

ESR- und optische Untersuchungen am Triplett-Zustand von NaNO₂-Kristallen

W. DIETRICH, F. DRISSLER, D. SCHMID und H. C. WOLF

Physikalisches Institut, Teilinstitut 3, der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 28a, 284–289 [1973]; eingegangen am 2. Nov. 1972)

ESR and Optical Investigations on the Triplet State of NaNO₂ Crystals

The metastable triplet state T_1 of NO₂ in NaNO₂ single crystals was investigated at temperatures between 1,4 and 4,2°K by ESR-, by phosphorescence- and by level crossing-experiments

From these measurements we find the zerofield splitting parameters:

$$D/hc = (0,444 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1},$$

$$E/hc = -(0,045 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1},$$

$$g = 2,002 \pm 0,003,$$

where the z-axis is taken parallel to the line connecting the two O-atoms.

The optically detected magnetic resonance (ODMR) and the phosphorescence spectra in magnetic fields up to 50 kOe give evidence for optical spin polarisation.

The kinetic constants for the population, the radiative decay and the total decay of each zerofield component of T_1 could be estimated as follows: the zerofield level t_x is preferentially populated; the decay is radiative for t_y and nonradiative for t_x and t_z .

I. Einleitung

Alkali-Nitrite senden bei tiefen Temperaturen nach optischer Anregung mit UV-Licht eine blaue und gelbe Lumineszenz aus. Sie ist in der Existenz zweier Anregungssysteme verschiedener Multiplizität begründet. Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit ist die gelbe, sehr schwache Triplettmissionsstrahlung (Phosphoreszenz)¹, die HOCHSTRASSER und MARCHETTI² näher untersucht haben.

Wie bei organischen Molekülen, so ist auch beim Nitrition der Triplettzustand bereits im Nullfeld in drei Komponenten aufgespalten. Er lässt sich durch einen phänomenologischen Spin-Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_s = \mu_B \mathbf{H}_0 g \mathbf{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2)$$

beschreiben³.

HOCHSTRASSER und Mitarbeiter^{2,4} haben aus dem Zeeman-Effekt der Absorptionsspektren Werte für den Feinstruktur-Tensor des NO₂-Triplett-Zustandes gemessen. Sie haben ferner die Auswahlregeln für die strahlenden Übergänge zwischen dem Grundzustand und den 3 Zeeman-Komponenten des Triplettzustandes bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden aus ESR-Messungen genauere Werte für die Feinstruktur-Wechselwirkung gemessen. Der Zeeman-Effekt der Emission und level crossing-Experimente liefern Informationen über die kinetischen Konstanten des Triplett Zustandes: Die Übergangswahrscheinlichkeiten s_u für die Be-

völkerung und k_u für den Zerfall jeder einzelnen Nullfeld-Komponente. Der Zerfall setzt sich aus dem strahlenden (k_u^D) und dem strahlungslosen (k_u^{ISC}) Anteil zusammen⁵.

II. Experimentelles

1. Die Kristalle

Unterhalb 163 °C besitzt der NaNO₂-Kristall ein Gitter vom orthorhombisch-raumzentrierten Typ (Abb. 1)⁵⁻⁹. In der Einheitszelle befinden sich 2 translationsäquivalente Moleküle. Tabelle 1 enthält die wichtigsten kristallographischen Daten.

Tab. 1. Kristallographische Daten des NaNO₂ Einkristalls.

$a = 3,55 \text{ \AA}$	$\angle \text{ONO } 115^\circ \pm 3^\circ$
$b = 5,37 \text{ \AA}$	$d \text{ N-O } (1,23 \pm 0,04) \text{ \AA}$
$c = 5,57 \text{ \AA}$	2 Spaltebenen 110 Opt. Ahdseebene 001

Das Molekül liegt in der b-c Ebene (vgl. Abb. 2).

In der Mehrzahl der bisherigen Arbeiten über Nitrikristalle wurde einer in der Kristallphysik üblichen Konvention zufolge bei der Wahl der Molekülachsen die Achse größter Symmetrie, also die Winkelhalbierende des O-N-O Winkels als z-Achse bezeichnet. Als y-Achse wurde die O-O Verbindungsachse gewählt, so daß die x-Achse senkrecht auf der Molekülachse stand.

Da sich die vorliegende Arbeit in erster Linie mit der Feinstruktur des NO₂-Triplettzustandes T_1 befaßt, soll die in der zugehörigen Theorie übliche Achsenlegung auch für das NaNO₂-Molekül übernommen werden. Als z-Achse wird daher hier nicht die Achse größter Symmetrie, sondern die größte Spin-Spin-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

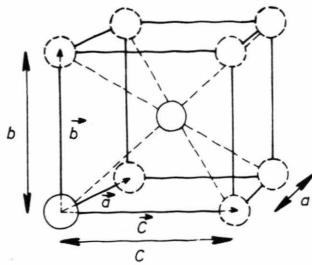


Abb. 1. Elementarzelle des NaNO_2 -Einkristalls. Jede Kugel symbolisiert ein Molekül; Kristallachsen a , b , c .

Wechselwirkung bezeichnet. Das führt also zu einer Vertauschung von z - und y -Achse gegenüber der herkömmlichen Bezeichnungsweise.

Im folgenden wird somit die aus Abb. 3 ersichtliche Achsenlegung verwendet:

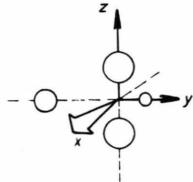


Abb. 3. Molekülachsen x , y , z ; das Molekül liegt in der Zeichenebene, die x -Achse steht senkrecht auf ihr.

Sowohl das Molekül als auch der Kristall gehören zur Raumgruppe C_{2v} .

Entsprechend den drei Normalkoordinaten existieren folgende Normalschwingungen des Nitritions: Die symmetrische Strettschwingung ν_1 , die asymmetrische Strettschwingung ν_3 und die Biegeschwingung ν_2 .

Zur Kristallzucht wurde als Ausgangsmaterial pulverbildiges NaNO_2 (p. a.) verwendet. Die Kristalle wurden mit bis zu 170 Durchgängen zonengereinigt und dann nach dem Bridgman-Verfahren aus der Schmelze gezogen.

2. Meßmethoden

a) Meßtemperatur und Anregung

Alle Messungen erfolgten im Bereich zwischen 1,4 und 4,2 °K. Der Kristall tauchte dazu in flüssiges Helium ein.

Die Phosphoreszenz wurde mit einer Quecksilberhochstdrucklampe HBO 200 (Osram) in Verbindung mit einem UG 11 Filter angeregt.

Der Kryostat für die Phosphoreszenzmessungen enthielt einen Magneten mit $|H_0| \leq 50$ kOe. Der Kristall konnte um eine Achse senkrecht zu H_0 gedreht werden.

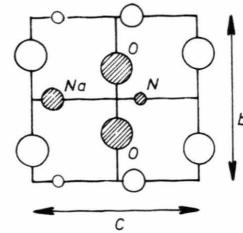


Abb. 2. Projektion einer (200)-Ebene (schraffiert) auf eine (100)-Ebene.

b) Phosphoreszenz (Abb. 4)

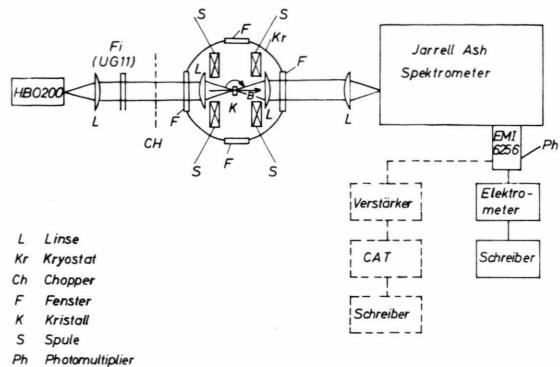


Abb. 4. Experimentelle Anordnung für die optischen Messungen.

Das Emissionslicht wurde von einem Jarrell-Ash Doppelmonochromator spektral zerlegt und mittels eines Photomultipliers, eines Verstärkers sowie eines Schreibers aufgezeichnet. Die in Abb. 4 durchbrochen gezeichneten Teile der Apparatur dienten zur Messung der individuellen Abklingdauern der Phosphoreszenz-Zeemankomponenten. Mittels eines schnellen Choppers (130–150 Hz) konnte das Anregungslight periodisch abgeschaltet und die Zerfallskurven über einen Verstärker und einen Mittelwerttrechner (CAT) auf dem Schreiber registriert werden.

c) Triplett-Absorption

Für Absorptionsmessungen diente als Lichtquelle eine Wolframlampe.

d) ESR-Messungen

Die Messungen wurden an einem Standard-ESR-Spektrometer (Varian V 4561) bei einer Frequenz von 33,28 GHz und Magnetfeldstärken bis zu 17 kOe durchgeführt. Neben dem Standard-Mikrowellennachweis-System konnten die ESR Signale auch optisch

nachgewiesen werden¹⁰. Dazu diente ein 2 m-Gitter-Spektrograph (RSV) mit einer spektralen Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

III. Meßergebnisse

1. Übersicht über die Triplet-Spektren

Abbildung 5 zeigt das Triplet-Absorptionsspektrum, Abbildung 6 das Phosphoreszenzspektrum von NaNO_2 bei $1,5$ bzw. $4,2$ °K.

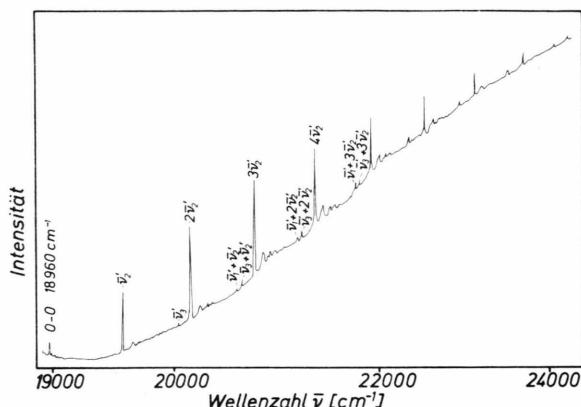


Abb. 5. Triplet-Absorptionsspektrum von NaNO_2 bei $1,5$ °K.

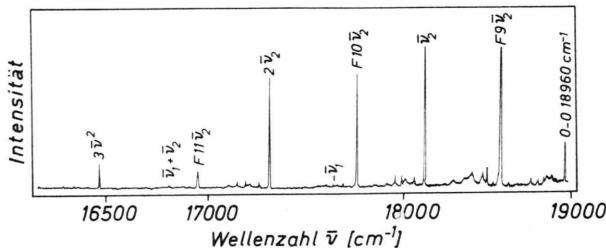


Abb. 6. Phosphoreszenzspektrum von NaNO_2 bei $4,2$ °K. Die Linien der Fluoreszenz sind mit F bezeichnet.

Der elektronische 0-0-Übergang liegt sowohl in Absorption als auch in Emission bei $18\ 959 \text{ cm}^{-1}$. Daneben treten Serien von Schwingungsbanden auf, deren Abstände in Absorption 644 cm^{-1} , 1124 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} , in Emission 829 cm^{-1} und 1325 cm^{-1} betragen. Sie werden der Biegeschwingung (ν_2), der symmetrischen Streckschwingung (ν_1) und der asymmetrischen Streckschwingung (ν_3 , nur in Absorption beobachtet) des Nitritions zugeordnet. Die Tatsache, daß das Absorptions- und das Emissionsspektrum nicht spiegelbildlich sind ($\nu_1 \neq \nu_1''$ und $\nu_2 \neq \nu_2''$), führen HOCHSTRASSER und MARCHETTI² auf eine Deformation des Moleküls im angeregten Zustand zurück.

2. Zeeman-Effekt-Messungen

Die intensivste Phosphoreszenzlinie liegt bei $18\ 131 \text{ cm}^{-1}$. Sie hat vom 0-0-Übergang einen Abstand von 829 cm^{-1} und röhrt von der Biegeschwingung des Nitritions her.

Die im folgenden dargestellten Resultate stammen ausschließlich von Untersuchungen dieser Schwingungsbande. Messungen am 0-0-Übergang sowie am Übergang $2\nu_2$ wurden ebenfalls durchgeführt. Sie ließen keine anderen Ergebnisse erkennen.

Die in Abb. 7 dargestellten Aufspaltungen ergaben sich für das Magnetfeld $H_0 = (50,5 \pm 0,5)$ kOe. Die Feldrichtung war dabei in allen Fällen identisch mit einer der Molekülachsen. Die Messung der Gesamtphosphoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Feldstärke ergab für H_0 parallel z ein markantes Minimum bei $H_0 = (4,7 \pm 0,1)$ kOe (Abb. 8). Für H_0 parallel x zeigte sich bei $H_0 = (2,4 \pm 0,2)$ kOe ein weniger ausgeprägtes Maximum.

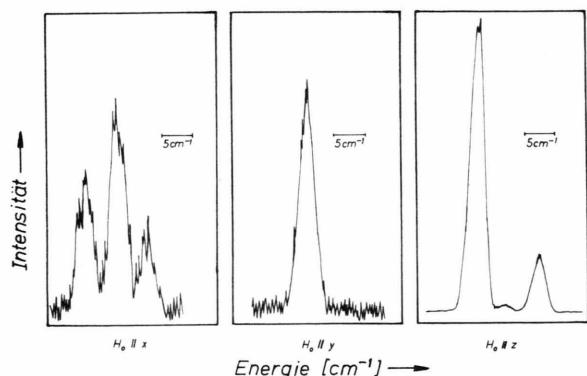


Abb. 7. Zeemannspektren der Phosphoreszenzlinie bei $18\ 131 \text{ cm}^{-1}$ bei 50 kOe und $4,2$ °K.

Die individuellen Lebensdauern der drei Zeemannkomponenten im Magnetfeld von 50 kOe sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Mittlere Lebensdauer der Zeemannkomponenten bei 50 kOe. $T = 4,2$ °K. m = magnetische Quantenzahl im Hochfeld.

	Lebensdauer in msec		
	$m = +1$	$m = 0$	$m = -1$
$H_0 \parallel x$	$0,31 \pm 0,08$	$0,41 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,08$
$H_0 \parallel y$	—	$0,46 \pm 0,08$	—
$H_0 \parallel z$	$0,32 \pm 0,05$	$< 0,1$	$0,59 \pm 0,06$

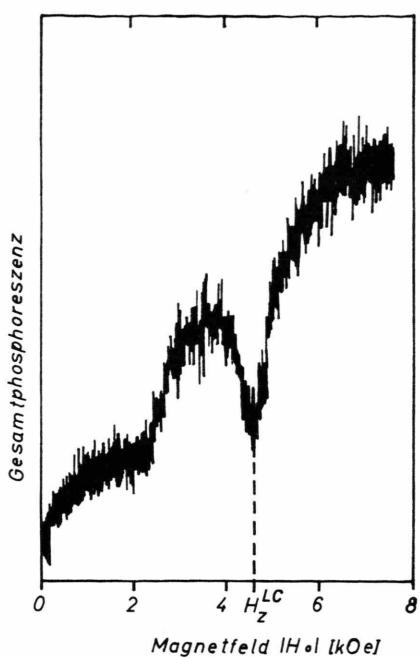


Abb. 8. Intensität der Gesamtphosphoreszenz in Abhängigkeit von der Feldstärke $H_0 \parallel z$; LC = Level Crossing.

3. ESR Messungen

Abbildung 9 zeigt ein ESR Spektrum des NaNO_2 -Tripletzustandes T_1 bei $1,4\text{ }^\circ\text{K}$. Die Resonanzfrequenz betrug $33,28\text{ GHz}$.

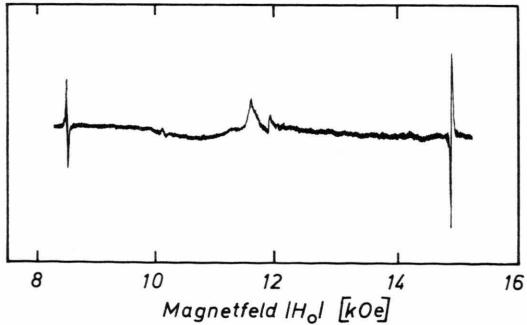


Abb. 9. Das ESR-Spektrum des NaNO_2 Tripletzustandes bei $1,4\text{ K}$ bei stationärer optischer Anregung; Resonanzfrequenz $33,28\text{ GHz}$; das Magnetfeld liegt parallel zur z -Achse.

In Tab. 3 sind die Daten der beobachteten Übergänge zusammengefaßt.

Orientierung	Resonanzfeldstärke in kOe	Absorptions- (A) Emissions- (E) Übergang
$H_0 \parallel x$	8,403 14,870	E A
$H_0 \parallel y$	10,041 13,469	E A
$H_0 \parallel z$	7,146 16,604	E A

Tab. 3. Lage und Typ der ESR-Linien bei der Resonanzfrequenz von $33,28\text{ GHz}$ (Feldfehler $\pm 20\text{ Oe}$).

Die ESR wurde auch optisch nachgewiesen. Abbildung 10 zeigt die Abnahme der Phosphoreszenzintensität ($v = 18\,131\text{ cm}^{-1}$) bei gleichzeitiger Sättigung des ESR-Signals. Im Maximum bei $7,146\text{ kOe}$ beträgt die Abnahme 35 \% .

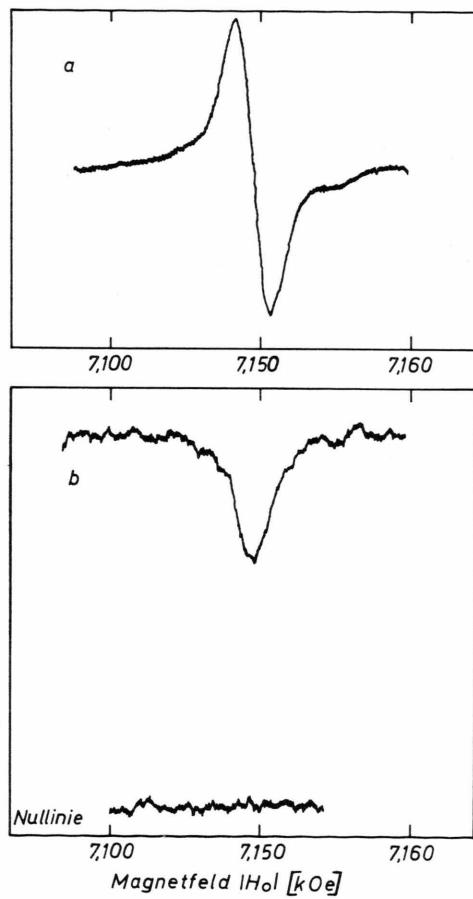


Abb. 10. Der ($\Delta m_s = 1$)-ESR Übergang bei $H_0 \parallel z$ und $33,28\text{ GHz}$

- a) bei konventionellem ESR-Nachweis,
- b) Bei optischem Nachweis: Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität der Schwingungsbande bei $18\,131\text{ cm}^{-1}$ vom Magnetfeld bei gleichzeitiger Mikrowelleneinstrahlung (ODMR).

IV. Diskussion

1. Folgerungen aus den ESR-Messungen

Mit dem Spin-Hamilton Operator (s. Einleitung) wurden aus der ESR-Frequenz und aus den gemessenen Resonanzfeldstärken die Feinstrukturkonstanten D und E sowie der g -Faktor errechnet zu

$$\begin{aligned} D/hc &= (0,444 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}, \\ E/hc &= -(0,045 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}, \\ g &= 2,002 \pm 0,003. \end{aligned}$$

Dabei wurde g als isotrop angenommen.

HOCHSTRASSER und ZEWAIL⁴ haben die Feinstrukturkonstanten aus den in Absorption gemessenen Zeeman-Spektren zu $D - E = 0,68 \text{ cm}^{-1}$ und $D + E = 0,40 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Auch wenn man berücksichtigt, daß in⁴ andere Hauptachsen verwendet wurden, ist die Übereinstimmung mit unseren Meßwerten ($D - E = 0,489 \text{ cm}^{-1}$ und $D + E = 0,399 \text{ cm}^{-1}$) nicht gut. Die Meßgenauigkeit für D und E bei Zeemann-Effekt-Messungen ist geringer als bei Messungen der ESR. Wenn die Diskrepanz trotzdem reell ist, bedeutet das, daß die Feinstruktur-Werte in Absorption und ESR verschieden sind. Das ist nur möglich, wenn im Triplett-Zustand zwischen Absorption und stationärem metastabilen Zustand ein Relaxationsprozess der Elektronenverteilung im Molekül stattfindet.

Abbildung 11 zeigt das Energieniveauschema im Nullfeld und im Niederfeld mit den oben ermittelten Werten von D , E und g .

Der optische Nachweis der ESR (ODMR) an der Phosphoreszenzschwingungsbande bei $18\,131 \text{ cm}^{-1}$ beweist, daß die Resonanzübergänge am Triplettzustand des Nitrits stattfinden und nicht etwa von irgendwelchen Fallen herrühren. Ferner liefert das ODMR-Spektrum Hinweise dafür, daß die Zerfallskonstanten für die verschiedenen Spinzustände verschieden groß sind. Die Mikrowellenübergänge verursachen eine Änderung der Gesamtintensität der Phosphoreszenz. Die Intensitäten der ESR Übergänge (Absorption und gestimulierte Emission) deuten auf eine starke optische Spinpolarisation hin.

2. Folgerungen aus den Zeeman-Effekt-Messungen

Die Betrachtung der Intensitätsverteilung sowie der Abklingzeiten der individuellen Zeeman-Komponenten führt auf die in Tab. 4 dargestellte Abschätzung der in Abb. 12 definierten kinetischen Konstanten des Triplettzustandes T_1 . Sie werden hier nur relativ zueinander betrachtet. Die Bestimmung ihrer absoluten Werte wird vorbereitet.

Das Energieniveau t_x wird somit stark bevölkert, hat aber keine Möglichkeit zum Zerfall. Bei t_y und t_z liegen die Dinge umgekehrt, wobei t_y überwiegend

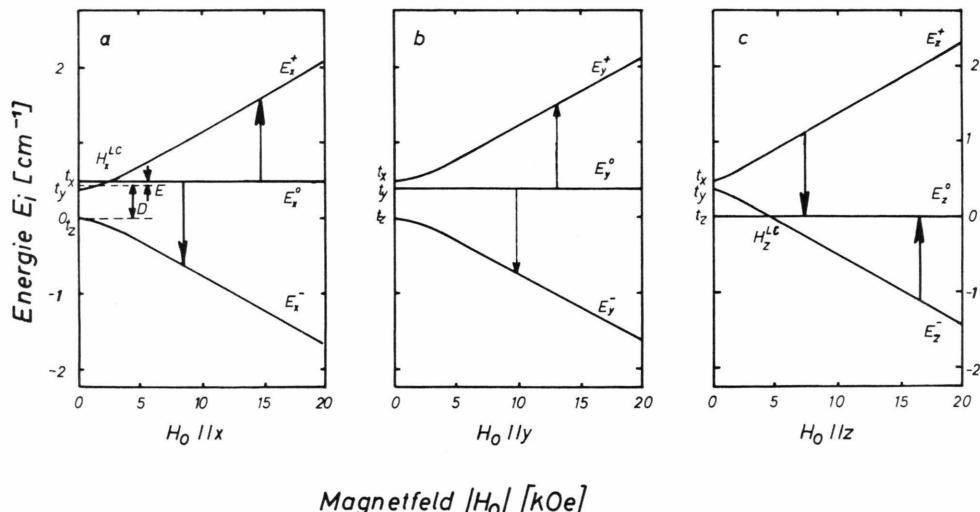


Abb. 11. Energieniveauschema im Nullfeld und im Niederfeld für den Triplettzustand von NaNO_2 . Die Berechnung erfolgte mit $g = 2,002$, $D/hc = 0,444 \text{ cm}^{-1}$ und $E/hc = -0,045 \text{ cm}^{-1}$. Der Abstand zwischen t_x und t_z ist $D-E$, der Abstand zwischen t_y und t_z ist $D+E$.

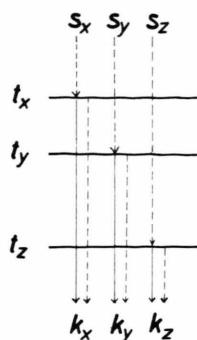


Abb. 12. Definition der kinetischen Konstanten für die Bevölkerung und Entvölkerung der drei Triplett-Komponenten t_u im Nullfeld ($u = x, y, z$):

s_u = Übergangswahrscheinlichkeit für die Bevölkerung;
 k_u^D = Übergangswahrscheinlichkeit für die strahlende Entvölkerung \longrightarrow ;
 k_u^{ISC} = Übergangswahrscheinlichkeit für die strahlungslose Entvölkerung $\longrightarrow \rightarrow$;
 t_u = Wellenfunktionen der 3 Zustände;
 $k_u = k_u^D + k_u^{ISC}$.

k_x^D	klein	k_y^D	groß	k_z^D	klein
k_u^{ISC}	klein	k_u^{ISC}	klein	k_u^{ISC}	groß
s_x	groß	s_y	klein	s_z	klein

Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit sehr klein

Tab. 4. Abschätzung der kinetischen Konstanten des Tripletzustandes T_1 von NaNO_2 im Nullfeld. Die angegebenen Größenordnungen „klein“ und „groß“ sind im Vergleich mit den übrigen Konstanten zu sehen. $T = 4,2^\circ\text{K}$.

strahlend und t_z strahlungslos zerfällt. Die Bevölkerung dieser beiden Triplettkomponenten erfolgt durch eine schwache Spin-Gitter-Relaxation. HOCHSTRASSER und Mitarbeiter^{2, 4} haben aus der Polarisierung der Absorption ebenfalls bevorzugten strahlenden Zerfall von t_y abgeleitet. Diese Abschätzung stimmt auch mit den ESR Meßergebnissen überein. So erhält man bei einer Magnetfeldorientierung parallel zur x -Achse Mikrowellenabsorptions- bzw. Emissionsübergänge vom Niveau t_x aus (vgl. Abb. 11a). Entsprechend findet man Absorptions- bzw. Emissionsübergänge in das Niveau t_z , wenn das Magnetfeld parallel zur z -Achse orientiert ist (Abb. 11c)¹¹.

Unabhängig von den ESR-Experimenten ist es auch mit Zeeman-Effekt Messungen möglich, die Feinstrukturkonstanten zu bestimmen. Die für die drei Hauptachsenorientierungen bei 50 kOe beobachteten Aufspaltungsbilder (Abb. 7) lassen jedoch nur eine grobe Abschätzung von D und E zu. Innerhalb der großen

Fehlergrenzen von $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ werden die oben angegebenen Werte bestätigt.

Der bei der Messung der feldabhängigen Gesamtphosphoreszenzintensität (Abb. 8) für H_o parallel z beobachtete deutliche Einschnitt wird durch den Kreuzungspunkt der Energieniveaus (vgl. Abb. 12c) verursacht.

Solch ein „level crossing“ bewirkt eine Mischung der Wellenfunktionen¹². Da hier im Fall H_o parallel z dem strahlenden Energieniveau t_y stark strahlungslos zerfallendes t_z zugemischt wird, erhält man an dem Kreuzungspunkt einen verstärkt strahlungslosen Zerfall und damit eine Intensitätsabnahme.

Für die Feldorientierung parallel zur x -Achse erhält man ebenfalls einen Kreuzungspunkt zweier Terme (vgl. Abb. 11a). Hier wird stark bevölkertes t_x dem ansteigenden Energieniveau, das einen Anteil des stark strahlenden t_y enthält, zugemischt. Das führt zu einem Anwachsen der Gesamtintensität.

Mit den beiden Feldstärken der level crossings $H_x^{\text{LC}} = 2,4 \text{ kOe}$, $H_z^{\text{LC}} = 4,7 \text{ kOe}$ und dem Spin-Hamilton Operator ist eine genauere Ermittlung der Feinstrukturkonstanten mit optischen Mitteln möglich:

$$D/hc = (0,442 \pm 0,015) \text{ cm}^{-1}, \\ E/hc = -(0,05 \pm 0,02) \text{ cm}^{-1}.$$

Sie bestätigen die mit Hilfe der ESR ermittelten Werte.

Den Herren Dr. M. SCHWOERER, U. KONZELMANN, R. SCHMIDBERGER und Dr. H. SIXL danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

¹ H. J. MARIA A. T. ARMSTRONG u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **48**, 4694 [1968].

² R. M. HOCHSTRASSER u. A. P. MARCHETTI, J. Chem. Phys. **50**, 1727 [1969].

³ S. P. McGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Chap. 9, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1969.

⁴ R. M. HOCHSTRASSER u. A. H. ZEWAIL, J. Chem. Phys., **54**, 2979 [1971].

⁵ J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, ed. by A. ZAHLEN, Cambridge 1967, p. 101.

⁶ S. NOMURA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 2440 [1961].

⁷ G. E. ZIEGLER, Phys. Rev. **38**, 1040 [1931].

⁸ G. B. CARPENTER, Acta Cryst. **5**, 132 [1952].

⁹ M. R. TRUTER, Acta Cryst. **73** [1954].

¹⁰ R. SCHMIDBERGER u. H. C. WOLF, Chem. Phys. Letters **16**, 402 [1972].

¹¹ Zur Analyse der ESR-Ergebnisse für die Bestimmung der kin. Konst., s. z. B.: M. SCHWOERER u. H. SIXL, Z. Naturforsch. **24**, 952.

¹² „Level crossing“ wurde auch in org. Molekülkristallen beobachtet: W. S. VEEMAN u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Letters **7**, 65 [1970].