quad [\text{A2}]$$

Equation [A1] becomes

$$i\hbar(d\sigma^*/dt) = [\mathcal{H}_1^*(t), \sigma^*]. \quad [\text{A3}]$$

Integrating by successive approximation up to the fourth order and taking an ensemble average on both sides of Eq. [A3], we obtain

$$\begin{aligned} \overline{(d\sigma^*/dt)} &= -i\hbar^{-1} \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), \sigma^*(0)]} - \hbar^{-2} \int_0^t d\tau \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), \sigma^*(0)]]} \\ &+ i\hbar^{-3} \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} d\tau' \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau-\tau'), \sigma^*(0)]]]} \\ &+ \hbar^{-4} \int_0^t d\tau \int_0^{t-\tau} d\tau' \int_0^{t-\tau-\tau'} d\tau'' \\ &\times \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau-\tau'), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau-\tau'-\tau''), \sigma^*(0)]]]]}. \end{aligned} \quad [\text{A4}]$$

Here the bar above the symbols denotes the ensemble average. We restrict ourselves to the case where  $t \gg \tau_j$ , when the correlation between the random operator  $\mathcal{H}_1^*(t)$  and the random function  $\sigma^*(0)$  can be neglected. Since  $\overline{\mathcal{H}_1^*(t) \mathcal{H}_1^*(t-\tau)}$  is small when  $t > \tau_j$ , and similarly, the other products in Eq. [A4] are small, when  $\tau'$  and  $\tau''$  are longer than  $\tau_j$ , the correlation between  $\sigma^*(0)$  and the previous products can also be neglected. It is, thus, permissible to average over  $\sigma^*(0)$  and the other factors independently and extend the upper limit in the integrals of Eq. [A4] to infinity. We assume that  $\overline{\mathcal{H}_1^*(t)} = 0$ , for all average matrix elements; therefore, the first-order term in Eq. [A4] vanishes.

The order of magnitude of the relaxation time can be estimated from the second-order term in Eq. [A4]:

$$1/T \approx (1/T)_2 \approx \hbar^{-2} \overline{\mathcal{H}_1^*(t)^2} \tau_j,$$

while the third- and fourth-order terms can be approximated as

$$(1/T)_3 \approx (\tau_j/T)^{1/2} (1/T) \quad \text{and} \quad (1/T)_4 \approx (\tau_j/T) (1/T).$$

It can be seen that the iteration procedure results in convergent series if  $\tau_j < T$ .

There is another approach: replacement of  $\overline{\sigma^*(0)}$  in the integrals by  $\overline{\sigma^*(t)}$ . The order of magnitude in the modification caused by this replacement is  $(\tau_j/T)(1/T)$ , i.e., about the same as the fourth-order term in the iteration. It means that in the frame of the above approximation, the derivation of third-order terms is correct, while the determination of fourth-order terms needs more rigorous treatment (19).

Neglecting the fourth-order term, replacing  $\sigma^*(t)$  by  $\sigma^*(t) - \sigma_0$  as a consequence of the more rigorous quantum mechanical formulation (17) and omitting the bar above  $\sigma^*(t)$ , which will henceforth stand for the average density matrix, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^*}{dt} = & -\hbar^{-2} \int_0^\infty d\tau \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), (\sigma^*(t) - \sigma_0)]]} \\ & + i\hbar^{-3} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' \overline{[\mathcal{H}_1^*(t), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau-\tau'), (\sigma^*(t) - \sigma_0)]]]}, \end{aligned} \quad \text{[A5]}$$

where  $\sigma_0$  is the equilibrium density operator. Then the equation of motion for operator  $S_q$  is

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_q^* \rangle}{dt} = & -\hbar^{-2} \int_0^\infty d\tau \text{Tr} \{ [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), [\mathcal{H}_1^*(t), S_q^*]] (\sigma^*(t) - \sigma_0) \} - i\hbar^3 \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' \\ & \times \text{Tr} \{ [\mathcal{H}_1^*(t-\tau-\tau'), [\mathcal{H}_1^*(t-\tau), [\mathcal{H}_1^*(t), S_q^*]]] (\sigma^*(t) - \sigma_0) \}, \end{aligned} \quad \text{[A6]}$$

where the  $S_q$  spin operators are  $S_+$ ,  $S_z$ , and  $S_-$  if  $q = +1, 0, -1$ , and the trace runs over the electron and nuclear spin states.

We investigate the spin system, where the unperturbed Hamiltonian consists of the time-independent part of the electronic Zeeman and nuclear hyperfine interaction:

$$\mathcal{H}_0 = \mu_B B_0 g_0 S_z + A_0 S_z I_z, \quad \text{[A7]}$$

where  $g_0 = \text{Tr}(g)/3$ ,  $A_0 = \text{Tr}(A)/3$  and  $z$  is the direction of the static field  $B_0$ . As the high-field approximation is used the nonsecular contribution  $A_0(S_x I_x + S_y I_y)$  is neglected. The radiofrequency field polarized perpendicularly into the  $\mathbf{B}$  scalar magnetic

field induces transitions between the  $|M_S, M_I\rangle$  states of the spin system with the selection rules  $|\Delta M_S| = 1$  and  $\Delta M_I = 0$ , if the resonance condition

$$\omega_0 = \omega_S + M_I \omega_1 \quad [A8]$$

holds, where  $\omega_0$  is the frequency of rf field,  $\omega_S = \mu_B B_0 g_0 / \hbar$ , and  $\omega_1 = A_0 / \hbar$ . We assume well-resolved hyperfine structure; therefore, the electron spin polarization is different from its equilibrium value only when the coupled nuclear spin is in a particular  $M_I$  state:

$$\langle M_I' | \sigma - \sigma_0 | M_I'' \rangle = \delta_{M_I' M_I} \delta_{M_I'' M_I} \langle M_I | \sigma - \sigma_0 | M_I \rangle. \quad [A9]$$

The perturbing  $\mathcal{H}_1(t)$  Hamiltonian consists of the vectorial and tensorial parts of electronic Zeeman and nuclear hyperfine interaction:

$$\mathcal{H}_1(t) = \bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{G}_v \cdot \mathbf{b} - \bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_v \cdot \mathbf{I} + \bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{G}_t \cdot \mathbf{b} + \bar{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A}_t \cdot \mathbf{I}, \quad [A10]$$

where  $\mathbf{G}_v = \mu_B B_0 \mathbf{g}_v$ ,  $\mathbf{G}_t = \mu_B B_0 \mathbf{g}_t$ ,  $\mathbf{b} = \mathbf{B}/B_0$ , and  $\bar{\mathbf{A}}_v = -\mathbf{A}_v$ , owing to the transposition rule of antisymmetric matrices. We rewrite  $\mathcal{H}_1(t)$  in a more condensed form:

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{k=-1}^1 \bar{\mathbf{S}} \cdot (\mathbf{Z}^{kv} + \mathbf{Z}^{kt}) \cdot \mathbf{k}, \quad [A11]$$

where

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}^{kv} &= \mathbf{G}_v \delta_{k0} - \mathbf{A}_v I_k, \\ \mathbf{Z}^{kt} &= \mathbf{G}_t \delta_{k0} + \mathbf{A}_t I_k, \end{aligned} \quad (k = 1, 0, \text{ and } -1). \quad [A12]$$

Here  $I_+$ ,  $I_-$ , and  $I_0$  denote  $I_x + iI_y$ ,  $I_x - iI_y$ , and  $I_z$ , respectively, while the vector  $\mathbf{k}$  stands for  $\frac{1}{2}(\mathbf{x} + i\mathbf{y})$ ,  $\frac{1}{2}(\mathbf{x} - i\mathbf{y})$ , and  $\mathbf{z}$ , when  $k = 1, -1$  and  $0$ , respectively, where  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$ , and  $\mathbf{z}$  are orthogonal unit vectors perpendicular and parallel to the external magnetic field. By introducing the spherical expansion of  $\mathcal{H}_1(t)$ , we have

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{k=-1}^1 \sum_{j=1}^2 \sum_{q=-j}^j (-1)^q F_{kj}^q(\mathbf{I}) V_{-kj}^{-q}(\mathbf{S}), \quad [A13]$$

where the definitions of  $F_{kj}^q$  and  $V_{kj}^q$  are given in Table 1. The sign convention of these quantities,

$$F_{kj}^{q\dagger} = (-1)^q F_{-kj}^{-q} \quad \text{and} \quad V_{kj}^{q\dagger} = (-1)^q V_{-kj}^{-q}, \quad [A14]$$

TABLE 1

THE DEFINITION OF THE  $F_{kj}^q(\mathbf{I})$  AND  $V_{kj}^q(\mathbf{S})$  OPERATORS IN THE SPHERICAL EXPANSION OF THE TIME-DEPENDENT HAMILTONIAN  $\mathcal{H}_1(t)$

---


$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1(t) &= \sum_{k=-1}^1 \sum_{j=1}^2 \sum_{q=-j}^j (-1)^q F_{kj}^q(\mathbf{I}) V_{-kj}^{-q}(\mathbf{S}) \\ F_{k1}^0 &= Z_{xy}^{kv}, \quad F_{k1}^{\pm 1} = \mp(1/\sqrt{2})(Z_{yz}^{kv} \pm iZ_{zx}^{kv}) \\ F_{k2}^0 &= \frac{1}{2}Z_{zz}^{kt}, \quad F_{k2}^{\pm 1} = \mp(1/\sqrt{6})(Z_{zx}^{kt} \pm iZ_{yz}^{kt}) \\ F_{k2}^{\pm 2} &= (1/2\sqrt{6})(Z_{xx}^{kt} - Z_{yy}^{kt} \pm 2iZ_{xy}^{kt}) \\ V_{k1}^0 &= (i/2)(S_+ k_- - S_- k_+), \quad V_{k1}^{\pm 1} = (i/\sqrt{2})(S_{\pm} k_z - S_z k_{\pm}) \\ V_{k2}^0 &= 2S_z k_z - \frac{1}{2}(S_+ k_- + S_- k_+), \quad V_{k2}^{\pm 1} = \mp(\sqrt{6}/2)(S_{\pm} k_z + S_z k_{\pm}) \\ V_{k2}^{\pm 2} &= (\sqrt{6}/2)S_{\pm} k_{\pm} \end{aligned}$$


---

is different from the one used by Abragam (17), which allows direct application of the rules of addition of angular momenta (9). The symbol (<sup>†</sup>) denotes the Hermitean conjugation. In the laboratory frame, where the axes are parallel with the unit vectors **x**, **y**, and **z**, the  $V_{kj}^q$  operators have the form

$$V_{kj}^q = C_{kj}^q S_{k+q}, \quad [\text{A15}]$$

where the  $C_{kj}^q$  constants are given in Table 2.

TABLE 2

$C_{kj}^q$  COEFFICIENTS IN THE EXPRESSIONS  $V_{kj}^q = C_{kj}^q S_{k+q}^a$

$C_{01}^0 = 0,$	$C_{01}^1 = i/\sqrt{2}$				
$C_{11}^0 = i/2,$	$C_{11}^1 = 0,$	$C_{11}^{-1} = -i/\sqrt{2}$			
$C_{02}^0 = 2,$	$C_{02}^1 = -\sqrt{6}/2,$	$C_{02}^2 = 0$			
$C_{12}^0 = -\frac{1}{2},$	$C_{12}^1 = 0,$	$C_{12}^{-1} = \sqrt{6}/2,$	$C_{12}^2 = 0,$	$C_{12}^{-2} = \sqrt{6}/2$	

<sup>a</sup> The sign convention applied is  $(C_{kj}^q)^\dagger = (-1)^q C_{-kj}^{-q}$ , where the symbol (<sup>†</sup>) denotes complex conjugation.

By substituting Eqs. [A13] and [A15] into Eq. [A6] we obtain

$$\begin{aligned}
 d\langle S_q^* \rangle / dt = & -\hbar^{-2} \int_0^\infty d\tau \sum_{k_1 k_2} \sum_{J_1 J_2} \sum_{q_1 q_2} (-1)^{q_1 + q_2} C_{-k_1 J_1}^{-q_1} C_{-k_2 J_2}^{-q_2} \\
 & \times \text{Tr} \{ [F_{k_1 J_1}^{q_1}(t-\tau) S_{-p_1}^*(t-\tau), [F_{k_2 J_2}^{q_2}(t) S_{-p_2}^*(t), S_q^*]] \\
 & \times (\sigma^*(t) - \sigma_0) \} - i\hbar^{-3} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\tau' \sum_{k_1 k_2 k_3} \sum_{J_1 J_2 J_3} \sum_{q_1 q_2 q_3} (-1)^{q_1 + q_2 + q_3} \\
 & \times C_{-k_1 J_1}^{-q_1} C_{-k_2 J_2}^{-q_2} C_{-k_3 J_3}^{-q_3} \\
 & \times \text{Tr} \{ [F_{k_1 J_1}^{q_1}(t-\tau-\tau') S_{-p_1}^*(t-\tau-\tau'), \\
 & [F_{k_2 J_2}^{q_2}(t-\tau) S_{-p_2}^*(t-\tau), [F_{k_3 J_3}^{q_3}(t) S_{-p_3}^*(t), S_q^*]] \\
 & \times (\sigma^*(t) - \sigma_0) \}, \quad [\text{A16}]
 \end{aligned}$$

where  $p_i = k_i + q_i$ . Since the time dependence of  $S_p^*(t)$  can be given as

$$S_p^*(t) = \exp(ip(\omega_s + \omega_l I_z)t) S_p, \quad [\text{A17}]$$

the rapidly oscillating terms in the equation of motion vanish if  $\sum_i p_i = 0$ . On the other hand,  $\sigma - \sigma_0$  is diagonal in  $M_I$ ; thus,  $\sum_i k_i = 0$ , too. This latter condition ensures the cancellation of terms oscillating with the frequency  $\omega_l$  in the rotating frame if either  $S_q^*$  is the first or last factor in the products, or  $q = 0$ . If  $q = \pm 1$ , the terms in the expansion of anticommutators, like

$$F_{k_1 J_1}^{q_1} S_{-p_1} S_q^* F_{k_2 J_2}^{q_2} S_{-p_2} \quad \text{and} \quad F_{k_1 J_1}^{q_1} S_{-p_1} S_q^* F_{k_2 J_2}^{q_2} S_{-p_2} F_{k_3 J_3}^{q_3} S_{-p_3}$$

give nonvanishing contributions to the relaxation mechanisms if  $k_i = 0$ . For the system  $S = \frac{1}{2}$ , the latter condition leads to the omission of half the nonzero terms in the products in the anticommutator contain pseudosecular factor ( $k_i \neq 0, p_i = 0$ ). This condition

plays no role in any other case. This effect is taken into account by introducing the factor  $r^q$  (pseudo), which is equal to  $\frac{1}{2}$  if  $q \neq 0$  and pseudosecular factors appear, in all other cases  $r^q$  (pseudo) = 1.

The reorientational motion is assumed to be rapid compared to the  $\omega_1$  frequency:  $\omega_1 \tau$  and  $\omega_1 \tau' \ll 1$ . Then the  $\tau$ - and  $\tau'$ -dependent exponential factors are

$$\exp(ip_1 \omega_0 \tau) \quad [A18]$$

in the second-order and

$$\exp(ip_1 \omega_0 \tau') \exp(-ip_3 \omega_0 \tau) \quad [A19]$$

in the third-order terms.

Each factor in the anticommutators forms a product of nuclear and electron spin-dependent components  $F_{k_i j_i}^{q_i}(I_{k_i}) S_{-p_i}$ . In case  $S = \frac{1}{2}$  the commutator  $(S_1, S_2) \equiv S_1 S_2 + S_2 S_1$  does not give any contribution to the relaxation expressions owing to the commutator relations of Pauli matrices and, for this reason, the nuclear and electron spin-dependent components can be separated as

$$[I_1 S_1, I_2 S_2] = \frac{1}{2}(I_1, I_2)[S_1, S_2] \quad [A20]$$

and

$$[I_1 S_1, [I_2 S_2, I_3 S_3]] = \frac{1}{4}(I_1, (I_2, I_3))[S_1, [S_2, S_3]]. \quad [A21]$$

The anticommutators can be expanded by repeated application of the anticommutator relation

$$[S_{p_1}, S_{p_2}] = (-1)^{p_1+p_2}(p_1 - p_2) S_{p_1+p_2}. \quad [A22]$$

Though in Eq. [A16] the trace runs over all nuclear spin states, only the  $|M_1\rangle$  state gives a nonzero contribution. Besides quantum-mechanical averaging on the  $M_1$  state, the ensemble average of the commutators of operators  $F_{k_i j_i}^{q_i}(I_{k_i})$  has to be calculated. This ensemble average depends on the type of random motion. Let us assume isotropic random rotation and stationary Markov processes. Then the reduced correlation functions depend only on the  $j_i$  quantum numbers and are independent of  $q_i$ . Then the second-order correlation functions are

$$\langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(t - \tau), F_{k_2 j_2}^{q_2}(t))} | M_1 \rangle = g_{j_1}(\tau) \langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(\Omega), F_{k_2 j_2}^{q_2}(\Omega))} | M_1 \rangle, \quad [A23]$$

where  $\Omega$  fixes the orientation of the molecule in the laboratory frame. In case of Markov processes the third-order correlation functions can be expressed by the same reduced correlation function (19):

$$\begin{aligned} & \langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(t - \tau - \tau'), (F_{k_2 j_2}^{q_2}(t - \tau), F_{k_3 j_3}^{q_3}(t)))} | M_1 \rangle \\ & = g_{j_1}(\tau') g_{j_3}(\tau) \langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(\Omega), (F_{k_2 j_2}^{q_2}(\Omega), F_{k_3 j_3}^{q_3}(\Omega)))} | M_1 \rangle. \end{aligned} \quad [A24]$$

Here the probability distribution is uniform in the  $\Omega$  space as we assumed isotropic random rotation. Then the ensemble average can be easily evaluated by applying the orthogonality rules of spherical harmonics (9). Namely,

$$\langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(\Omega), F_{k_2 j_2}^{q_2}(\Omega))} | M_1 \rangle = (-1)^{q_1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{q_1 - q_2} X_{j_1 j_1}^{k_1 - k_1} / (2j_1 + 1) \quad [A25]$$

and

$$\langle M_1 | \overline{(F_{k_1 j_1}^{q_1}(\Omega), (F_{k_2 j_2}^{q_2}(\Omega), F_{k_3 j_3}^{q_3}(\Omega)))} | M_1 \rangle = \begin{pmatrix} j_1 j_2 j_3 \\ q_1 q_2 q_3 \end{pmatrix} X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3}, \quad [A26]$$

260

ROCKENBAUER AND SIMON

where

$$X_{jj}^{k-k} = \sum (-1)^r \langle M_1 | (F_{kj}^q(0), F_{-kj}^{-q}(0)) | M_1 \rangle \quad [\text{A27}]$$

and

$$X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3} = \sum_{\sum r_i=0} \binom{j_1 j_2 j_3}{r_1 r_2 r_3} \langle M_1 | (F_{k_1 j_1}^{r_1}(0), F_{k_2 j_2}^{r_2}(0), F_{k_3 j_3}^{r_3}(0)) | M_1 \rangle. \quad [\text{A28}]$$

Here the argument  $\Omega = 0$  indicates that the functions  $F_{kj}^q$  are given in the molecular frame, and

$$\binom{j_1 j_2 j_3}{q_1 q_2 q_3}$$

is the Wigner "3j" symbol (9). Due to isotropic rotational tumbling, only the rotational invariant combinations of the spherical harmonics appear in Eqs. [A26] and [A28]; i.e., we obtain nonzero second-order terms when

$$\begin{aligned} j_1 &= j_2 = j, \\ q_1 + q_2 &= 0; \end{aligned} \quad [\text{A29}]$$

and third-order terms when

$$\begin{aligned} j_1 + j_2 + j_3 &= \text{even}, \\ q_1 + q_2 + q_3 &= 0. \end{aligned} \quad [\text{A30}]$$

The pertinent Wigner "3j" symbols and the nonzero  $X_{jj}^{k-k}$  and  $X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3}$  are given in Tables 3 and 4. The  $\tau$ - and  $\tau'$ -dependent integrals in Eq. [A16] consist of the exponentials in Eqs. [A18] and [A19], and the correlation functions in Eqs. [A23] and [A24]. They yield the spectral densities with the definition

$$\int_0^\infty d\tau g_j(\tau) \exp(ip\omega_0 \tau) = J_j(p\omega_0) + iK_j(p\omega_0). \quad [\text{A31}]$$

Carrying out above calculations, we obtain from Eq. [A16]

$$\begin{aligned} \frac{d\langle S_q^* \rangle}{dt} &= [\langle S_q^* \rangle - \langle S_q \rangle_0] \left\{ \frac{1}{2} \hbar^{-2} \sum_{k_1} \sum_{j_1} \sum_{q_1} r^q (\text{pseudo}) (-1)^{p_1} (p_1 - q) \right. \\ &\quad \times (2p_1 + q)(2j_1 + 1)^{-1} |C_{k_1 j_1}^{q_1}|^2 X_{j_1 j_1}^{k_1 - k_1} (J_{j_1}(p_1 \omega_0) + iK_{j_1}(p_1 \omega_0)) \\ &\quad + \frac{i}{4} \hbar^{-3} \sum_{\sum k_i=0} \sum_{\substack{\text{even} \\ \sum j_i}} \sum_{\sum q_i=0} r^q (\text{pseudo}) (-1)^{q+p_2} (q + p_3)(q + p_2 - p_3) \\ &\quad \times (q + 2p_1) C_{-k_1 j_1}^{-q_1} C_{-k_2 j_2}^{-q_2} C_{-k_3 j_3}^{-q_3} [J_{j_1}(p_1 \omega_0) J_{j_3}(p_3 \omega_0) \\ &\quad + K_{j_1}(p_1 \omega_0) K_{j_3}(p_3 \omega_0) - iJ_{j_1}(p_1 \omega_0) K_{j_3}(p_3 \omega_0) \\ &\quad \left. + iJ_{j_3}(p_3 \omega_0) K_{j_1}(p_1 \omega_0) \right] \binom{j_1 j_2 j_3}{q_1 q_2 q_3} X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3} \Big\}, \end{aligned} \quad [\text{A32}]$$

where  $p_i = q_i + k_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ).

Equation [A32] is the Bloch equation in the rotating frame, where the parameters that can be experimentally determined are the inverse relaxation times  $w_1 = (T_1)^{-1}$ ,  $w_2 = (T_2)^{-1}$  and frequency shift  $\delta\omega$ :

$$\begin{aligned} d\langle S_z \rangle / dt &= -w_1 [\langle S_z \rangle - \langle S_z \rangle_0], \\ d\langle S_+^* \rangle / dt &= -[w_2 + i\delta\omega] \langle S_+^* \rangle. \end{aligned} \quad [\text{A33}]$$



TABLE 3

THE WIGNER "3j" SYMBOLS FOR  $j_1, j_2, j_3 = 1, 2^a$

$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{2}{(30)^{1/2}}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} = \frac{1}{5^{1/2}}$
$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{(30)^{1/2}}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{(10)^{1/2}}$
$\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{2}{(70)^{1/2}}$	$\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{6^{1/2}}{(70)^{1/2}}$
$\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{(70)^{1/2}}$	$\begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 2 & -2 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{2}{(70)^{1/2}}$

<sup>a</sup> The  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  symbols are invariant, when two columns are permuted, or the signs of  $m_1, m_2, m_3$  are simultaneously changed.

TABLE 4

THE EXPLICIT FORMS OF QUANTITIES  $X_{jj}^{k-k}$  AND  $X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3}$ , DEFINED BY EQUATIONS [A27] AND [A28]<sup>a</sup>

$X_{11}^{00} = -\text{Tr}(G_v - A_v M_1)^2,$	$X_{11}^{1-1} = -\text{Tr}(A_v^2)[I(I+1) - M_1^2]$
$X_{22}^{00} = \frac{1}{3} \text{Tr}(G_t + A_t M_1)^2,$	$X_{22}^{1-1} = \frac{1}{3} \text{Tr}(A_t^2)[I(I+1) - M_1^2]$
$X_{112}^{000} = (4/(30)^{1/2}) \text{Tr}[(G_v - A_v M_1)^2 \cdot (G_t + A_t M_1)]$	
$X_{112}^{1-10} = (4/(30)^{1/2}) \text{Tr}[A_v^2 \cdot (G_t + A_t M_1)][I(I+1) - M_1^2]$	
$X_{121}^{10-1} = X_{112}^{1-10} - (2/(30)^{1/2}) \text{Tr}(A_v^2 \cdot A_t) M_1$	
$X_{112}^{01-1} = -(2/(30)^{1/2}) \text{Tr}[(G_v - A_v M_1) \cdot (A_v \cdot A_t + A_t \cdot A_v)][I(I+1) - M_1^2]$	
$X_{112}^{10-1} = X_{112}^{01-1} + (2/(30)^{1/2}) \text{Tr}(A_v^2 \cdot A_t) M_1$	
$X_{222}^{000} = -(4/3(70)^{1/2}) \text{Tr}(G_t + A_t M_1)^3$	
$X_{222}^{1-10} = -(4/3(70)^{1/2}) \text{Tr}[(G_t + A_t M_1) \cdot A_t^2][I(I+1) - M_1^2]$	
$X_{222}^{10-1} = X_{222}^{1-10} + (2/3(70)^{1/2}) \text{Tr}(A_t^3) M_1$	

<sup>a</sup> The symmetry properties of the above quantities are  $X_{jj}^{k-k} = X_{jj}^{-kk},$   
 $X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3} = X_{j_1 j_2 j_3}^{-k_1 -k_2 -k_3}, X_{j_1 j_2 j_3}^{k_1 k_2 k_3} = X_{j_3 j_2 j_1}^{k_3 k_2 k_1},$   
 $X_{j_1 j_2 j_3}^{k-k_0} = X_{j_2 j_1 j_3}^{-kk_0}.$

Comparison of Eqs. [A32] and [A33] gives the relaxation formulas up to third-order approximation. The relaxation parameters can be given as a sum of the different ( $jj$ ) and ( $j_1 j_2 j_3$ ) contributions

$$w_i = w_i(11) + w_i(22) + w_i(112) + w_i(211) + w_i(121) + w_i(222), \quad [\text{A34}]$$

for  $i = 1, 2$ , and an analogous formula can be given for  $\delta\omega$ .

The second-order contributions are

$$\begin{aligned}
 w_1(11) &= -\frac{J_1(\omega_0)}{6\hbar^2} [2a_1 - 4a_2 M_1 + a_3(I(I+1) + M_1^2)], \\
 w_1(22) &= \frac{J_2(\omega_0)}{30\hbar^2} [6b_1 + 12b_2 M_1 + b_3(7I(I+1) - M_1^2)], \\
 w_2(11) &= \frac{1}{2}w_1(11) - \frac{J_1(0)}{12\hbar^2} a_3(I(I+1) - M_1^2), \\
 w_2(22) &= \frac{1}{2}w_1(22) + \frac{J_2(0)}{60\hbar^2} [8b_1 + 16b_2 M_1 + b_3(3I(I+1) + 5M_1^2)], \\
 \delta\omega(11) &= -\frac{K_1(\omega_0)}{2J_1(\omega_0)} w_1(11), \\
 \delta\omega(22) &= -\frac{K_2(\omega_0)}{2J_2(\omega_0)} w_1(22),
 \end{aligned} \tag{A35}$$

where

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \text{Tr}(\mathbf{G}_v^2), & a_2 &= \text{Tr}(\mathbf{G}_v \cdot \mathbf{A}_v), & a_3 &= \text{Tr}(\mathbf{A}_v^2), \\
 b_1 &= \text{Tr}(\mathbf{G}_I^2), & b_2 &= \text{Tr}(\mathbf{G}_I \cdot \mathbf{A}_I), & b_3 &= \text{Tr}(\mathbf{A}_I^2).
 \end{aligned} \tag{A36}$$

The third-order contributions are

$$\begin{aligned}
 w_1(112) &= \frac{J_1(\omega_0) K_2(\omega_0)}{15\hbar^3} (5c_4 - 3c_5 - 8c_6 M_1)(I(I+1) - M_1^2), \\
 w_1(211) &= w_1(112), \\
 w_1(121) &= \frac{2J_1(\omega_0) K_1(\omega_0)}{15\hbar^3} [2c_1 + 2c_2 M_1 - 4c_3 M_1 + 2c_5 M_1^2 \\
 &\quad + c_4(3I(I+1) - 7M_1^2) - c_6 M_1(3I(I+1) - 5M_1^2)], \\
 w_1(222) &= \frac{2J_2(\omega_0) K_2(\omega_0)}{105\hbar^3} [6d_1 + 18d_2 M_1 + d_3(7I(I+1) + 11M_1^2) \\
 &\quad + d_4 M_1(7I(I+1) - M_1^2 + 5)], \\
 w_2(112) &= w_2 \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} + w_2 \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix},
 \end{aligned} \tag{A37}$$

where

$$\begin{aligned}
 w_2 \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} &= \frac{J_2(0) K_1(\omega_0)}{60\hbar^3} [-4c_1 - 4c_2 M_1 + 8c_3 M_1 - c_4(3I(I+1) - 11M_1^2) \\
 &\quad + 4c_5(I(I+1) - 2M_1^2) + c_6 M_1(7I(I+1) - 11M_1^2 + \frac{3}{4})]
 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
 w_2 \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} &= \frac{J_1(0) K_2(\omega_0)}{120\hbar^3} [3c_5 - 5c_4 + 8c_6 M_1)(I(I+1) - M_1^2) + \frac{5}{2}c_6 M_1], \\
 w_2(211) &= w_2(112), \\
 w_2(121) &= \frac{J_1(0) K_1(\omega_0)}{60\hbar^3} [(3c_5 - 5c_4 + 8c_6 M_1)(I(I+1) - M_1^2) - \frac{3}{2}c_6 M_1], \\
 w_2(222) &= \frac{J_2(0) K_2(\omega_0)}{210\hbar^3} [-12d_1 - 36d_2 M_1 + d_3(5I(I+1) - 41M_1^2) \\
 &\quad + d_4 M_1(5I(I+1) - 17M_1^2 + (15/4))],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta\omega(112) &= \frac{J_2(\omega_0)}{K_2(\omega_0)} w_2 \begin{bmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} + \frac{J_1(\omega_0)}{K_1(\omega_0)} w_2 \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} \\ &\quad - \frac{J_1(0)J_2(0)}{30\hbar^3} (c_5 + c_6 M_1)(I(I+1) - M_1^2), \\ \delta\omega(211) &= \delta\omega(112), \\ \delta\omega(121) &= \frac{J_1(\omega_0)}{K_1(\omega_0)} w_2(121) - \frac{J_1(0)J_1(0)}{30\hbar^3} [(c_5 + c_6 M_1)(I(I+1) - M_1^2) - \frac{1}{2}c_6 M_1], \\ \delta\omega(222) &= \frac{J_2(\omega_0)}{K_2(\omega_0)} w_2(222) - \frac{J_2(0)J_2(0)}{210\hbar^3} [16d_1 + 48d_2 M_1 - 3d_3(3I(I+1) - 19M_1^2) \\ &\quad - d_4 M_1(9I(I+1) - 25M_1^2 + \frac{3}{2})], \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} c_1 &= \text{Tr}(G_v^2 \cdot G_t), & c_2 &= \text{Tr}(G_v^2 \cdot A_t), & c_3 &= \frac{1}{2} \text{Tr}(G_v \cdot G_t \cdot A_v + G_t \cdot G_v \cdot A_v), \\ c_4 &= \frac{1}{2} \text{Tr}(G_v \cdot A_v \cdot A_t + G_v \cdot A_t \cdot A_v), & c_5 &= \text{Tr}(G_t \cdot A_v^2), & c_6 &= \text{Tr}(A_v^2 \cdot A_t), & [A38] \\ d_1 &= \text{Tr}(G_t^3), & d_2 &= \text{Tr}(G_t^2 \cdot A_t), & d_3 &= \text{Tr}(G_t \cdot A_t^2), & d_4 &= \text{Tr}(A_t^3). \end{aligned}$$

In [A37] the indices in the square brackets are

$$\begin{bmatrix} k_1 k_2 k_3 \\ j_1 j_2 j_3 \end{bmatrix}.$$

The relaxation terms  $w_1(22)$  and  $w_2(22)$  in [A35] agree with the formulas of relaxation times  $T_1^{-1}$  and  $T_2^{-1}$  derived by Kivelson (5) as well as by Freed and Fraenkel (20) in the limiting case of weak exchange.

#### REFERENCES

1. A. ABRAGAM AND M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A* **205**, 135 (1951).
2. A. ABRAGAM AND B. BLEANEY, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions," Oxford University Press, London/New York, 1969
3. (a) F. K. KNEUBÜHL, *Phys. Kondens. Mater.* **1**, 410 (1963).  
(b) F. K. KNEUBÜHL, *Phys. Kondens. Mater.* **4**, 50 (1965).
4. H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Phys.* **25**, 709 (1956).
5. D. KIVELSON, *J. Chem. Phys.* **33**, 1094 (1960).
6. (a) M. E. FOGGIO, *Nuovo Cimento* **50**, 158 (1967).  
(b) M. E. FOGGIO, National Atomic Energy Commission Report, Argentina, p. 212 (1968).
7. R. L. BELFORD AND J. R. PILBROW, *J. Magn. Resonance* **11**, 381 (1973).
8. F. S. HAM, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1165 (1963).
9. A. MESSIAH, "Quantum Mechanics," North-Holland, Amsterdam, 1961.
10. F. R. GANTMACHER, "Teoria Matrix," Izdatelstvo Nauka, Moscow, 1967.
11. M. H. L. PRYCE, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 375 (1959).
12. B. BLEANEY, *Proc. Phys. Soc.* **75**, 621 (1960).
13. A. ROCKENBAUER AND P. SIMON, *J. Magn. Resonance* **11**, 217 (1973).
14. A. ROCKENBAUER AND P. SIMON, *Mol. Phys.* **28**, 1113 (1974).
15. M. IWASAKI, *J. Magn. Resonance* **16**, 417 (1974).
16. J. A. WEIL, *J. Magn. Resonance* **18**, 113 (1975).
17. A. ABRAGAM, "Principles of Nuclear Magnetism," Chap. VIII, Oxford University Press, London/New York, 1961.
18. N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL, AND R. V. POUND, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
19. J. H. FREED, *J. Chem. Phys.* **49**, 376 (1968).
20. J. H. FREED AND G. K. FRAENKEL, *J. Chem. Phys.* **39**, 326 (1963).

18TH AMPERE CONGRESS, NOTTINGHAM, 1974

DETERMINATION OF ASYMMETRIC  $\underline{g}$  AND  $\underline{A}$  MATRICES IN THE SPIN HAMILTONIAN

A.Rockenbauer and P.Simon  
Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences H-1525 Budapest

**Abstract.** The ambiguity problem of the spin Hamiltonian is discussed. It is found that relaxation measurements can be used to detect the asymmetry of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices. The combination of relaxation and line-position measurements are adequate for the complete determination of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices if  $I \geq 1$ .

**1. Introduction.** The spin Hamiltonian, introduced by Abragam and Pryce (1951), has become a powerful tool in the concise description of paramagnetic resonance data. In this formalism the different magnetic interactions are generally written in tensorial form. In case of low symmetry, however, non-tensorial terms may appear, i.e. the magnetic interactions should be given by real asymmetric matrices (Kneubühl, 1963; Abragam and Bleaney, 1970). It is common practice to overlook this distinction between matrices and tensors in the spin Hamiltonian formalism, since from the single crystal measurements there is no possibility to decide whether the  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices are asymmetric or not, if only the Zeeman and hyperfine interactions are present. Belford and Pilbrow (1973) pointed out that the liquid phase measurements may give supplementary informations to the solid state data. They found that the isotropic hyperfine constant, measured in liquid phase, and the anisotropic hyperfine parameters together may permit to determine the asymmetry of  $\underline{A}$  matrix in case of monoclinic symmetry. In this paper we investigate the ambiguity problem of the spin Hamiltonian when no symmetry restriction is assumed. Then the number of independent parameters exceeds the number of experimental data obtained by combining line-position data in the single crystal and liquid phase spectra. For this reason we studied the effect of asymmetry on the relaxation parameters to find a correlation between data available from line-position and relaxation measurements.

**2. Discussion.** We consider systems that can be described by the spin Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \underline{g} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \underline{A} \cdot \vec{S} ,$$

where the Bohr magneton and Planck's constant are taken as unity and  $\vec{B}$  is the constant magnetic field. The actual form of matrices  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  depend on the choice of the molecular frame and the spinor representation for the  $\vec{S}$  electron and  $\vec{I}$  nuclear spins. If the eigenvalue equation of a non-moving system is

$$(\vec{S} \cdot \underline{g} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \underline{A} \cdot \vec{S}) \psi = E \psi$$

in the standard spinor representation, then in an arbitrary representation it takes the form

$$(U_S \vec{S} U_S^{-1} \cdot \underline{g} \cdot \vec{B} + U_I \vec{I} U_I^{-1} \cdot \underline{A} \cdot U_S \vec{S} U_S^{-1}) U \psi = E U \psi ,$$

where  $U_S$  and  $U_I$  are  $2S+1$  and  $2I+1$  dimensional unitary matrices, resp., and  $U = U_S \otimes U_I$ . Since  $\vec{S}$  and  $\vec{I}$  are vector operators, the unitary transformations  $U_S$  and  $U_I$  can be represented by the Euler transformations  $\underline{R}_1$  and  $\underline{R}_2$ :

$$U_S \vec{S} U_S^{-1} = \vec{S} \cdot \underline{R}_1 \quad \text{and} \quad U_I \vec{I} U_I^{-1} = \vec{I} \cdot \underline{R}_2 .$$

Then we obtain

$$(\vec{S} \cdot \underline{R}_1 \cdot \underline{g} \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \underline{R}_2 \cdot \underline{A} \cdot \underline{R}_1^{-1} \cdot \vec{S}) \psi' = E \psi' ,$$

where  $\psi' = U \psi$ , i.e. the matrices  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  are converted into  $\underline{R}_1 \cdot \underline{g}$  and  $\underline{R}_2 \cdot \underline{A} \cdot \underline{R}_1^{-1}$ , while the energy remains invariant. This fact can be exploited for the simultaneous symmetrization of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices. Excluding the accidental singularity of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices, we can define the real orthogonal transformations

$$\underline{R}_1 = \underline{R}_g = \pm (\underline{g} \cdot \underline{g})^{1/2} \cdot \underline{g}^{-1} \quad \text{and} \quad \underline{R}_2 = \underline{R}_A = \pm \underline{R}_g \cdot (\underline{A} \cdot \underline{A})^{1/2} \cdot \underline{A}^{-1} ,$$

where the sign is taken identical with the sign of  $\text{Det}(\underline{g})$  and  $\text{Det}(\underline{A})$ . Since  $\underline{R}_g$  and  $\underline{R}_A$  represent a proper transformation of the three dimensional Euclidean space, it is always possible to find their homomorphic image in the corresponding group of unitary matrices. Applying these unitary transformations, we obtain the symmetrized  $\underline{g}_S$  and  $\underline{A}_S$  matrices:

$$\underline{g}_S = \pm (\underline{g} \cdot \underline{g})^{1/2} \quad \text{and} \quad \underline{A}_S = \pm \underline{R}_g \cdot (\underline{A} \cdot \underline{A})^{1/2} \cdot \underline{R}_g^{-1} .$$

On the other hand there is no unitary matrix homomorphic with the inversion, i.e. the sign of  $\text{Det}(\underline{g})$  and  $\text{Det}(\underline{A})$  is invariant under the transformation in the spinor field. This fact is in accordance with the result of Bleaney (1960), who found that the sign of  $\text{Det}(\underline{g})$  and  $\text{Det}(\underline{A})$  can be measured by using a circularly polarised magnetic field. Consequently, from the single crystal measurements only the symmetric  $\underline{g}_S$  and  $\underline{A}_S$  matrices can be obtained, while for the unambiguous determination of asymmetric  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices we have to obtain the  $\underline{R}_g$  and  $\underline{R}_A$  Euler matrices, too, in the relations

$$\underline{g} = \underline{R}_g \cdot \underline{g}_S \quad \text{and} \quad \underline{A} = \underline{R}_A \cdot \underline{A}_S , \quad \text{where} \quad \underline{R}_A = \pm \underline{R}_g \cdot (\underline{A} \cdot \underline{A})^{1/2} \cdot \underline{R}_g \cdot \underline{A}^{-1} .$$

Let us investigate now the system in motion. Then the spin Hamiltonian can be transformed into a laboratory frame, where  $\underline{g}'(t) = \underline{R}(t) \cdot \underline{g} \cdot \underline{R}(t)^{-1}$  and  $\underline{A}'(t) = \underline{R}(t) \cdot \underline{A} \cdot \underline{R}(t)^{-1}$  are time-

dependent and  $\underline{R}(t)$  represents the transformations from the molecular frame into the laboratory frame. The dynamic property of the system in motion can be given by the Schrödinger equation:

$$i(\partial\Psi/\partial t) = (\underline{S}' \cdot \underline{g}'(t) \cdot \underline{B}' + \underline{I}' \cdot \underline{A}'(t) \cdot \underline{S}') \Psi$$

Since the symmetrizing transformations  $\underline{R}_g$  and  $\underline{R}_A$  are constructed from matrices  $\underline{g}'(t)$  and  $\underline{A}'(t)$ , the  $\underline{R}_g$  and  $\underline{R}_A$  as well as their homomorphic image  $\underline{U}_g$  and  $\underline{U}_A$  become time-dependent. Applying the time-dependent  $\underline{U}(t)$  and introducing  $\Psi' = \underline{U}(t)\Psi$  the Schrödinger equation is:

$$i(\partial\Psi'/\partial t) = (\underline{S}' \cdot \underline{g}_S'(t) \cdot \underline{B}' + \underline{I}' \cdot \underline{A}_S'(t) \cdot \underline{S}') - i(\partial U(t)/\partial t)U(t)^{-1} \Psi'$$

Here the new term  $(\partial U(t)/\partial t)U(t)^{-1}$  preserves the asymmetric property of matrices  $\underline{g}'(t)$  and  $\underline{A}'(t)$  and, therefore, the asymmetry can be detected if the frequency of molecular reorientation is comparable with, or larger than that of the anisotropic magnetic terms. Generally, the latter condition is fulfilled in liquids. Investigate now the paramagnetic phenomenon in liquid and assume isotropic random rotation. For convenience we decompose  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  into components transforming under rotation as constant, vector and tensor:

$$\underline{g} = \underline{g}_c + \underline{g}_v + \underline{g}_t \quad \text{and} \quad \underline{A} = \underline{A}_c + \underline{A}_v + \underline{A}_t$$

Here  $\underline{g}_c$  and  $\underline{A}_c$  are constant,  $\underline{g}_v$  and  $\underline{A}_v$  antisymmetric and  $\underline{g}_t$  and  $\underline{A}_t$  traceless symmetric matrices. Then the spin Hamiltonian splits into three terms:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_1(t) + \mathfrak{H}_2(t), \quad \text{where} \quad \mathfrak{H}_0 = g_0 \underline{S} \cdot \underline{B} + A_0 \underline{S} \cdot \underline{I}$$

is the time-independent main Hamiltonian and

$$g_0 = \text{Tr}(\underline{g}_c)/3, \quad A_0 = \text{Tr}(\underline{A}_c)/3;$$

moreover

$$\mathfrak{H}_1(t) = \underline{S} \cdot \underline{g}_v \cdot \underline{B}' + \underline{I} \cdot \underline{A}_v \cdot \underline{S} \quad \text{and} \quad \mathfrak{H}_2(t) = \underline{S} \cdot \underline{g}_t \cdot \underline{B}' + \underline{I} \cdot \underline{A}_t \cdot \underline{S}$$

are time-dependent perturbations.

The frequency of the allowed transitions is  $\omega_0(M_I) = g_0 B + A_0 M_I$ , where the hyperfine term is assumed to be small compared with the Zeeman term,  $B = |\underline{B}|$  and  $M_I$  the eigenvalue of  $I_z$ . We derived the relaxation formulas by the usual calculation technique (Abragam, 1961):

$$1/T_1 = \{B^2(-5\text{Tr}(\underline{g}_v^2) + 3\text{Tr}(\underline{g}_t^2)) + 6M_I(10\text{Tr}(\underline{g}_v \cdot \underline{A}_v) + 6\text{Tr}(\underline{g}_t \cdot \underline{A}_t)) + M_I^2(-5\text{Tr}(\underline{A}_v^2) + 3\text{Tr}(\underline{A}_t^2))\} j(\omega_0)/30,$$

$$1/T_2 = 1/2T_1 + \{B^2\text{Tr}(\underline{g}_t^2) + 2M_I\text{Tr}(\underline{g}_t \cdot \underline{A}_t) + M_I^2\text{Tr}(\underline{A}_t^2)\} j(0)/15,$$

where the  $j(0)$  and  $j(\omega_0)$  reduced spectral densities are taken equal for all the pertinent interactions. For systems  $I \geq 1$ , it is possible to determine the six relaxation parameters  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  ( $i=1,2$ ), where  $1/T_1 = \alpha_i + \beta_i M_I + \gamma_i M_I^2$  and therefore we can determine six invariant quantities:  $\text{Tr}(\underline{g}_v^2)$ ,  $\text{Tr}(\underline{A}_v^2)$ ,  $\text{Tr}(\underline{g}_v \cdot \underline{A}_v)$ ;  $\text{Tr}(\underline{g}_t^2)$ ,  $\text{Tr}(\underline{A}_t^2)$ ,  $\text{Tr}(\underline{g}_t \cdot \underline{A}_t)$ .

Consequently the measurement of the relaxation times permits to determine three invariants characteristic of the asymmetry of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices. On the other hand, when we are to determine the complete  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices we can use twelve data from the single crystal measurements ( $\underline{g}_s$  and  $\underline{A}_s$  matrices), six invariants from the relaxation measurements and two line-position data ( $g_0$  and  $A_0$ ) from the liquid phase spectra. The  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  matrices are given by the relation  $\underline{g} = \underline{g}_s \cdot \underline{R}_g$  and  $\underline{A} = \underline{A}_s \cdot \underline{R}_A$ . The transformations  $\underline{R}_g$  and  $\underline{R}_A$  can be calculated from the following six independent relations:

$$\text{Tr}(\underline{g}_c) = \text{Tr}(\underline{g}_s \cdot \underline{R}_g), \quad \text{Tr}(\underline{A}_c) = \text{Tr}(\underline{A}_s \cdot \underline{R}_A),$$

$$\text{Tr}(\underline{g}_c^2 + \underline{g}_v^2 + \underline{g}_t^2) = \text{Tr}(\underline{g}_s \cdot \underline{R}_g \cdot \underline{g}_s \cdot \underline{R}_g), \quad \text{Tr}(\underline{A}_c^2 + \underline{A}_v^2 + \underline{A}_t^2) = \text{Tr}(\underline{A}_s \cdot \underline{R}_A \cdot \underline{A}_s \cdot \underline{R}_A),$$

$$\text{Tr}(\underline{g}_c \cdot \underline{A}_c + \underline{g}_v \cdot \underline{A}_v + \underline{g}_t \cdot \underline{A}_t) = \text{Tr}(\underline{g}_s \cdot \underline{R}_g \cdot \underline{A}_s \cdot \underline{R}_A), \quad \text{Tr}(\underline{g}_c \cdot \underline{A}_c - \underline{g}_v \cdot \underline{A}_v + \underline{g}_t \cdot \underline{A}_t) = \text{Tr}(\underline{R}_g \cdot \underline{g}_s \cdot \underline{A}_s \cdot \underline{R}_A).$$

We have 20 experimental data and 18 independent parameters. There exist, however, two relations among the two invariants that can be obtained from the single crystal spectra and the eight invariants from the liquid phase spectra, namely

$$\text{Tr}(\underline{g}_s^2) = \text{Tr}(\underline{g}_c^2 - \underline{g}_v^2 + \underline{g}_t^2) \quad \text{and} \quad \text{Tr}(\underline{A}_s^2) = \text{Tr}(\underline{A}_c^2 - \underline{A}_v^2 + \underline{A}_t^2).$$

For spectra with no hyperfine structure only eight independent relations are available for the  $\underline{g}$  matrix, therefore, the unambiguous determination of  $\underline{g}$  is not possible by the above method. In principle, we can determine the complete  $\underline{g}$  matrix by an extremely fast spinning of a single crystal about different axes. In this case the diagonal components of  $\underline{g}$  matrix can be measured directly.

#### References

- Abragam, A., 1961, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, University Press, London.  
 Abragam, A. and Bleaney, B., 1970, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford, University Press, London.  
 Abragam, A. and Pryce M.H.L., 1951, Proc. Roy. Soc. A, 205, 135.  
 Belford, R.L. and Pilbrow, J.R., 1973, J. Magnetic Resonance, 11, 381.  
 Bleaney, B., 1960. Proc. Phys. Soc. 75, 621.  
 Kneubühl, F.K., 1963, Phys. kondens. Materie, 1, 410.

Electron spin resonance detection of Jahn-Teller effect induced phase transition with thermal hysteresis in the copper(II) doped zinc(II) - bis-histidine systems: Free and hindered rotation of histidine molecules in solid lattice

A. Rockenbauer<sup>x</sup>, M. Győr and T. Szabó-Plánka<sup>+</sup>

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, P.O.Box 17, H-1525

<sup>+</sup>Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, P.O.Box 105, H-6701, Hungary

Anomalous temperature effects of the ESR spectra were found in copper doped zinc(II)-bis-(histidine) powders. In the L-histidine complex, reversible transitions between solid-like and liquid-like spectra were observed at 8°C by increasing, and at 0°C by decreasing temperature. In the mixed L-histidine-D-histidine complex, the magnetic parameters of solid-like spectra change strongly around -20°C. The anomalies were explained by Jahn-Teller effect stabilized square planar geometry around the doping copper centers in the lattice of zinc complex with tetrahedral geometry. The phase transitions can be induced by rearrangements of the water molecules coordinated to the copper atoms into their regular positions in the zinc lattice. This molecular displacement can facilitate either uniaxial rotation or torsional oscillation of the histidine molecules in the respective lattices.

## INTRODUCTION

The Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy can offer detailed information about ligand coordination of paramagnetic ions if the magnetic interactions between paramagnetic centers are weak with respect to Zeeman and hyperfine terms. This condition can be achieved by various dilution techniques, either when the paramagnetic substance is dissolved in solvents (frozen solution technique), or a diamagnetic host lattice is doped with paramagnetic ions (doped crystal technique). Recently we investigated several copper(II)-amino acid complexes and compared their ESR spectra observed in frozen water solution and in doped powder of the respective zinc(II) complexes<sup>1</sup>. Typically the spectra and magnetic parameters were found closely identical in the two media, though the symmetry of magnetic interactions was occasionally lower in doped crystal than in frozen solution<sup>2</sup>. The spectral parameters determined for doped crystals were only slightly affected by temperature in the interval from  $-196^{\circ}\text{C}$  to  $+100^{\circ}\text{C}$ . The bis complexes of L-histidine and mixed complexes of L- and D-histidines, however, represented a striking exception: not only the spectra of frozen solution and doped powder differed strongly, but large variation of spectral parameters and abrupt changes of spectral features were observed in the doped powder of zinc(II) complexes. In this paper we give an account of these anomalous spectroscopic properties and offer an explanation in terms of Jahn-Teller effect induced phase transitions.

## EXPERIMENTAL

The spectra were recorded by a JEOL-type JES-FE-3X spectrometer working in X band with 100 kc/s modulation frequency. The temperature was controlled by a precision of one degree. The spectra were simulated by an EMU-11 type (KFKI, Hungary) minicomputer. The powder pattern were calculated by assuming Zeeman, copper and nitrogen hyperfine couplings of axial symmetry. First derivative Lorentzian line shapes were applied and the line width was different for the hyperfine lines of copper splitting.

Materials: Copper(II) doped bis-(L-histidinato)zinc(II) dihydrate ( $\text{Cu/Zn(L-His)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), copper(II)-doped L-histidinato-D-histidinato zinc(II) pentahydrate ( $\text{Cu/Zn(DL-His)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), bis-(L-histidinato) copper(II) dihydrate ( $\text{Cu(L-His)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) and L-histidinato-D-histidinato diaquocopper(II) tetrahydrate ( $\text{Cu(DL-His)}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) complexes were prepared. In the case of doping, mole fraction of 1:100 was used in the mixture of basic copper(II) and zinc(II) carbonate. In  $2 \text{ mmol/dm}^3$  water solution of the respective histidine compound,  $1 \text{ mmol/dm}^3$  carbonate complex was dissolved at  $100^\circ\text{C}$ .

Neutral pH adjusted by hydrochloric acid was applied. The precipitatum was washed by water and acetone and dried on air. The data of chemical analysis and the thermogravimetric results were in good agreement with the expected structures. The amino acid contamination was estimated lower than 5 % in all cases.

All reagents were of analytical grade made by REANAL, Hungary.



## SPECTRA

The ESR spectra of copper doped  $\text{Zn(L-His)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  powder recorded above  $8^\circ\text{C}$  is surprisingly similar to the spectrum of copper complex taken in liquid water solution at the same temperature, only the position of hyperfine lines is shifted down by ca. 10 mT (See Fig.1). Below  $0^\circ\text{C}$  the doped powder spectra show characteristic axial pattern of rigid media and the spectral parameters are typical for square planar copper(II) complexes (Fig.2.). The same type of spectra with somewhat different magnetic parameters (See in Table 1) can be recorded in frozen water solution at low temperature.

Between  $8^\circ\text{C}$  and  $0^\circ\text{C}$  thermal hysteresis can be observed: in this temperature interval, solution-like spectra were recorded if the sample had been kept previously at higher temperature (e.g. in room temperature), and solid-like spectra if the sample had been previously immersed into liquid nitrogen. Neither the solid-like, nor the liquid-like spectra changed for hours if the temperature was in this interval. Above  $8^\circ\text{C}$  only liquid-like, below  $0^\circ\text{C}$  only solid-like spectra were observed irrespectively of the thermal history of samples.

While in frozen water solution,  $\text{Cu(L-His)}_2$  and  $\text{Cu(DL-His)}_2$  gave nearly identical spectra, in the doped  $\text{Zn(II)}$  complexes marked differences can be observed. For the mixed  $\text{Cu(DL-His)}_2$  complex no liquid-like spectra were found in the doped crystals at higher temperature, but the width and position of hyperfine lines in the axial powder pattern exhibited strong variation around  $-20^\circ\text{C}$  (See Fig.3). The spectroscopic parameters,  $g_{\parallel}$  and  $A_{\parallel}$ , vary fast in this temperature range, too (Fig.4).

The ESR spectra of non-diluted copper(II) bis-histidine complexes consist of a structureless singlet, neither the width, nor the position of line is altered by the change of temperature (Table 1). For the sake of comparison the spectra of mono-histidine complexes were also recorded in frozen solution and in doped powder of the respective zinc(II) compounds, but none of the above mentioned anomalies were found.

#### RESULTS and DISCUSSION

According to available X-ray diffraction studies<sup>3-6</sup>, the structure of copper(II) and zinc(II) bis-histidine complexes is non-isomorphous, though the mode of chelation of histidine molecules is the same for all cases: the metal ion is chelated by two histidine molecules, each in bidentate fashion through N (amino) and N (imidazole) atoms. Relative positions of best planes of the histidine molecules are, however, different in the copper and zinc complexes. The nitrogen atoms form a square planar arrangement around the copper ion, and a distorted tetrahedron around the zinc ion. The position of water molecules is also different in the copper and zinc lattice. Two water molecules bind to the copper atom, in axial position with respect to the square plane, while in the zinc complexes, the water molecules take part in a three-dimensional network of hydrogen bonding and two carbonyl oxygens are relatively close to the central atom. In the lack of  $\text{Cu(L-His)}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  single crystal, spectral and potentiometric evidences lead to the conclusion<sup>6</sup> that the chelating mode and geometry of L-histidine bis-complexes and D-histidine-L-histidine mixed complexes are the same. This assumption is supported by our observation that the ESR spectra of non-diluted copper complexes are nearly identical.

The histidine coordination seems to be different in solution and in crystalline phase according to ESR<sup>7,8</sup>, circular dichroism<sup>9,10</sup> and paramagnetic relaxation (FT-NMR)<sup>11</sup> evidences: then there is an equilibrium mixture of structures containing three and four nitrogen atoms coordinated to copper(II) in the equatorial plane. These differences can explain the deviation of ESR spectra taken in frozen solution and doped powder, but, we think, the anomalous spectral changes in the zinc(II) host lattice are related to some local distortions around the doping copper centers. The following distortions can be expected:

- i) The planes of chelating histidine molecules, which are perpendicular in the zinc lattice, can rotate into a parallel position in the coordination sphere of copper atoms. This deformation can be a consequence of the Jahn-Teller effect, since the ground state of  $3d^9$  configuration in a tetrahedral crystal field would have a threefold degeneracy and this degeneracy is completely lifted by the square planar geometry.
- ii) The water molecules, which are not bond to the zinc atoms, but take part in the three-dimensional network of hydrogen bonding, can occupy the apical positions of elongated octahedron around the doping copper centers. Such displacement of water molecules can be promoted by thermal motions of water molecules in the zinc complex lattice<sup>5</sup>.

In the framework of the above model the low temperature spectra of copper doped  $Zn(II)(L-His)_2 \cdot 2 H_2O$  can be explained by local static distortion of coordination around the copper centers, which yields to an elongated octahedral structure with two water molecules in the apical positions. By increasing the temperature above the point of phase transition, a rearrangement of water molecules can

take place from the position close to the copper atom to the regular position in the three-dimensional network of hydrogen bonds. The displacement of water molecules can facilitate internal motion of the histidine molecules chelating with the copper atoms. Liquid-like spectra can be obtained if the histidine molecules are rotating freely around an axis pointing to the bisector of N-Cu-N angle. Denoting by  $\underline{y}$  this axis, the  $\underline{x}$  and  $\underline{z}$  components of the  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  tensors are averaged out by fast rotation:

$$g_1 = 1/2(g_x + g_z), \quad (1)$$

$$A_1 = 1/2(A_x + A_z), \quad (2)$$

while the  $\underline{y}$  component of tensors remains constant:

$$g_2 = g_y \quad \text{and} \quad A_2 = A_y. \quad (3)$$

The spectral features of a system containing paramagnetic molecules that rotate around one axis should be transitional between the spectra of liquid and solid phase. If for the rigid molecules, we have an axial symmetry with  $g_x = g_y$  and  $A_x = A_y$ , then the uniaxial rotation will produce a pseudo-axial symmetry, where  $g_1$  and  $A_1$  can be considered as the perpendicular, and  $g_2$  and  $A_2$  as a parallel component of tensors, respectively. In the liquid phase, the isotropic rotational tumbling completely averages the tensorial components:

$$g_0 = 1/3(g_x + g_y + g_z) \quad (4)$$

$$A_0 = 1/3(A_x + A_y + A_z) \quad (5)$$

We attempted to simulate the liquid-like spectrum by both models, but good fit - particularly for the fourth line of high intensity - could be achieved only by the assumption of uniaxial rotation of molecules. The best parameters for simulations are given in Table 1. The Table also includes the  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  and

$A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  values obtained from the simulation of solid-like spectra. The fairly good agreement of  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $A_1$  and  $A_2$  values calculated from Eqs.(1-3) with the best fitting parameters for the liquid-like spectrum supports the validity of our model.

The phenomenon of thermal hysteresis can also be rationalised in terms of the above model. Owing to the rotation of histidine molecules, the rearrangement of water molecules from the hydrogen bonding network to the copper coordinated position takes place at a lower temperature, which is required for the displacement of water from the rigid coordination sphere of copper atoms.

In the copper doped Zn(II) (DL-His). $6H_2O$  samples, the fast but continuous change of spectral parameters around  $-20^\circ C$  can also be related to the rearrangement of water molecules, in this case, however, the variations can be explained by hindered rotation of the histidine molecules, presumably, torsional oscillations around the coplanar position take place. Due to these oscillations above the phase transition point, the parallel components of  $\underline{g}$  and  $\underline{A}$  tensors will be shifted from the value of  $g_z$  and  $A_z$  measured below the phase transition temperature towards the  $g_1$  and  $A_1$  values corresponding to the free uniaxial rotation. As it can be seen from Figure 4, the values of  $g_{||}$  and  $A_{||}$  remain larger than  $g_1$  and  $A_1$  even at high temperature, which shows the hindered character of molecular rotation.

## CONCLUSIONS

The anomalous temperature variation of ESR spectra in the copper doped zinc(II) bis-histidine crystals is explained by the Jahn-Teller effect, which can stabilize square planar geometry around copper atom in a host lattice, where the coordination around the zinc atom is tetrahedral. The water molecules are assumed to bond directly to the copper doping centers at low temperature, but at elevated temperature they can be displaced

in the crystal lattice into a position, which corresponds to their regular arrangement in the host lattice. The displacement of water molecules can reduce the hindrance of internal rotation of histidine molecules chelating with the doping copper ions. In the Zn(II)-bis-(L-histidine) lattice free uniaxial rotation, in the mixed DL-histidine complex torsional oscillations of the histidine molecules is supposed to take place above the temperature of phase transitions. The hysteresis of phase transition is rationalised by the effect of rotating histidine molecules, which can obstruct water molecules in the occupation of apical positions around the copper atoms.

References

- 1) T.Szabó-Plánka, A.Rockenbauer and M.Győr, private communications
- 1a) T.Szabó-Plánka and L.I.Horváth: J.Coord.Chem. 13, 163(1984)
- 2) H.Yokoi, M.Sai, T.Isobe, and Sh.Onsawa: Bull.Chem.Soc.Japan 45, 2189(1972)
- 3) R.H.Kretsinger, F.A.Cotton, and R.F.Bryan: Acta Cryst. 16, 651(1963)
- 4) T.J.Kistenmacher: Acta Cryst. B28, 1302(1972)
- 5) M.M.Harding and S.J.Cole: Acta Cryst. 16, 643(1963)
- 6) N.Cameran, J.F.Fawcett, T.P.A.Kruck, B.Sarkar, and A.Cameran: J.Am.Chem.Soc., 100, 2690(1978)
- 7) B.A.Goodman, D.B.McPhail, and H.K.J.Powel: J.Chem.Soc. Dalton, 1980, 822
- 8) P.Cocetta, S.Deiana, L.Erre, G.Micera, and P.Piu: J.Coord.Chem., 12, 213(1983)
- 9) L.Casella and M.Gullotti: Inorg.Chem., 20, 1306(1981)
- 10) L.Casella and M.Gullotti: J.Inorg.Biochem., 18, 19(1983)
- 11) G.Valensin, R.Basosi, W.E.Antholine, and E.Gaggelli: J.Inorg. Biochem., 23, 125(1985)

Table 1  
Magnetic parameters of Cu(II)-bis-(L-histidine) complexes

dilution	temperature (in °C)	g-factors	hyperfine constants (in mT)	remark <sup>x</sup>
no	14	$g_0 = 2.119$		
no	-125	$g_0 = 2.120$		
zinc complex	-4	$g_x = g_y = 2.070, g_z = 2.278$	$A_x = A_y = 2.5, A_z = 13.9$	a
zinc complex	12	$g_1 = 2.162, g_2 = 2.078$	$A_1 = 7.0, A_2 = 1.0$	b
water	12	$g_0 = 2.122$	$A_0 = 6.8$	c
water	-125	$g_x = g_y = 2.057, g_z = 2.238$	$A_x = A_y = 2.4, A_z = 17.4$	a

<sup>x</sup> Computer simulations were carried out by assuming four equivalent nitrogen hf couplings

a/  $a_{N_I} = 1.3 \text{ mT}, a_{N_{II}} = 0.8 \text{ mT}$ ; b/  $a_N = 1.05 \text{ mT}$ ; c/  $a_N = 1.2 \text{ mT}$ ;



Captions for figures

Figure 1: ESR spectra of Cu(II) (L-His)<sub>2</sub>; a: in water solution at 12 °C; b: in Zn(II) (L-His)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O lattice at 12 °C, the marker lines of Mn<sup>2+</sup> in MgO can also be seen; c: computer simulation with parameters given in Table 1

Figure 2: ESR spectra of Cu(II) (L-His)<sub>2</sub>; a: in frozen water solution at -125 °C; b: in Zn(II) (L-His)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O lattice at -4 °C after cooling down from room temperature; c: the same as b, but after warming up from liquid nitrogen temperature

Figure 3: The ESR spectra of copper(II) doped Zn(II) (DL-His)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; a: at -14 °C, b: at -20 °C, c: at -24 °C

Figure 4: Temperature dependence of magnetic parameters A<sub>||</sub> and g<sub>||</sub> for copper(II) doped Zn(II) (DL-His)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

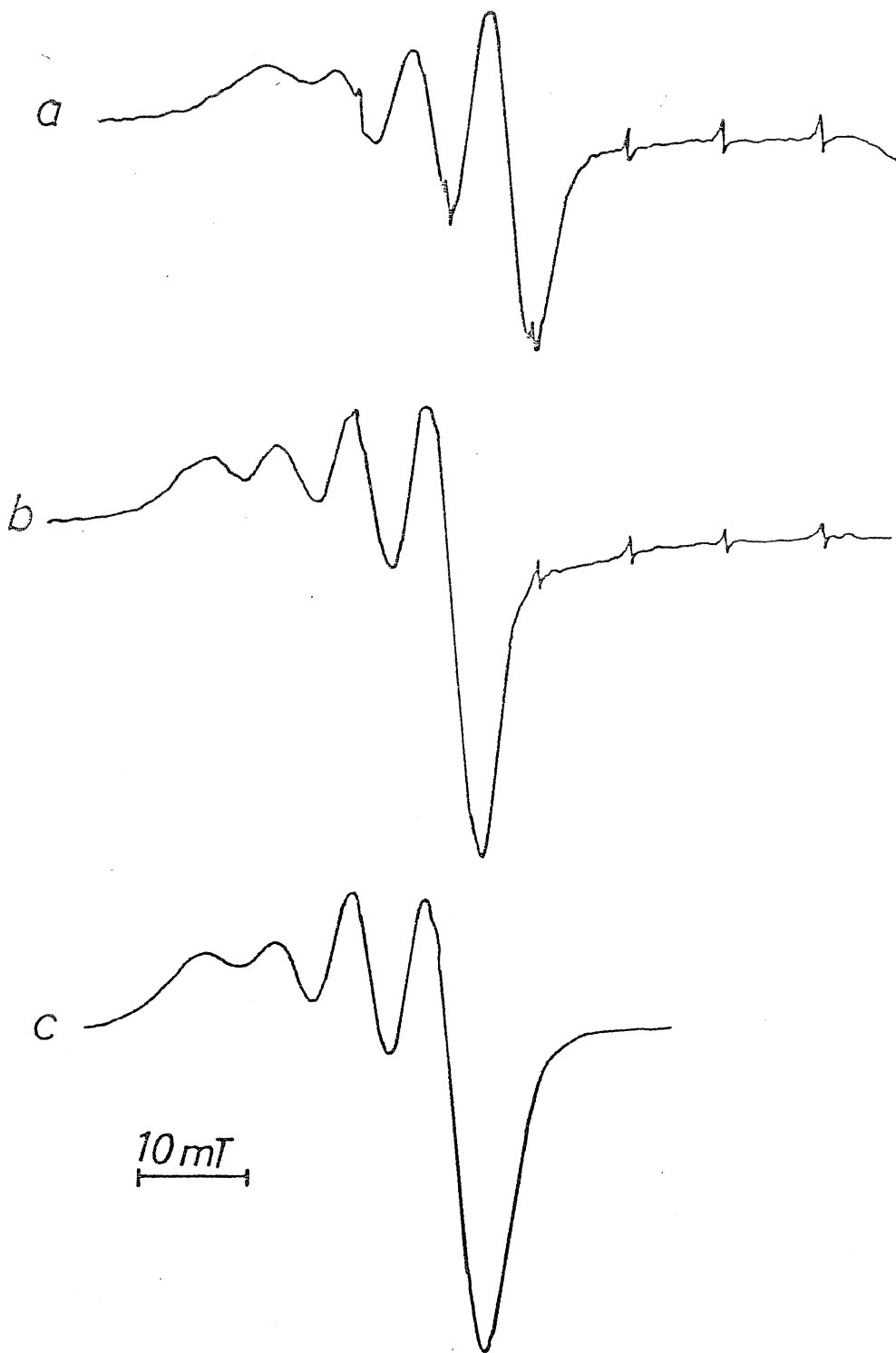


Fig. 1

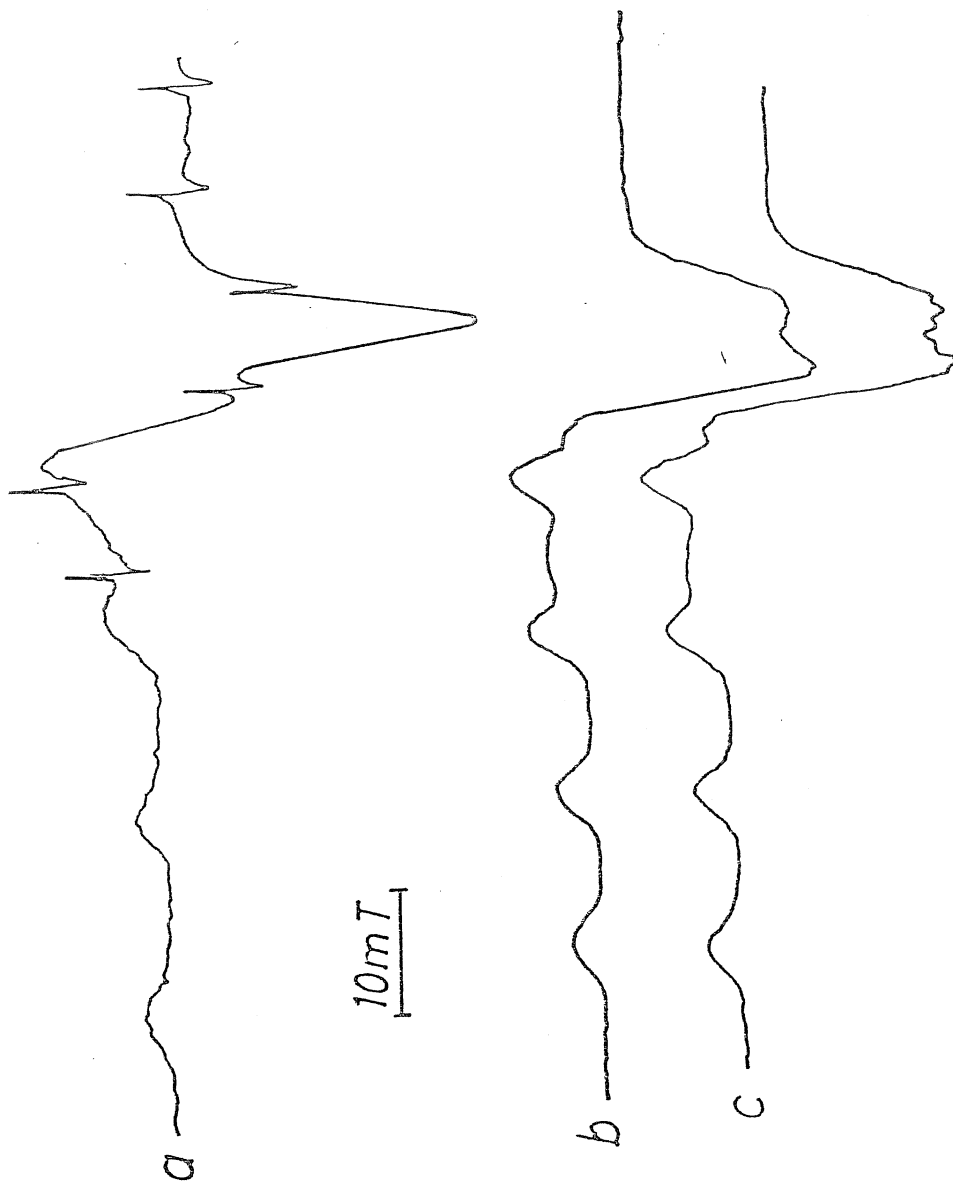


Fig. 2.

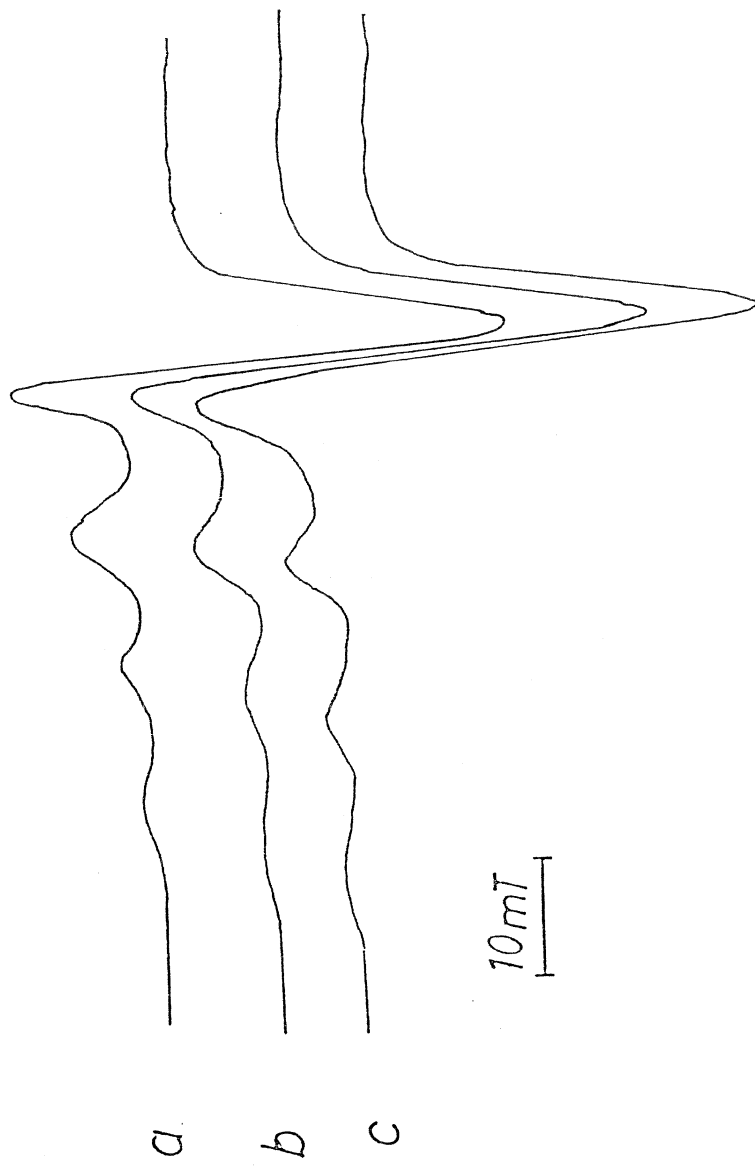
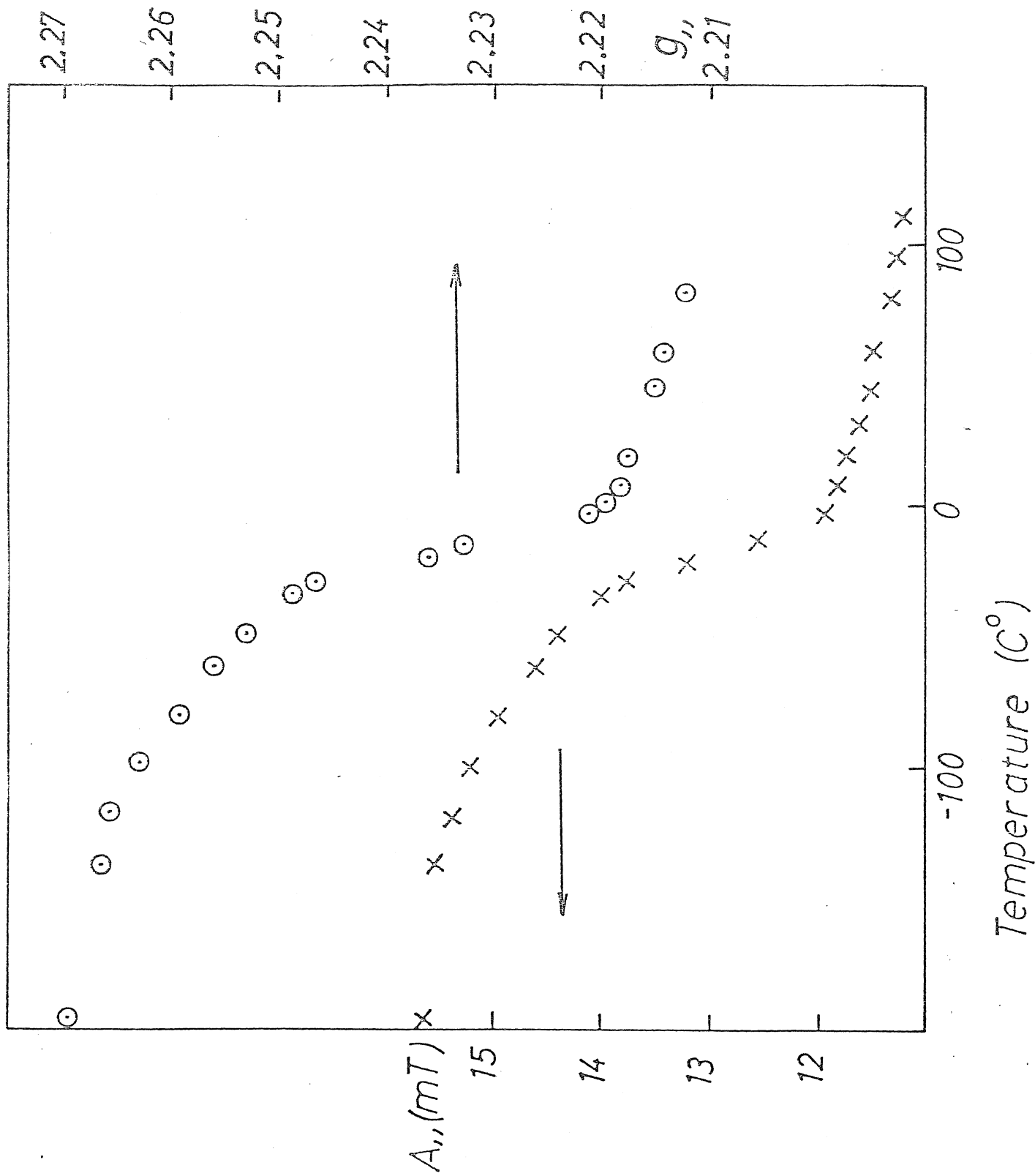


Fig. 3



Reprinted from *Macromolecules*, 1985, 18, 918.  
Copyright © 1985 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner

## Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Orientation Produced by Mechanical Processing in the Fillers of Polymer Composites

Antal Rockenbauer,\* László Jókay, Béla Pukánszky, and Ferenc Tüdös

*Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences,  
H-1525 Budapest, Hungary. Received June 18, 1984*

**ABSTRACT:** Electron paramagnetic resonance spectroscopy has been applied in order to study the orientation effects of mechanical deformation of the calcium carbonate fillers of polymer composites. The anisotropic signals of  $Mn^{2+}$  ions substituting  $Ca^{2+}$  ions and electron defect centers in calcium carbonate served as spin probes in these studies. The morphology of the calcium carbonate crystallites was found to play a dominant role in the effectivity of ordering. Because of the mechanical deformations, the *c* crystallographic axis of calcite is preferentially perpendicular to the plane of compression molding and the direction of stretching in a variety of polymer composites of low-density polyethylene, polypropylene, impact-resistant polystyrene, and plasticized poly(vinyl chloride) containing different additives.

### Introduction

The electron paramagnetic resonance (EPR) method has been recently applied to the study of the orientation in the amorphous regions of polymers.<sup>1-3</sup> In this work paramagnetic molecules were introduced into the amorphous region of elongated polymer films and the order parameter of the partially oriented molecules was derived from the angular dependence of the EPR spectra.

We have also developed an EPR method in order to investigate the mechanically produced orientation of the fillers in polyethylene composites.<sup>4</sup> In this case the  $Mn^{2+}$  impurity centers and the trapped electrons in the filler served as natural "spin probes". The advantage of our method is that beside the experimental simplicity (no irradiation and sophisticated chemical treatment is required for introducing the probing additives and the samples can be investigated at room temperature) the investigated orientation effects characterize directly the interactions between the crystallites of the filler and the polymer chain,

which plays a dominant role in the modifications of mechanic properties of the polymer composites.

In this paper the orientational properties of some industrial fillers (Durcal 2 and Millicarb; milled  $CaCO_3$ )<sup>5</sup> were studied and methods are developed for the complex characterization of the orientation produced by the compression molding and stretching of different polymer composites. The degree of orientation is compared for polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), and plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) composites. The effect of an elastomer (EPDM) is also studied.

### Experimental Section

**Polymer Composites.** The following compounds were used: PE, 80 wt % low-density polyethylene (Typolen: FA 2210, TVK, Hungary) and 20 wt % filler (Durcal 2, milled  $CaCO_3$  with average particle diameter 3  $\mu m$ , produced by Omya); PP/1, 80 wt % polypropylene (ethylene-propylene copolymer with an ethylene content less than 5%, TVK, Hungary; Typolen K 501) and 20 wt % filler (Durcal 2); PP/2, 70 wt % polypropylene (K 501),

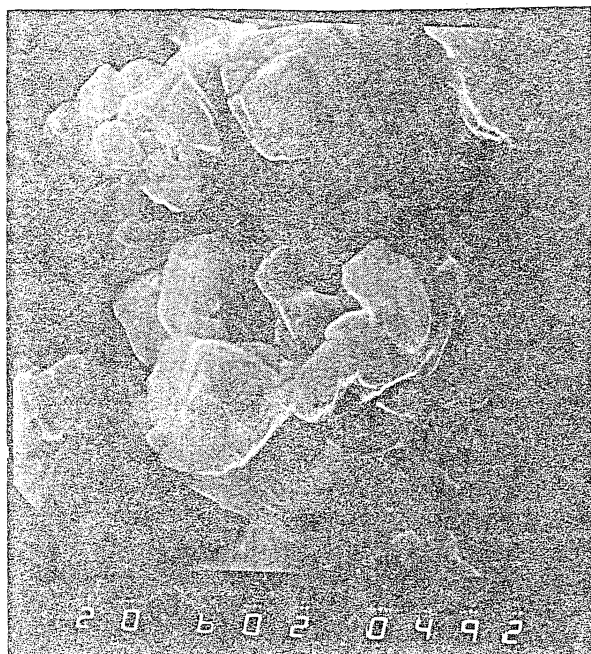


Figure 1. Electron-microscopic picture of Dural 2 powder. Magnification: 6000 times.



Figure 2. Electron-microscopic picture of Millicarb powder. Magnification: 6000 times.

20 wt % Durcal 2, and 10 wt % elastomer (Buna AP 447, Hüls, FRG); PP/3, 75 wt % polypropylene (K 501, 15 wt % Millicarb (milled  $\text{CaCO}_3$  with average particle diameter  $3 \mu\text{m}$ , Omya), and 10 wt % elastomer (Vestapren 2047, Hüls, FRG); PVC, 60 wt % suspension poly(vinyl chloride) (Ongrovil S 5167, BVK, Hungary), 20 wt % filler (Durcal 2), and 20 wt % plasticizer (Eviplast 80: diisooctyl phthalate, EVM, Hungary); PS, 80 wt % impact-resistant polystyrene (Krasten 336, Czechoslovakia) and 20 wt % Durcal 2.

The above composites also contain stabilizers, required for the processing. The morphology of Durcal 2 and Millicarb is shown on Figures 1 and 2. The electron-microscopic pictures are made by Jeol type JSM-35 scanning equipment with an amplification of 6000.

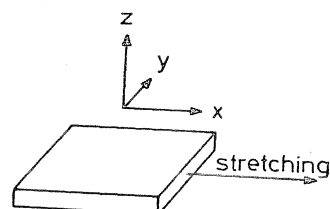


Figure 3. Orientation of the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  axes with respect to the stretched polymer plate.

**Methods.** The ingredients of the composites were mixed in a Rheomix 600 mixing chamber of a Haake Rheocord EU 10V plastograph at  $50 \text{ min}^{-1}$  speed for 10 min. The mixing temperature was  $140^\circ\text{C}$  for the PE,  $170^\circ\text{C}$  for the PS, and  $185^\circ\text{C}$  for the PVC and PP composites. The blends were compression molded to 1 mm thick plates with 25-MPa pressure for 1 min. The temperature of the compression molding was  $140^\circ\text{C}$  for PE,  $170^\circ\text{C}$  for PVC, and  $190^\circ\text{C}$  for PS and PP. From the plates tensile specimens were cut and stretched at  $100 \text{ mm/min}$  deformation rate. Rectangular plates were cut from the compressed and stretched samples. The plates were stacked and mounted on a goniometer, in which the rotation axis was perpendicular to the direction of magnetic field. The plates were mounted at three different positions: for experiment A, the rotation axis was parallel to the stretching direction (axis  $x$ ); for experiment B, the rotation axis was perpendicular to the stretching direction and parallel to the plane of compression (axis  $y$ ); for experiment C, the rotation axis was parallel to the normal of the plate (axis  $z$ ). The orientation of the  $x$ ,  $y$ , and  $z$  axes fixed to the compressed and stretched plate is shown in Figure 3. The EPR spectra were recorded by a Jeol type JES-FE-3X spectrometer in X band with 100-kHz field modulation at room temperature.

**EPR Spectra of Fillers.** The EPR spectra of both fillers (Durcal 2 and Millicarb) reveal the presence of some transition-metal impurities and defect centers. A characteristic anisotropic signal of  $\text{Fe}^{3+}$  can be seen at  $g = 4.3$  and the nearly equidistant six-line pattern of  $\text{Mn}^{2+}$  ions at  $g = 2.00$  can also be recognized. The defect centers yield a complex pattern in the region  $g = 2.00\text{--}2.01$ . In order to study the orientation of crystallites in the composites any of the paramagnetic centers can be applied as a spin probe if the respective signal reveals substantial anisotropy. The major requirement is that the signal bands, corresponding to the principal directions, should be well separated. Then the amplitude of the respective signal feature is proportional to the number of molecules (or crystallites) in which the respective principal direction (e.g., magnetic symmetry axis) is aligned with the magnetic field. Such resolved bands can be recognized both in the spectrum of  $\text{Mn}^{2+}$  ion and in the defect centers.

On the basis of magnetic parameters obtained from the spectra of Durcal 2 and Millicarb the  $\text{Mn}^{2+}$  centers can be assigned to  $\text{Mn}^{2+}$  ions substituting the  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the calcite crystal lattice. The single-crystal studies of calcite<sup>6</sup> reveal an axial magnetic symmetry with a very small  $g$  and hyperfine anisotropy; thus, the spectral anisotropy of a randomly or partially ordered powder of calcite crystallites can be well described by the  $D$  axial zero-field parameter.<sup>7</sup> At this approximation the resonance field of the six major allowed transitions ( $\Delta M_S = 1/2$  to  $-1/2$  and  $\Delta M_I = 0$ ) can be written as

$$H_{M_I}(\vartheta) = H_0 - AM_I - (A^2/2H_0)(I(I+1) - M_I^2) - 2(D^2/H_0)[(1 - AM_I/H_0) \sin^4 \vartheta - 2(1 - 9AM_I/H_0) \sin^2 2\vartheta] \quad (1)$$

where  $\vartheta$  is the angle between the magnetic field and the  $c$  crystallographic axis of calcite,  $H_0 = h\nu/g\beta = 333 \text{ mT}$  in our experiments, and  $I = 5/2$  for the  $^{55}\text{Mn}$  nucleus. The  $A$  hyperfine and  $D$  zero-field parameters are expressed in magnetic field units:  $A = 9.4 \text{ mT}$  and  $D = 8.0 \text{ mT}$ .

The angular dependence of the six  $M_I = 5/2, 3/2, \dots, -5/2$  transitions is described by the last term in eq 1. The resonance can be detected at the smallest field if  $\vartheta = 90^\circ$  (perpendicular band) and at the largest field if  $\vartheta = 45^\circ$  (nonprincipal band), while the  $\vartheta = 0^\circ$  parallel band can be detected at intermediate position. It can also be seen from eq 1 that the separation of zero-field bands depends on the value of  $M_I$ : for negative  $M_I$ , i.e., for the hyperfine

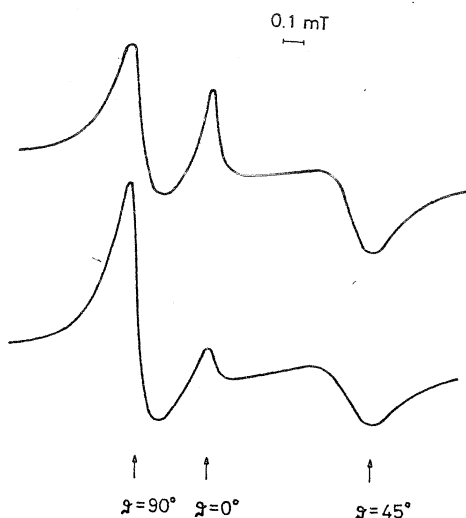


Figure 4. Fourth hyperfine line of  $Mn^{2+}$  in the compression-molded PE composite: the magnetic field is perpendicular (top) and parallel (bottom) to the plane of compression.

lines observed in the high-field part of the spectrum, the perpendicular, parallel, and nonprincipal bands are better separated than in the low-field part of the spectrum. For the purpose of orientation measurements we selected the fourth ( $M_I = -1/2$ ) hyperfine line, where the central band (i.e., the parallel band) is not too small and separated by 0.4 mT from the perpendicular and 0.8 mT from the nonprincipal band, respectively (Figure 4).

It is interesting to note that also the  $Mn^{2+}$  ions in calcite were applied by Blanchard and Chasteen<sup>8</sup> when they studied the ordering in the prismatic region of a seashell. In their case, however, where the degree of ordering was large the angular dependence manifested itself through the variation of line positions. In our case—similarly to the oriented amorphous polymers studied by Schuch<sup>1,2</sup> as well as Shimada and Williams<sup>3</sup>—the low degree of orientation results in variation of the amplitudes of spectral bands, only.

Both the Durcal 2 and Millicarb possess a complex spectrum of defect centers. As the orientation dependence of these lines is studied only for the Durcal 2, we omit here the analysis of the lines that can be detected only in Millicarb. In the spectra of Durcal 2 four lines can be seen at  $g_1 = 2.0053$ ,  $g_2 = 2.0034$ ,  $g_3 = 2.0021$ , and  $g_4 = 2.0002$ , respectively (Figure 5). The line width is rather narrow (ca. 0.02 mT) and no hyperfine splitting can be seen. As a probe signal we selected the lines with  $g_2 = 2.0034$  and  $g_3 = 2.0021$ , where the former has the characteristic shape of a perpendicular band and the latter has that of a parallel band if the powder pattern is determined by an axially symmetric  $g$  tensor. These bands show angular dependence analogous to the perpendicular and parallel features of the  $Mn^{2+}$  centers: the line amplitude at  $g_2$  has a maximum and a minimum at the same orientation as the perpendicular feature of  $Mn^{2+}$ . The same holds for the line at  $g_3$  and the parallel feature of the  $Mn^{2+}$  spectrum. This observation suggests that the symmetry axis of the defect center yielding the lines at  $g_2$  and  $g_3$  aligns also with the  $c$  crystallographic axis of calcite.

Though the origin of defect centers in Durcal 2 is probably connected with the presence of impurities, we can tentatively assign them to the irradiation-produced defect centers in calcite single crystals of low impurity level. The spectra observed in calcite crystals<sup>9-11</sup> were assigned to different molecular ions as  $CO_2^-$ ,  $CO_3^-$ , and  $CO_3^{3-}$ , but among them only  $CO_2^-$  is stable at room temperature. As concerning the position of bands, however, only the  $g$  values of  $CO_3^{3-}$  ( $g_1 = 2.0031$  and  $g_1 = 2.0013$ ) are in close agreement with  $g_2$  and  $g_3$ ; therefore, we assume that the center under study in Durcal 2 is a  $CO_3^{3-}$  molecular ion stabilized by some impurities (e.g.,  $Fe^{3+}$ ). For this radical the symmetry axis was found to be normal to the plane of  $CO_3$ , i.e., parallel to the  $c$  crystallographic axis.<sup>10</sup> It is in accordance with our finding that the parallel and perpendicular bands of the  $Mn^{2+}$  ions and the defect centers manifest analogous angular variation.

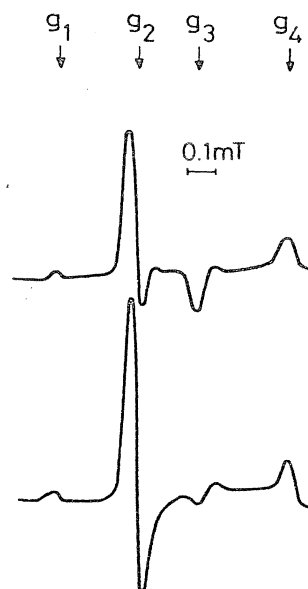


Figure 5. Signal of defect centers in the compression-molded PE composite: the magnetic field is perpendicular (top) and parallel (bottom) to the plane of compression.

## Results and Discussion

As has been pointed out in the previous analysis, the amplitudes of the perpendicular and parallel features of  $Mn^{2+}$  ions and defect centers are measures of the number of crystallites in which the  $c$  axis, i.e., the magnetic symmetry axis, is perpendicular or parallel to the magnetic field. In all of the investigated polymer composites containing Durcal 2 these spectral features show similar angular dependence for the Mn and the defect signal. In the compression-molding experiments if the magnetic field is aligned normal to the plane of compression the amplitude of the parallel band has a maximum and that of the perpendicular band a minimum. On the other hand, when the field is oriented parallel with the plane, the perpendicular band has a maximum and the parallel band a minimum amplitude. In the stretching experiment, if the field is kept normal to the plane of compression in the course of sample rotation (experiment C), the parallel band has a maximum when the field is perpendicular to the stretching direction (i.e.,  $H$  is aligned with the axis  $y$ ) and a minimum when it is parallel with the stretching (i.e.,  $H$  is aligned with the axis  $x$ ). The perpendicular band presents an opposite angular dependence. Consequently the crystallites of Durcal 2 are oriented by the mechanical deformations in such a way that the  $c$  axis of the crystallites always tends to be perpendicular to the direction of deformation (i.e., the plane of compression and the direction of stretching, respectively).

If the polymer composite contains Millicarb as a filler, a much weaker orientation due to the compression molding and stretching can be observed. The trends, however, show similar angular dependence for the parallel and perpendicular features of the  $Mn^{2+}$ . The smaller degree of orientation of Millicarb crystallites can be related to the morphology of the fillers. In Figures 1 and 2 the electron microscopic picture of Durcal 2 powder shows some plane portions on the surface of crystallites, while the Millicarb crystallites are more amorphous morphologically.

Some conclusions can also be drawn about the orientation of the magnetic symmetry axis  $c$  with respect to the planes of the crystallites. If the filler is oriented by the polymer under stress, these planes should be aligned with



Table I  
 $r_k$  Values for  $Mn^{2+}$  Centers in  $CaCO_3$

degree of stretching, %	axis of rotation	$r_x$	$r_y$	$r_z$
PP/1				
0	xy	0.725	0.725	
23	z	0.420	0.719	
92	z	0.179	1.025	
155	z	0.185	1.124	
187	z	0.205	0.943	
187	x		1.014	2.87
187	y	0.250		2.81
PP/2				
0	xy	0.722	0.722	
21	z	0.461	0.752	
58	z	0.362	0.813	
98	z	0.356	0.870	
138	z	0.234	0.847	
183	z	0.235	1.044	
224	z	0.240	1.00	
224	x		1.01	2.56
224	y	0.238		2.59
PP/3				
200	y	0.521		0.962
PE				
0	xy	0.562	0.562	4.24
18	x		0.481	2.89
18	y	0.552		2.81
18	z	0.565	0.578	
123	z	0.118	0.926	
205	y	0.115		3.91
205	z	0.108	1.235	
278	y	0.087		3.91
278	z	0.084	1.114	
336	x		1.018	3.94
336	y	0.083		3.94
336	z	0.093	1.07	
PVC				
0	xy	0.481	0.481	5.02
47	x		0.613	5.71
47	y	0.268		5.75
47	z	0.281	0.532	
PS				
0	xy	0.671	0.671	2.15

the direction of deformation; i.e., the normal of planes should be perpendicular to the direction of deformation. As we have found above, the  $c$  axis of crystallites is preferentially perpendicular to the direction of deformation; therefore, the  $c$  axis either is parallel with the normal of the characteristic plane of crystallites or at least should form a small angle with it. The smaller is the angle, the larger is the degree of orientation that can be obtained in the EPR experiments.

In order to compare the degrees of ordering in different polymer composites the variations in amplitude of the perpendicular and parallel features should be measured when the orientation of the sample is changed with respect to the direction of magnetic field. A source of error in direct amplitude measurements is the sensitivity variation of the spectrometer during the sample rotation, which is caused by the displacement of the sample in the microwave cavity. This error can be reduced by averaging for different sample positions with identical angle between the direction of magnetic field and deformation. This method was applied in our previous work.<sup>4</sup> In this paper  $I_{\parallel}/I_{\perp}$ , that is, the amplitude ratio of the parallel and perpendicular features, is investigated, which is independent of the sensitivity of the spectrometer. This ratio can directly characterize the degree of ordering if it is compared with  $(I_{\parallel}/I_{\perp})_u$  measured from the spectra of unoriented samples

Table II  
 $r_k$  Values for the Defect Centers in  $CaCO_3$

degree of stretching, %	axis of rotation	$r_x$	$r_y$	$r_z$
PP/1				
0	xy	0.855	0.855	2.87
23	z	0.619	1.01	
92	z	0.306	1.58	
155	z	0.353	1.70	
187	z	0.389	1.58	3.86
187	x		1.62	3.51
187	y	0.344		
PP/2				
0	xy	0.943	0.943	3.28
21	z	0.635	1.045	
58	z	0.578	1.24	
98	z	0.649	1.29	
138	z	0.379	1.50	
183	z	0.382	1.88	
224	z	0.323	1.62	
224	x		1.82	4.95
224	y	0.333		4.51
PE				
0	xy	0.641	0.641	4.51
18	x		0.625	3.60
18	y	0.662		3.29
18	z	0.633	0.714	
123	y	<0.25		4.93
123	z	<0.25	1.01	
205	y	<0.25		4.55
205	z	<0.25	1.52	
278	y	<0.25		4.65
278	z	<0.25	1.42	
336	x		1.17	5.32
336	y	<0.25		5.38
336	z	<0.25	1.43	
PVC				
0	xy	0.571	0.571	5.95
47	x		0.709	8.20
47	y	0.238		8.62
47	z	0.254	0.613	
PS				
0	xy	0.917	0.917	2.60

(Durcal 2 powder). We obtained  $(I_{\parallel}/I_{\perp})_u = 0.200$  and  $0.0667$  for the signal of  $Mn^{2+}$  and defect centers, respectively. The degree of ordering can be given by the parameters

$$r_k = (I_{\parallel}/I_{\perp})_k / (I_{\parallel}/I_{\perp})_u \quad (2)$$

where the  $k = x, y, z$  index refers to the direction of the magnetic field in the frame fixed to the sample plate (see Figure 3). If  $r_k$  is larger than 1, the number of crystallites in which the  $c$  axis is parallel with the field is enhanced compared to the sample of randomly oriented crystallites. If  $r_k$  is smaller than 1, the orientation distribution is reversed.

The values of  $r_k$  for different orientations of the composites are summarized in Tables I and II for the  $Mn^{2+}$  ions and for the defect centers. Analogous conclusions can be drawn from the two tables. The values of  $r_x$ ,  $r_y$ , and  $r_z$  are affected differently by the processings, namely

$$r_x < 1 \quad r_z > 1 \quad (3)$$

i.e., both the compression and the stretching reduce  $r_x$  and increase  $r_z$ ; on the other hand,  $r_y < 1$  if the sample is only compression molded, but when the film is stretched, too, the value of  $r_y$  is increased and can exceed 1; i.e., the compression decreases and the stretching increases  $r_y$ . These observations suggest that the  $c$  magnetic symmetry axis is preferentially perpendicular to the  $xy$  plane of the

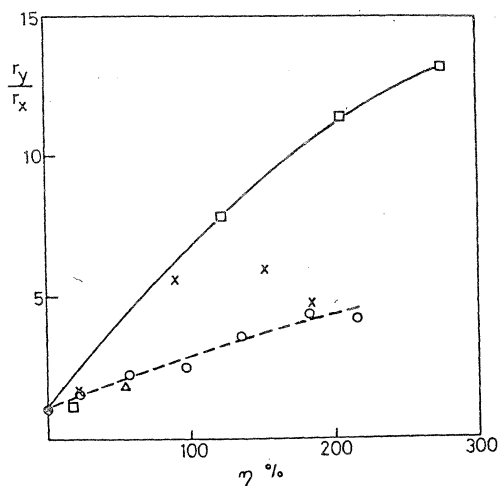


Figure 6. Ratio  $r_y/r_x$  for the  $Mn^{2+}$  centers vs. the degree of stretching in polymer composites: ( $\square$ ) PE, ( $\times$ ) PP/1, ( $\circ$ ) PP/2, ( $\Delta$ ) PVC.

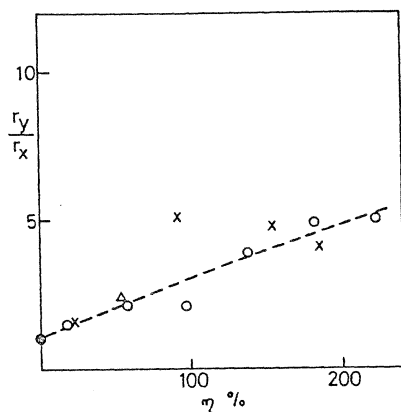


Figure 7. Ratio  $r_y/r_x$  for the defect centers vs. the degree of stretching in polymer composites: ( $\times$ ) PP/1, ( $\circ$ ) PP/2, ( $\Delta$ ) PVC.

compression and the  $x$  direction of the stretching. Previously we have arrived at the same conclusions when we analyzed the angular dependence of the characteristic features of spectra.

An inverse correlation is expected between the values  $r_z$  and  $r_x$ : the relative number of crystallites, where the magnetic symmetry axis is parallel with the field, is measured by  $r_z$  if the field is normal and by  $r_x$  if the field is parallel with the plane of compression molding. The data of Tables I and II are in conformity with this expectation, but for a few entries the large  $r_z$  value is not accompanied by small  $r_x$  value. It indicates the complex nature of orientation mechanism. By means of EPR spectroscopy the orientation distribution of magnetic symmetry axis is measured with respect to the direction of mechanical processing, but the mechanical processing can produce orientation indirectly by ordering some morphological feature of the crystallites. It means the parameters  $r_z$  and  $r_x$  depend on two convoluted distributions: (i) the orientation distribution of some morphological feature with respect to the direction of mechanical processing and (ii) the orientation distribution of magnetic axis with respect to the above morphological feature.

The degree of ordering can also be characterized by the ratios  $r_x$ ,  $r_y$ , and  $r_z$ ; e.g., the ratio  $r_y/r_x$  depends only on the orientation produced by the stretching and is independent of the orientation due to the compression molding. That

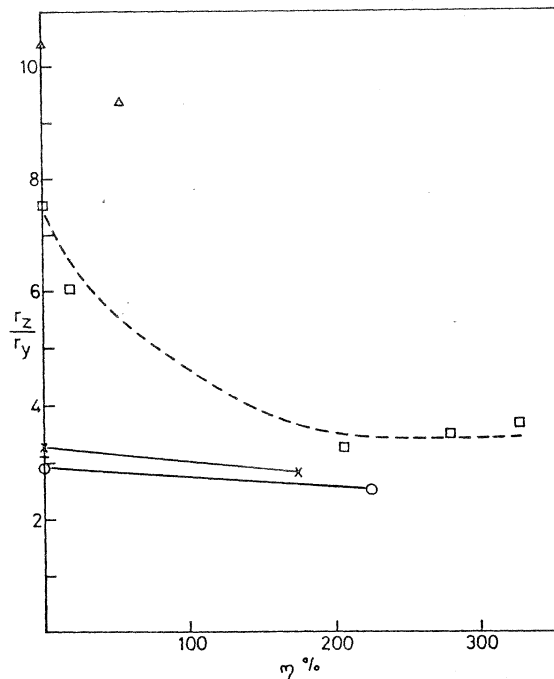


Figure 8. Ratio  $r_z/r_y$  for  $Mn^{2+}$  centers vs. the degree of stretching in polymer composites: ( $\circ$ ) PE, ( $\times$ ) PP/1, ( $\circ$ ) PP/2, ( $\Delta$ ) PVC, (+) PS.

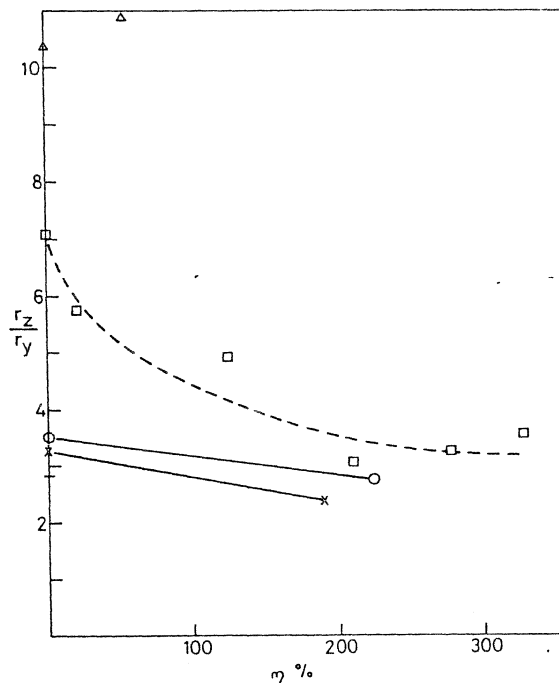


Figure 9. Ratio  $r_z/r_y$  for defect centers vs. the degree of stretching in polymer composites: ( $\square$ ) PE, ( $\times$ ) PP/1, ( $\circ$ ) PP/2, ( $\Delta$ ) PVC, (+) PS.

parameter can be obtained via a sample rotation around the  $z$  axis, i.e., when the field is set on the plane of compression. On the other hand, the ratio  $r_z/r_y$  that can be obtained via a sample rotation around the  $x$  direction of stretching being perpendicular to the field characterizes the ordering in the plane of the compression molding.

Figures 6 and 7 show the ratio  $r_y/r_x$  calculated from the spectra of the  $Mn^{2+}$  ions and the defect centers, respectively, as a function of the stretching degree. In the com-

posite of low-density polyethylene a large and steadily increasing degree of orientation is produced when the degree of stretching is increased. A smaller but still increasing degree of orientation can be observed in the plasticized PVC and elastomer-modified PP. In the composite of PP without elastomer the elongation was not uniform; thus, the degree or ordering cannot be given as a function of the stretching degree.

The  $r_z/r_y$  parameters for the  $Mn^{2+}$  ion and for the defect centers are plotted against the stretching degree in Figures 8 and 9. If the samples are compression molded without stretching, the degree of orientation varies in the order of  $PVC > PE > PP \approx PS$ . It can be seen—most clearly for the PE composites—that the orientation due to compression molding is partially deteriorated by the subsequent stretching, and a new type of orientation is built up perpendicular to the stretching direction, which yields to the increase of  $r_y/r_x$ .

By a few randomly selected examples we have demonstrated that EPR spectroscopy is a useful technique for studying the orientation of fillers for a wide variety of composites. The ordering of polymer composites in the course of mechanical deformations is, however, a rather complex process. It depends on the morphology of the filler and the polymer, the structure of the polymer chain, the temperature and other conditions of the processing and the presence of different additives such as elastomers, plasticizers, etc. Only a systematic study of these factors can elucidate the mechanism of ordering, which can make a valuable contribution to our understanding of the role

which the different additives play in the mechanical properties of polymer composites.

**Acknowledgment.** We are indebted to the R and D department of TVK, Hungary, for the preparation of electron-microscopic pictures of the Durcal 2 and Millicarb powders.

#### References and Notes

- (1) Schuch, H. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1979, 66, 87.
- (2) Schuch, H. "Preprints of the 26th IUPAC Symposium on Macromolecules, Mainz, 1979"; p 1201.
- (3) Shimada, S.; Williams, F. *Macromolecules* 1980, 13, 1721.
- (4) Rockenbauer, A.; Simon, P.; Pukánszky, B.; Azori, M.; Kelen, T.; Tüdös, F. "29th IUPAC Symposium on Macromolecules, Bucharest, 1983"; Abstracts Vol. IV, pp 211-4.
- (5) OMYA Kontakt, Plüss-Staufer AG. Oftringen, Switzerland, 128.
- (6) Hurd, F. K.; Sachs, M.; Hershberger, W. D. *Phys. Rev.* 1954, 93, 373.
- (7) de Wijn, H. W.; van Balderen, R. F. *J. Chem. Phys.* 1967, 46, 1381. There is some controversy in the literature about the exact form of higher order perturbation terms. We accepted for formulas of de Wijn and van Balderen, who critically reviewed the perturbation calculations. These authors also pointed out that among the third-order terms only the one which is proportional to  $AD^2/H_0^2$  can give significant contribution.
- (8) Blanchard, S. C.; Chasteen, N. D. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 1362.
- (9) Marshall, S. A.; Reinberg, A. R.; Servay, R. A.; Hodges, J. A. *Mol. Phys.* 1964, 8, 225.
- (10) Serway, R. A.; Marshall, S. A. *J. Chem. Phys.* 1967, 46, 1949.
- (11) Serway, R. A.; Marshall, S. A. *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 868.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE INVESTIGATION OF ORIENTATION PRODUCED BY MECHANICAL PROCESSING IN THE FILLERS OF POLYMER COMPOSITES  
II: COMPUTER ANALYSIS OF ORIENTED SPECTRA

Antal Rockenbauer

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, P.O. Box 17, H-1525, Hungary

Abstract

Electron paramagnetic resonance spectroscopy has been applied in order to study the orientation effects of mechanical deformation on the calcium carbonate fillers of polymer composites. The anisotropic signals of Mn(II) ions substituting Ca(II) ions and electron defect centers in calcium carbonate served as spin probes. The spectra of the electron defect centers and those of the Mn(II) centers have been interpreted by axially symmetric  $g$ , hyperfine and zero-field tensors. In latter case third order perturbation terms of the zero-field and hyperfine interactions have also been considered. The order parameter characterising the orientation distribution of crystallites was calculated by a computer program simulating the spectrum of differently oriented samples. For both centers the axial direction of magnetic interactions was found to be parallel to the  $c$  crystallographic axis of calcite and preferentially perpendicular to the plane of compression molding and the direction of stretching in a variety of polymer composites: low density polyethylene (PE), polypropylene (PP), impact resistant polystyrene (PS), and plasticized polyvinylchloride (PVC) containing different additives. The extent of orientation varies in the order of PVC, PE, PP and PS and is strongly dependent on the morphology of the crystallites.

1. Introduction

The mechanical processing of polymers results in more or less orientation of the polymer chain. The different spectroscopic methods suitable for studying orientational effects /1-4/ (polarized absorption and IR spectroscopy, electron paramagnetic spectroscopy) cannot offer direct information about the intact polymer chain. For this reason, the orientation can be studied either by the modification of polymer chain (e.g. free radical centers formed by means of irradiation), or by introducing guest molecules into the polymer, which can be oriented by the macromolecular chain. In composites containing fillers, the crystallites of filler can also be oriented by mechanical processing. If the shape of filler particles is strongly anisometric, that is the aspect factor, which characterises the ratio of maximum and minimum diameter of particles, is larger than 20, substantial ordering can be observed /5/.

This ordering can modify significantly the mechanical properties, which gives industrial importance to this phenomenon. The ordering of anisometric filler was studied mainly via its effect on viscosity and also by electron microscopy. In our previous paper /6/, we pointed out that finely milled calcite powder applied as filler can also be oriented by mechanical processing, even though the aspect factor should be rather small in this case. The ordering was observed through the orientation dependence of EPR spectra of electron defect centers and Mn(II) ions, which are present in the calcite crystals. The spectra of these centers are characteristic to magnetic interactions of axial symmetry: well resolved parallel and perpendicular bands could be distinguished. In this paper, the degree of ordering was given by the amplitude ratio of characteristic bands. The aim of present paper is to make our earlier results more quantitative by application of computer simulation technique. A method is to be developed for determining the order parameter characteristic to the orientation of filler in case of compression molding and stretching of the composites.

## 2. Experimental

The EPR spectra were recorded by a Jeol type JES-FE-3X spectrometer in X band with 100-kHz field modulation.

The investigated polymer composites were the following: 80 wt % low-density polyethylene and 20 wt % filler (PE); 70 wt % polypropylene, 20 wt % filler and 10 wt % elastomer (PP); 60 wt % suspension poly(vinylchloride), 20 wt% filler and 20 wt % plasticizer (PVC); 80 wt % impact-resistant polystyrene and 20 wt % filler (PS). The filler was milled  $\text{CaCO}_3$  powder, Durcal 2 or Millicarb. All other experimental details are given in our previous paper /6/. The computer program was written for a KFKI (Hungary) produced minicomputer EMU 11, which is compatible with PDP 11 and the computer was interfaced with a DT 1711 (Data Translator) AD-DA converter unit.

## 3. EPR spectra of partially oriented systems

Several computer programs have been developed independently by different authors in order to study orientation effects in EPR spectra. Konstantinov /7/ and Shimada /2/ investigated spectra that can be given by an axial and rhombic  $g$  tensor, respectively; Ohno /3/ dealt with the spectra of Cu(II) and VO(IV) centers, where axially symmetric  $g$  and hyperfine tensors were assumed. Dantas /8/ studied line shape variations of the incommensurate transitions. In all

cases uni-axial orientation was assumed, except Shimada /2/, who considered the effect of bi-axial orientation, too.

The simulation program, we are going to discuss in this paper, works under the same principles applied by Shimada /2/ and Ohno /3/. The major difference is that we should take into account the zero-field interaction for describing the spectra of Mn(II) ions. The spin Hamiltonian of axial symmetry consists of the following terms:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)], \quad (1)$$

where  $H_x$ ,  $H_y$  and  $H_z$  are the components of magnetic field,  $g_{\parallel}$  and  $g_{\perp}$  as well as  $A_{\parallel}$  and  $A_{\perp}$  denote the principal values of  $g$  and hyperfine tensors, respectively, and  $D$  is the axial zero-field parameter. In the case of defect centers, only the Zeeman term should be considered. Then the resonance field  $H_r$  can be given as

$$H_r(\vartheta) = h\nu/g(\vartheta)\beta, \quad (2)$$

where

$$g(\vartheta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta)^{1/2} \quad (3)$$

Here  $\vartheta$  denotes the angle between the outer magnetic field and the symmetry axis of magnetic interactions. For Mn(II) ions isotropic  $g$  and hyperfine tensors can be assumed. For the allowed  $M_s = 1/2$  to  $M_s = -1/2$  and  $\Delta M_I = 0$  transitions, the resonance field is /9/:

$$H_r(\vartheta) = H_0 - AM_I - (A^2/2H_0) [I(I+1) - M_I^2 + 8DM_I(2 - 3\sin^2 \vartheta)/H_0] - (D^2/H_0) [(1 - AM_I/H_0) \sin^4 \vartheta - 2(1 - 9AM_I/H_0) \sin^2 2\vartheta], \quad (4)$$

where perturbations up to third order are carried out. Here  $H_0 = h\nu/g\beta$ ,  $I = 5/2$  and  $S = 5/2$  for Mn(II) ions. The parameters  $A$  and  $D$  are expressed in magnetic field units.

The EPR spectra of partially oriented systems can be calculated by applying the  $P_z(\vartheta)$  orientational distribution function, which gives the number of particles where the magnetic symmetry axis (denoted by  $z''$ ) forms  $\vartheta$  angle with the  $z$  direction of magnetic field. Let us assume  $P_{z'}(\vartheta')$  uni-axial cylindrical distribution around the  $z'$  direction (axis of director), and denote with  $\vartheta'$  and  $\vartheta_0$  the angle of director with respect to the magnetic symmetry axis and

the magnetic field, respectively. Then  $P_z(\vartheta)$  can be expressed as:

$$P_z(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_{z'}(\vartheta'(\varphi)) d\varphi, \quad (5)$$

The relation between the above angles is the following:

$$\vartheta'(\varphi) = \cos^{-1}(\cos\varphi \cdot \sin\vartheta_0 \cdot \sin\vartheta + \cos\vartheta_0 \cdot \cos\vartheta). \quad (6)$$

In the case of bi-axial orientation an additional integration can be carried out with the product of two distribution functions /2/. This procedure is not discussed here, since the effect of two kinds of orientation can be investigated separately, if the samples are properly mounted /6/.

The two types of mechanical processing applied, namely, compression molding and stretching, yield orientation distribution of opposite sense. Compression molding can align e.g. flake-like particles in the plane of compression, i.e., when the normal of flakes and the compression plane tends to be parallel. On the other hand, stretching will align the normal of flakes perpendicular to the stretching direction. Consequently,  $P_{z'}(\vartheta')$  has its maximum at  $\vartheta' = 0^\circ$  and  $\vartheta' = \pi/2$  in the case of compression molding and stretching, respectively. For rode-like particles, opposite orientation is expected. The actual distribution function, however, can be rather complex, because it depends not only on the geometrical distribution of filler particles, but also on the relative orientation of the magnetic symmetry axis with respect to the dominant morphological feature of particles. This latter orientation should have its own distribution if the milled calcite contains particles of rather amorphous shape. Even though, as a first approximation, we assume a simple exponential distribution function as:

$$P_{z'}(\vartheta') = \exp(a \cdot \sin^2 \vartheta'), \quad (7)$$

where the  $\underline{a}$  parameter can be either negative or positive. For positive  $\underline{a}$  parameter, the preferential alignment is at  $\vartheta' = \pi/2$ , while for negative  $\underline{a}$  parameter at  $\vartheta' = 0$ . In other words, the order parameter of distribution,

$$f_{\vartheta'} = \langle 3\cos^2 \vartheta' - 1 \rangle / 2, \quad (8)$$

is positive if  $\underline{a}$  is negative, and negative if  $\underline{a}$  is positive.

The shape of EPR signal can be obtained by integration over the angle  $\vartheta$ :

$$S(H) = \int_0^{\pi} P_z(\vartheta) G(H_r(\vartheta) - H, \Delta H) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (9)$$

where the small angular dependence of transition probability is neglected, and the G line shape function is the first derivative of a Lorentzian or Gaussian function and  $\Delta H$  is the line width parameter.

When the spectra of defect centers were simulated by the above procedure, good fitting was achieved; but for the Mn(II) hyperfine lines, the agreement was poor. If the line width parameter was adjusted for the perpendicular band, the parallel band did not appear at all. This discrepancy is a consequence of the angular depend-

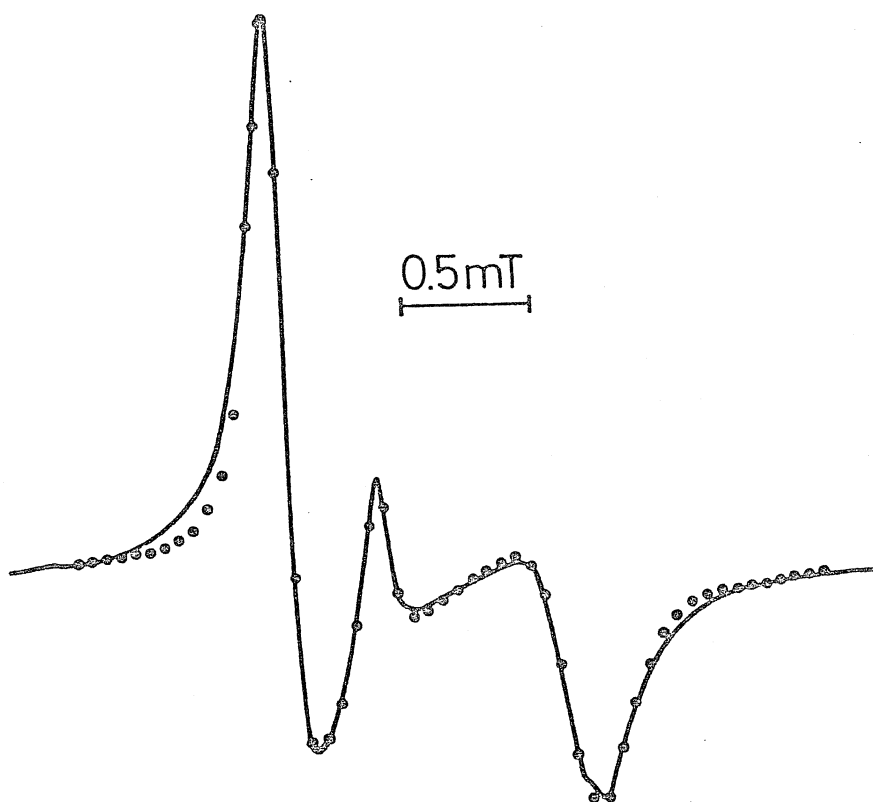


Fig. 1: The fourth Mn(II) hyperfine line of the EPR spectrum of Durcal 2 filler. Full line: experimental, dotted line: calculated with parameters:  $g = 2$ ,  $A = 9.40$  mT,  $D = 8.0$  mT,  $\Delta D = 0.8$  mT and  $\Delta H_0 = 0.04$  mT.



ence of line width, which reflects the distribution of D zero-field parameter from centers to centers in the filler /10/. We take into account this effect by the method of moments. As it can be seen from Eq. (4), the resonance field is a quadratic function of the D zero-field parameter:

$$H_r = H_0 + H_1 D + H_2 D^2. \quad (10)$$

If a Gaussian distribution is assumed for the D parameter, the second moment of  $H_r$  can be given as:

$$\overline{(H_r - \bar{H}_r)^2} = \Delta D^2 [H_1^2 + H_2^2 (4\bar{D}^2 + 3\Delta D^2)] \quad (11)$$

where

$$\Delta D^2 = \overline{(D - \bar{D})^2}.$$

Then the angular dependent line width can be given as

$$\Delta H^2 = \Delta H_0^2 + \overline{(H_r - \bar{H}_r)^2}, \quad (12)$$

where  $\Delta H_0$  stands for the intrinsic line width.

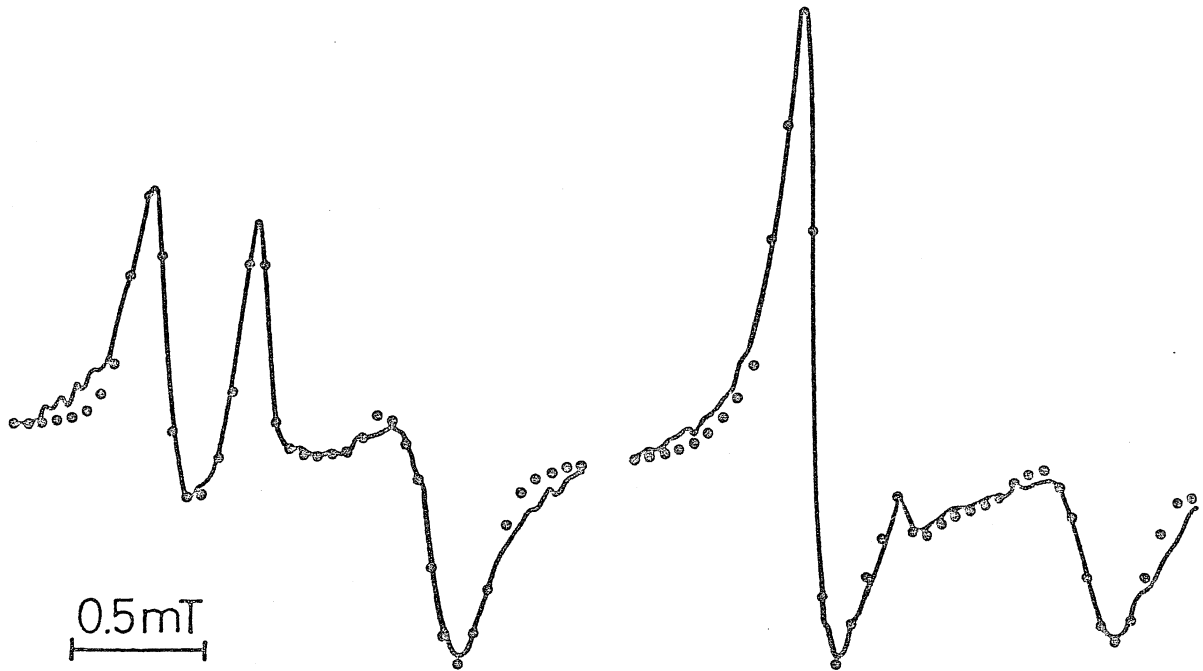


Fig. 2: The fourth Mn(II) hyperfine line of compression molded PVC composite. Left:  $\vartheta_0 = 0$ , right:  $\vartheta_0 = \pi/2$ ;  $f_{CM} = 0.025$ , full lines: experimental, dotted lines: calculated; parameters: see Fig.1.

Fig. 1. shows the experimental and simulated curves of the fourth Mn(II) hyperfine line. It can be seen that the line position and the line shape of different bands (perpendicular, parallel and  $45^\circ$  bands in order) are well reconstructed, only at the wings can be seen a slight deviation, which is, presumably, a consequence of non-Gaussian character of the distribution of zero-field parameter.

The effect of partial orientation is demonstrated in Fig.2. The amplitude of the parallel band is reduced when the field was aligned in the plane of compression.

In order to reinterpret our data obtained from the ratios of the parallel and perpendicular bands /6/, a series of simulations was carried out as a function of order parameter. The amplitude ratio of characteristic bands in the simulated spectra are shown in Fig. 3 for the cases, when the director of orientation is parallel and perpendicular to the magnetic field, respectively.

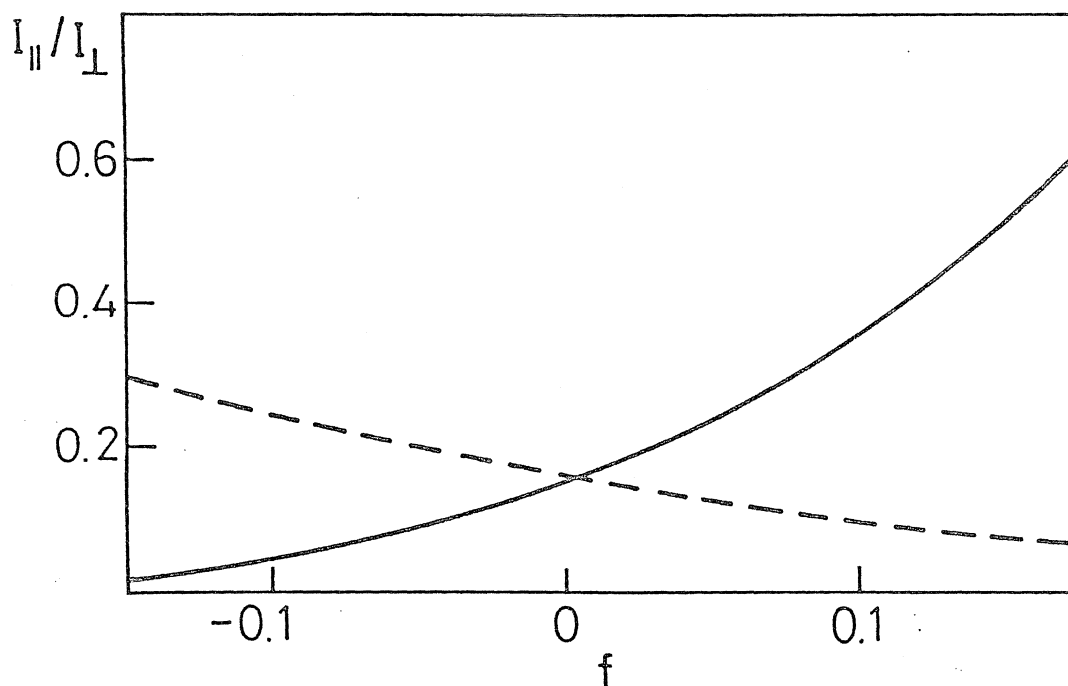


Fig. 3: The amplitude ratio of parallel and perpendicular bands of the fourth Mn(II) hyperfine line as a function of order parameter, full line:  $\vartheta_0 = 0$ ; staggered line:  $\vartheta_0 = \pi/2$

#### 4. Results and discussion

In the case of uni-axial orientation, i.e., when the composite blends were processed by compression molding, the order parameter  $f_{CM}$  was determined from the spectra taken with magnetic field in the plane and normal to the plane of compression. The stretching of compression molded blends resulted in bi-axial orientation.

Then the spectra were taken at three orthogonal magnetic field directions, and the relative amplitudes of characteristic bands were analysed with the help of computer simulations. The order parameters for compression molding ( $f_{CM}$ ) and stretching ( $f_{Str}$ ) were determined separately for the blends elongated by different extent. The data for different PE, PP, PVC and PS composites are shown in Fig.4. All data refer to Durcal 2 filler and the analysis of the fourth Mn(II) hyperfine line. The signal of defect centers is also analysed, which yields to analogous, but less accurate results, than the investigation of Mn(II) lines.

The most characteristic feature of the ordering experiments is that the order parameter of compression molding is always positive, while that of the stretching is negative. In the electron microscopic picture, some planes can be seen on the surface of filler particles /6/, therefore, we can assume the particles are oriented like flakes and not as rods. It means the compression tends to orient the flakes in its plane, while the stretching preferentially orient the flakes into a position parallel with the director. In other words, the normal of flakes is parallel with the director in the case of compression, while it is perpendicular in the case of stretching. In our experiments, naturally, not the ordering of any morphological feature was determined, but the orientational distribution of the magnetic symmetry axis. As this order parameter was positive and negative for compression molding and stretching, respectively, we can conclude that the magnetic symmetry axis is parallel, or, at least, forms a small angle with the normal of the plane of particles. The single crystal studies of calcite demonstrated /11-15/ that the magnetic symmetry axis is parallel with the  $\underline{c}$  crystallographic axis both for the defect centers and for the Mn(II) impurity centers. Consequently, the  $\underline{c}$  crystallographic axis of calcite crystallites is oriented preferentially normal to the plane of compression and perpendicular to the direction of stretching.

From the variation of  $f_{CM}$  and  $f_{Str}$  versus the degree of elongation, similar conclusions can be drawn as we arrived at previously, when the amplitude ratio of characteristic bands was analysed. The compression molding can build up orientation of the fillers in different polymer composites in the order of PVC, PE, PP and PS. Owing to the stretching, a new orientation appears in its direction, but simultaneously the orientation of compression is slightly deteriorated. In the case of Millicarb filler, one PP composite was

Then the spectra were taken at three orthogonal magnetic field directions, and the relative amplitudes of characteristic bands were analysed with the help of computer simulations. The order parameters for compression molding ( $f_{CM}$ ) and stretching ( $f_{Str}$ ) were determined separately for the blends elongated by different extent. The data for different PE, PP, PVC and PS composites are shown in Fig.4. All data refer to Durcal 2 filler and the analysis of the fourth Mn(II) hyperfine line. The signal of defect centers is also analysed, which yields to analogous, but less accurate results, than the investigation of Mn(II) lines.

The most characteristic feature of the ordering experiments is that the order parameter of compression molding is always positive, while that of the stretching is negative. In the electron microscopic picture, some planes can be seen on the surface of filler particles /6/, therefore, we can assume the particles are oriented like flakes and not as rods. It means the compression tends to orient the flakes in its plane, while the stretching preferentially orient the flakes into a position parallel with the director. In other words, the normal of flakes is parallel with the director in the case of compression, while it is perpendicular in the case of stretching. In our experiments, naturally, not the ordering of any morphological feature was determined, but the orientational distribution of the magnetic symmetry axis. As this order parameter was positive and negative for compression molding and stretching, respectively, we can conclude that the magnetic symmetry axis is parallel, or, at least, forms a small angle with the normal of the plane of particles. The single crystal studies of calcite demonstrated /11-15/ that the magnetic symmetry axis is parallel with the  $\underline{c}$  crystallographic axis both for the defect centers and for the Mn(II) impurity centers. Consequently, the  $\underline{c}$  crystallographic axis of calcite crystallites is oriented preferentially normal to the plane of compression and perpendicular to the direction of stretching.

From the variation of  $f_{CM}$  and  $f_{Str}$  versus the degree of elongation, similar conclusions can be drawn as we arrived at previously, when the amplitude ratio of characteristic bands was analysed. The compression molding can build up orientation of the fillers in different polymer composites in the order of PVC, PE, PP and PS. Owing to the stretching, a new orientation appears in its direction, but simultaneously the orientation of compression is slightly deteriorated. In the case of Millicarb filler, one PP composite was

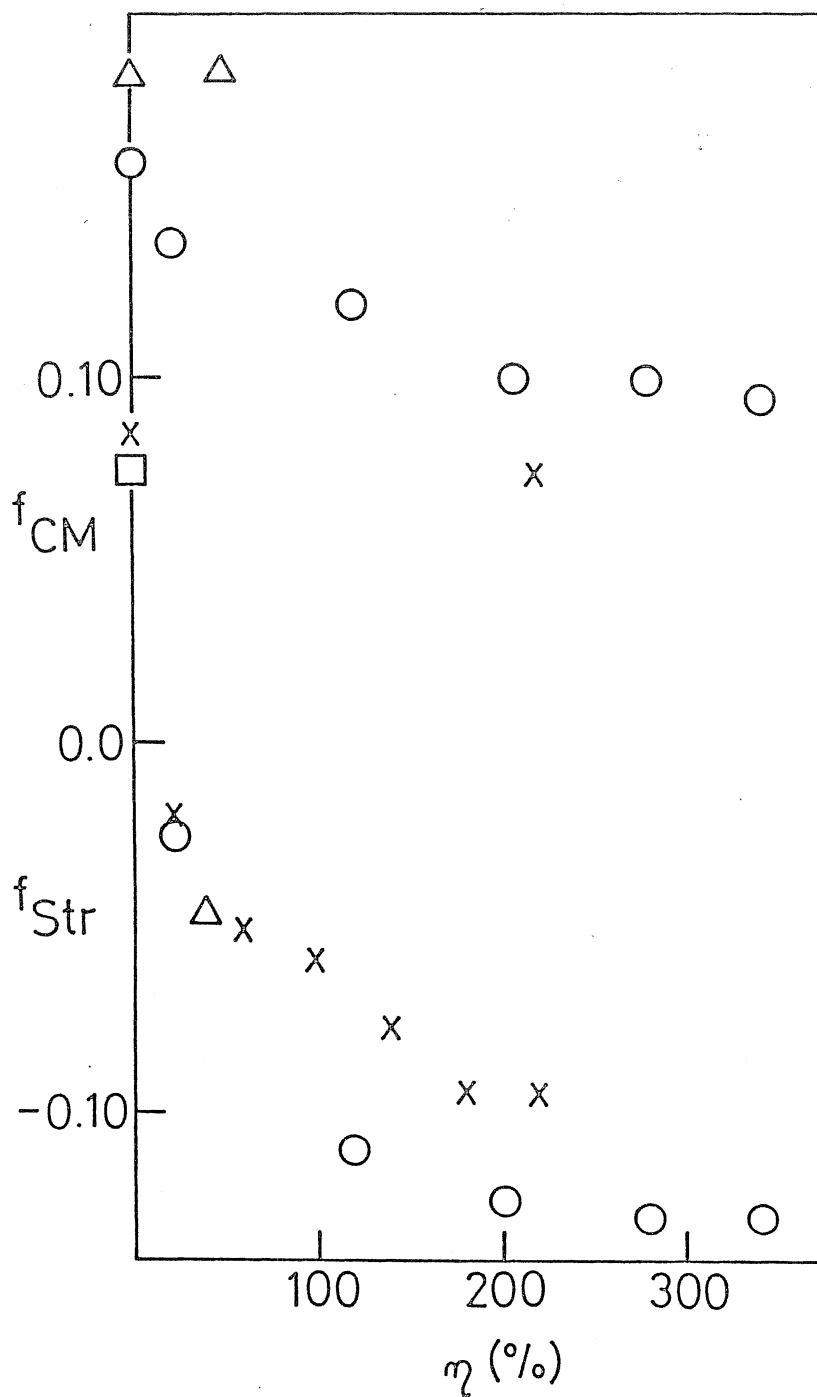


Fig. 4: The order parameters for compression molding ( $f_{CM}$ ) and stretching ( $f_{Str}$ ) as a function of relative elongation of composite blends,  $\Delta$ : PVC, O: PE, X: PP and  $\square$ : PS

investigated. The order parameter was found 0.045 in this case, which is significantly smaller than the order parameter obtained in composites containing Durcal 2. The lesser ability of orientation of Millicarb filler can be explained by its more amorphous morphology.

References

- /1/ S.Shimada and F.Williams, *Macromolecules* 13, 1721 (1980)
- /2/ S.Shimada, Y.Hori and H.Kashiwabara, *Polymer J.* 16, 539 (1984)
- /3/ O.Ohno, K.Shimokoshi, Y.Kaizu and H.Kobayashi, *Mol.Phys.* 53, 369 (1984)
- /4/ A.Kivinen, M.Ovaska and M.Räsänen, *J.Mol.Struct.* 95, 141 (1982)
- /5/ L.A.Utracki, *Rubber Chem.Techn.* 57, 507 (1984)
- /6/ A.Rockenbauer, L. Jókay, B.Pukánszky and F.Tüdős, *Macromolecules* 18, 918 (1985)
- /7/ V.N.Konstantinov, I.V.Ovchinnikov and N.E.Domracheva, *Zh. Struk.Khim.* 25, 19 (1984)
- /8/ M.S.Dantas, A.S.Chaves, R.Gazzinelli, A.G.Oliveira, M.A.Pimenta and G.M.Ribeiro, *J.Phys.Soc.Japan* 53, 2395 (1984)
- /9/ R.A.Shepherd and W.R.M.Graham, *J.Chem.Phys.* 81, 6080 (1984)
- /10/ R.C.Barklie and K.O'Donnel, *J.Phys.Chem.* 10, 4127 (1977)
- /11/ F.K.Hurd, M.Sachs and W.D.Hershberger, *Phys.Rev.* 93, 373 (1954)
- /12/ H.W.de Wijn and R.F.van Balderen, *J.Chem.Phys.* 46, 1381 (1967)
- /13/ S.A.Marshall, A.R.Reinberg, R.A.Servay and J.A.Hodges, *Mol. Phys.* 8, 225 (1964)
- /14/ R.A.Servay and S.A.Marshall, *J.Chem.Phys.* 46, 1949 (1967)
- /15/ R.A.Servay and S.A.Marshall, *J.Chem.Phys.* 47, 868 (1967)

Electron Spin Resonance Detection of Oscillating Peroxy Radical Concentration in the Cumene-Anthraquinone System

A. Rockenbauer<sup>X</sup> and M. Győr

Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, P.O.Box 17, H-1525, Hungary

Summary

Kinetic Electron Spin Resonance spectroscopy has been applied in order to follow variation of peroxy radical concentration in the cumene-anthraquinone system in the presence of oxygen and during UV irradiation. Periodic variation of concentration was observed, which can be caused either by hydrodynamic convections, or by diffusion controlled photochemical oscillations. For the latter case a model was suggested, in which the anthraquinone regeneration controlled by the local oxygen concentration can serve as a feedback mechanism, and the oscillations can be maintained by concentration gradients between the irradiated and dark zones and by the different diffusional rates of oxygen and anthraquinone.

Introduction

Recently a few papers appeared that accounted for periodic or aperiodic instabilities in the light emission or absorption of one of the components in various photochemical systems [1-7]. It was originally claimed that the oscillating behaviour is a consequence of combined effects of the diffusion and photochemical processes. Though photochemical oscillations can exist in principle, as it was pointed out by Nitzan and Ross [8], most recent investigations clarified the actual reasons of reported oscillations: they were created by time-dependent hydrodynamic convections caused either by gas evolution [7] or temperature gradients in the sample [9,10].

In other words, none of the reported systems can be considered as a realisation of true photochemical oscillator. Common feature of the previous experiments was that both the stimulation of processes and the detection of variations were carried out by optical means. Since free radical reactions always take place in photochemical systems, the Electron Spin Resonance /ESR/ spectroscopy being a sensitive tool for detecting free radicals seems to be a promising method in the study of kinetic instabilities in photochemical systems. The ESR technique was also found useful in studying oscillations of  $Mn^{2+}$  ion concentration in the classical Belousov-Zhabotinskii reactions.

In this paper we report on our kinetic ESR investigations of peroxy radical concentration in the cumene-anthraquinone system in the presence of oxygen and in the course of UV irradiation. This work has led us to the discovery of periodically changing radical concentration. We raise the question whether a photochemical oscillation can occur in this case and offer a qualitative scheme, as a working hypothesis, in order to explain the observed periodicity in the kinetics.

#### Experimental Section

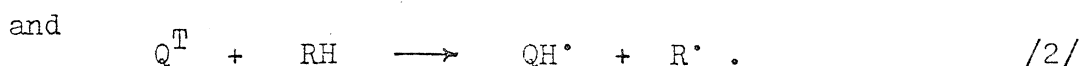
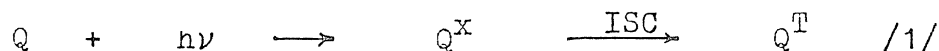
The UV irradiation was carried out by a high pressure mercury lamp in situ of the cavity of ESR spectrometer /JEOL-JES-FE-3X/ working in X band with 100 kHz field modulation. The temperature was varied in the range of  $-70^{\circ}C$  to  $-85^{\circ}C$ . Portions of cumene solvent containing  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  M anthraquinone were inserted in quartz sample tubes of 3 mm inner diameter upto the height of 4 cm. (Fig.1.) Both air-saturated solvents of ca. $10^{-4}$  M dissolved oxygen concentration and solvents with reduced oxygen content /ca.  $10^{-5}M$ / were investigated. Closed sample tubes were used to minimize external oxygen uptake in the course of irradiation. The irradi-



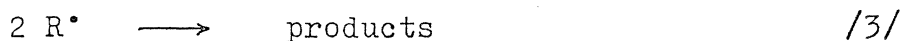
ation reached the sample tubes within a zone of 5-25 mm. At the 330 nm absorption band of anthraquinone<sup>[12]</sup>, where the cumene has no absorption, the depth of light penetration is no more than a few tenths of mm at the applied concentration range, that is an irradiated and a dark zone should be distinguished, where the volume of irradiated zone is much smaller.

### Results

In the photochemical system under study, two types of ESR signal can be detected at low temperature. One of the signals was observed only at low oxygen concentration and decayed within a few minutes at -80°C during irradiation. On the basis of  $g$  value /2.0037/ and the hyperfine pattern of four equivalent protons / $a_H=0.3$  mT/ this signal can be assigned to the QH• semi-anthraquinone radical<sup>[13]</sup>. QH• can be formed by hydrogen abstraction from cumene /RH/ by the triplet state anthraquinone /Q<sup>T</sup>/ <sup>[14]</sup> through reactions:



The alkyl radicals formed in reaction /2/ cannot be detected under the applied experimental conditions due to their fast termination processes:



Interestingly, in triisopropylbenzene at -50°C, where the very high viscosity effectively blocks translational diffusion, while the rotational diffusion is still fast, the signal of tertiary alkyl radicals can be detected at  $g=2.0027$  with hyperfine couplings of  $a_{6H}=1.632$  mT and  $a_{3H}=0.5$  mT.

If oxygen is also present, a singlet signal appears at  $g=2.015$  during UV irradiation in the cumene-anthraquinone system.

This signal can be assigned to  $RO_2^{\cdot}$  peroxy radicals<sup>[15]</sup> formed by the oxidation of alkyl radicals:



The peroxy radicals at  $-75^{\circ}C$  proved to be persistent enough for studying the kinetics of its formation and decay. In this kinetic ESR experiments, the magnetic field was fixed at a value<sup>[16]</sup>, where the  $g=2.015$  signal has a maximum and the amplitude was measured during UV irradiation.

Fig 2 } → The observed kinetics of peroxy radical formation and decay  
Fig 3 } depend critically on the flux of irradiation changed by the slit of irradiation window and the relative concentration of anthraquinone and oxygen. In case of high anthraquinone concentration, the fast build up is followed by a fast decay without oscillation /See Fig. 2/. There is a shoulder on the decay region, which is probably not caused by the concentration variation of peroxy radicals, but the line narrowing effect of smaller oxygen concentration. Namely, at higher oxygen concentration the peroxy signal is somewhat broader, which yields to a smaller amplitude. This effect can be partially compensated by using a modulation amplitude higher than the line width. In the course of irradiation, the observed decay rate of peroxy concentration was found to increase with the increase of anthraquinone concentration and with the decrease of temperature. Consequently, the decay of peroxy concentration is caused by the depletion of oxygen in the irradiated zone, which cannot be balanced by the diffusion from the dark zone. If the irradiation is switched off until the diffusion regenerates the oxygen concentration /See Fig. 2/, a signal overshoot can be seen when irradiation is resumed. There is a remarkable difference in the diffusion rate of oxygen and anthraquinone, however. It can be visually seen, that discoloration caused by the photo-product of anthraquinone<sup>[12]</sup>, is limited to the area where the incident light reached the solvent.

In the experiments, where the anthraquinone concentration is smaller or the slit of irradiation window is thinner, the build-up period of peroxy radicals is followed by a slow decay modulated with equidistant oscillations /See Figure 3/. Then oxygen regeneration by diffusion from the dark zone into the irradiated one can maintain a concentration, where the oxidation rate of alkyl radicals in reaction /4/ is fast with respect to the termination processes of reaction /3/. In this case the slow signal decay can be caused either by the consumption of the overall amount of oxygen in the sample or by the local depletion of anthraquinone in the irradiated zone.

### Discussion

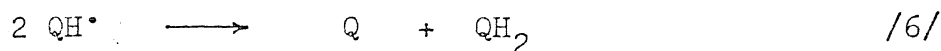
In the light of previous works, which gave ample evidence that all reported oscillational phenomena in the photochemical systems are related to hydrodynamic convections<sup>[7,9,10]</sup>, great care should be taken before any system is claimed to be a true photochemical oscillator. It was pointed out by previous authors<sup>[1-7]</sup> that the periodicity is poorly reproducible and quite often aperiodic variations in the emitted light intensity can be observed. The phenomena were also found highly sensitive to the stirring of the sample. In our experiments we obtained quite good reproducibility, though the amplitude of oscillation was different from experiments to experiment, the periodicity and the regularity of oscillation profile was stable. Also by hitting or turning away the sample tube we did not observe break down of oscillations. We studied the oscillatory behaviour in a rather narrow temperature range /between  $-75^{\circ}\text{C}$  and  $-85^{\circ}\text{C}$ / since the life time of the peroxy radical was long enough only at low temperatures<sup>[16]</sup>. The time of periodicity varied between 40 and 60 s, and was found to decrease slightly with increasing temperature and with reduction of the illuminated area. The

above mentioned characteristics seem to indicate a non-convective origin of oscillation in the anthraquinone-cumene system. The role of convection, however, cannot be excluded with certainty in our experiments, since in the heat isolated Dewar vessel of temperature control unit the incident light may cause a slight local warming up and the special geometry of sample tube and high solvent viscosity at low temperature might stabilize the convective oscillations.

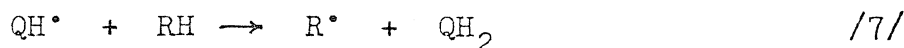
In the following we outline a qualitative model in order to show that, at least in principle, the photochemical processes and the diffusion due to concentration gradients within the sample can yield to oscillatory variation of peroxy concentration. Any mechanistic scheme describing oscillation should include a feedback mechanism. In our system this can be the anthraquinone regeneration in the presence of oxygen:



The regeneration is complete if the oxygen concentration is large [14]. If the oxygen concentration is less than a critical value, the concurrent reactions:



and

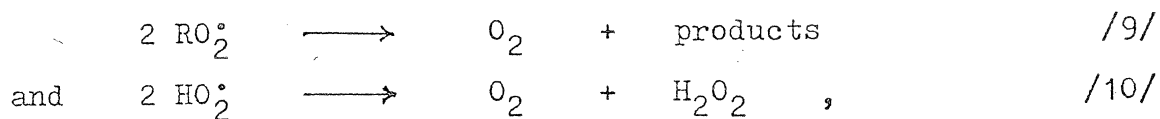


can prevent the complete anthraquinone regeneration, since the reaction of  $\text{QH}_2$  dihydroxy anthracene is also controlled by the oxygen concentration:



The different life-times and diffusion rates of radicals  $\text{R}^\bullet$ ,  $\text{RO}_2^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  and  $\text{QH}^\bullet$  are the source of concentration gradients between the irradiated and dark zones. In the experiments, where the rate of oxygen consumption and diffusion is comparable, the fast reactions /4/ and /5/ consuming oxygen take mainly place in the irradiated region of solvent and thus no alkyl and

semiquinone radicals can diffuse out of the irradiated zone. On the other hand, the self-termination processes of peroxy radicals [16,17,18] are rather slow:



which means a great portion of peroxy radicals can diffuse into the dark region of much larger volume and regenerate the oxygen there.

Since reactions /9/ and /10/ can restore only half of the oxygen consumed by reactions /4/ and /5/, the irradiation will continuously decrease the overall amount of oxygen in the sample, but the oxygen consumption is limited to the irradiated zone. In Figure 4 the local concentration of oxygen and anthraquinone is shown in the irradiated zone. Point A shows the time when the oxygen concentration decreases below the critical value in the irradiated zone. The concomitant conversion of anthraquinone into  $\text{QH}_2$  by reactions /4/, /5/ and /6/ will impair the efficiency of alkyl radical generation by reactions /1/ and /2/, and thus the rate of peroxy radical generation will also be reduced. While the anthraquinone concentration is decreasing in the irradiated zone, it is regenerated in the dark region, where  $\text{QH}_2$  can diffuse to and can produce Q by reaction /8/, since the oxygen concentration is large there. Due to the slow diffusion of anthraquinone, however, this process can only slightly contribute to the concentration gradient between the irradiated and dark zones. This stage of process, AB and A'B' in Figure 4, can be characterized as a period of increasing concentration gradients.

Fig. 4

→ This stage will be ended due to the following reasons:

i/ increasing concentration gradients accelerate diffusion,  
ii/ decreasing anthraquinone concentration in the irradiated zone reduces gradually the rate of oxygen consumption there and the rate of oxygen regeneration in the dark region. In a smaller extent, the same holds for the concentration variation of anthraquinone.

The reason, why this stage does not end in a stationary state, is that the balance between opposite diffusional processes is achieved sooner for the oxygen, than for the anthraquinone, hence their rate of diffusion is markedly different. It means when the oxygen concentration reaches its minimum /point B/, the anthraquinone concentration is decreasing further /B'C' interval/. This will result in a slower oxygen consumption in the irradiated zone than the diffusional transport due to the concentration gradient, i.e., the local oxygen concentration will temporarily increase /BC/. When the increasing oxygen concentration reaches the critical value /point C/, the anthraquinone regeneration by reaction /5/ becomes fast again and the second stage of oscillation, where the peroxy radical concentration is increasing, will be started /point C'/. This is the stage of oscillation, where the concentration gradients are decreasing. As the increase of anthraquinone concentration enhances the oxygen consumption its increase is stopped at the time D. The increase of anthraquinone concentration and oxygen consumption, however, still goes on, which yield to the decrease of oxygen concentration until it reaches the critical value again in point E. Then the first stage of oscillation, where the peroxy concentration is decreasing, is started again.

In the above model an irradiated and a dark zone was distinguished but their borderline is not fixed, since the transparency of solvents is affected by the change of anthraquinone concentration. This effect should also be considered in a more

quantitative approach.

### Conclusions

In this paper we demonstrated the oscillation of peroxy radical concentration in the anthraquinone-cumene system in the presence of oxygen, where the alkyl radicals have been generated photochemically. As far as we know, it is the first case when periodic variation of peroxy radical concentration was detected experimentally and also the first example of a photochemical system, where oscillation was discovered by ESR spectroscopy. The origin of the reported oscillation, however, is not yet clarified with certainty: it can either be a consequence of hydrodynamic convection or it can be a photochemically driven oscillation combined with diffusion which is controlled by concentration gradient varying periodically. As a working hypothesis a qualitative photochemical model was suggested, which can account for the observed oscillatory behaviour. Additional work is necessary in order to prove whether the oscillations we discovered can be considered as an example of true photochemical oscillator.

Acknowledgment: We want to express our gratitude to Dr. B. Turcsányi, Central Research Institute for Chemistry, Budapest and Dr. T. Vajda, Eötvös Loránd University, Budapest for their kind help in the discussion.

### References

- /1/ Nemzek, T.L.; Guillet, J.E. J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 1032-1034.
- /2/ Yamazaki, I; Fujita, M; Baba, H. Photochem. Photobiol. 1976, 23, 69-70.
- /3/ Bose, R.J.; Ross, J.; Wrighton, M.S. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 6119-6120.
- /4/ Bigelow, R.W. J. Phys. Chem. 1977, 81, 88-89.
- /5/ Tsuchiya, S.; Kanai, H.; Seno, M. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 7370-7371.
- /6/ Lipczynska-Kocnany, E.; Iwamura, H. Chem. Lett. 1982, 1825-1828.

- /7/ Laplante, J.P.; Pottier, R.H. J. Phys. Chem. 1982, 86, 4759-4766.
- /8/ Nitzan, A.; Ross, J. J. Chem. Phys. 1973, 59, 241-250.
- /9/ Epstein, I.R.; Morgan, M.; Steel, C.; Valdes-Agullera, O. J. Phys. Chem. 1983, 87, 3955-3958.
- /10/ Gimenez, M.; Micheau, J.C.; Lavabre, D.; Laplante, J.P. J. Phys. Chem. 1985, 89, 1-2.
- /11/ Frünbeis, H.; Röder, A. Angew. Chem. 1971, 83, 208-209.
- /12/ Tickle, K.; Wilkinson, F. Trans. Farad. Soc. 1965, 61, 1981-1990.
- /13/ Wong, S.K.; Sytnyk, W.; Wan, J.K.S. Can. J. Chem. 1972, 50, 3052-3057.
- /14/ Wilkinson, F. J. Phys. Chem. 1962, 66, 2569-2574.
- /15/ Dobbs, A.J. in Electron Spin Resonance, The Chemical Society, Burlington House, London, 1974, Vol. 2, p. 281-294.
- /16/ Howard, J.A.; Ingold, K.U. Can. J. Chem. 1967, 45, 785-792.
- /17/ Howard, J.A.; Ingold, K.U. Can. J. Chem. 1967, 45, 793-802.



Figure 1. The geometry of experimental apparatus a: irradiation slit, b: ESR cavity, c: Dewar, d: sample tube

Figure 2. Kinetic ESR spectra of the  $g=2.015$  peroxy free radical signal in air saturated cumene containing  $8 \times 10^{-3}$  M anthraquinone recorded at  $-83^{\circ}\text{C}$ . The arrows indicate the time of switch on and switch off of irradiation.

Figure 3. Kinetic ESR spectra of the  $g=2.015$  peroxy free radical signal in cumene containing ca.  $10^{-5}$  M dissolved oxygen and  $4 \times 10^{-3}$  M anthraquinone recorded at  $-75^{\circ}\text{C}$ . The arrow indicates the time when the irradiation was started.

Figure 4. Schematic representation of oscillating oxygen (full line) and anthraquinone (staggered line) concentration as a function of time in the irradiated zone of sample

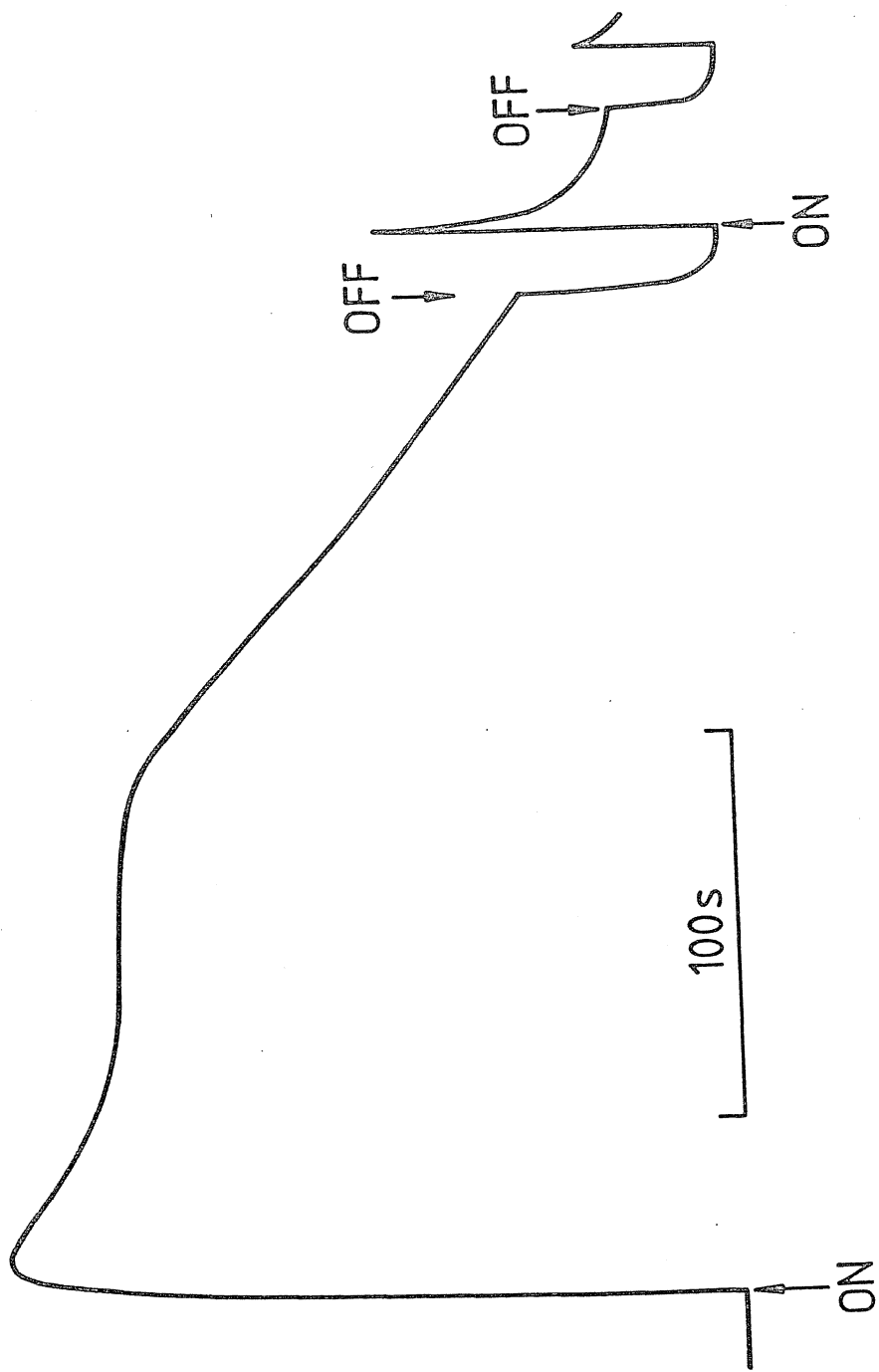


Fig. 2. (Rochebocce, Gijör)

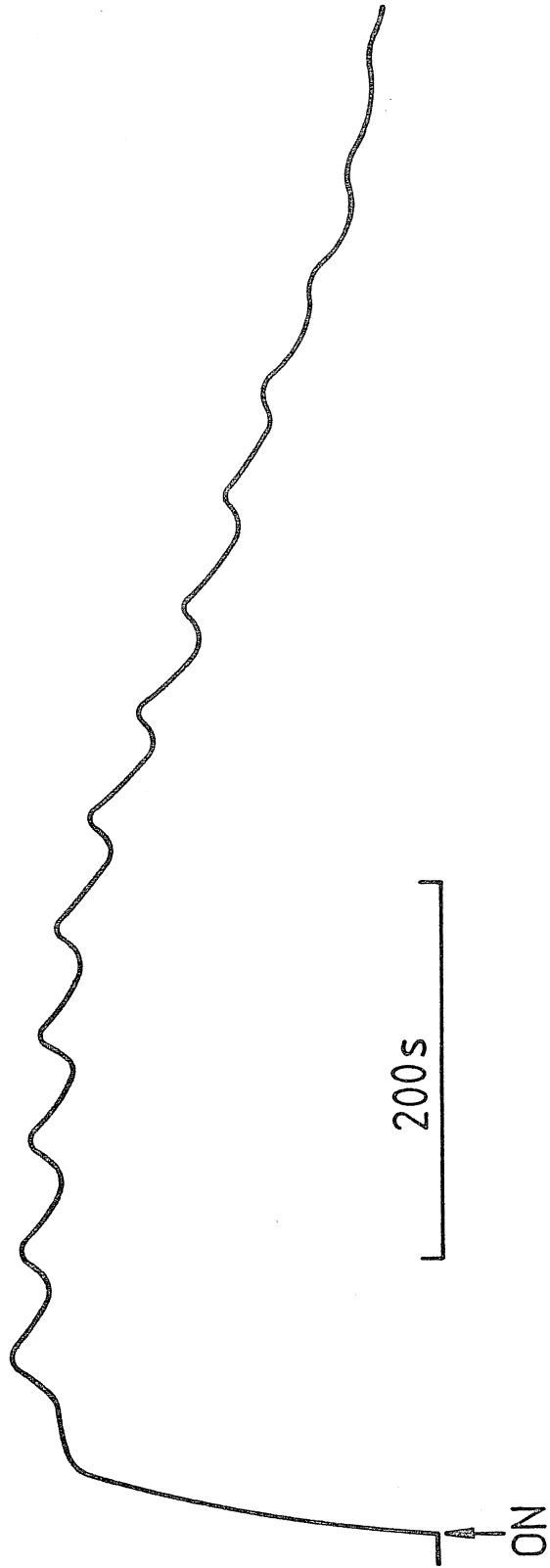


Fig. 3. (Rockenbauer, Győr)

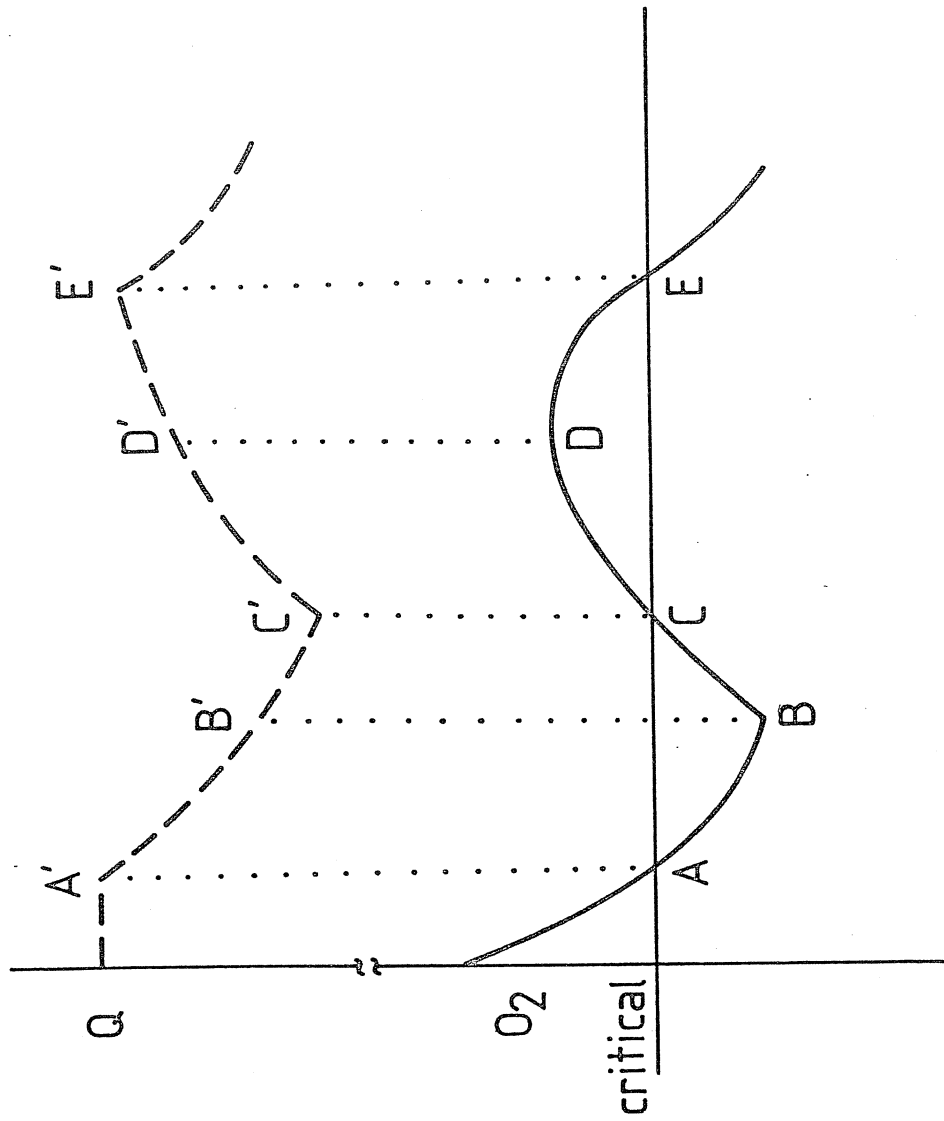


Fig. 4. (Rockefeller, 1950)