

## ESR- und optische Untersuchungen am Triplett-Zustand von $\text{NaNO}_2$ -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  $\text{NaNO}_2$  Crystals*

The metastable triplet state  $T_1$  of  $\text{NO}_2$  in  $\text{NaNO}_2$  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:

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

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)<sup>1</sup>, die HOCHSTRASSER und MARCHETTI<sup>2</sup> 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

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

beschreiben<sup>3</sup>.

HOCHSTRASSER und Mitarbeiter<sup>2,4</sup> haben aus dem Zeeman-Effekt der Absorptionsspektren Werte für den Feinstruktur-Tensor des  $\text{NO}_2$ -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 ( $k_u^{\text{ISC}}$ ) Anteil zusammen<sup>5</sup>.

### II. Experimentelles

#### 1. Die Kristalle

Unterhalb 163 °C besitzt der  $\text{NaNO}_2$ -Kristall ein Gitter vom orthorhombisch-raumzentrierten Typ (Abb. 1)<sup>5-9</sup>. In der Einheitszelle befinden sich 2 translationsäquivalente Moleküle. Tabelle 1 enthält die wichtigsten kristallographischen Daten.

Tab. 1. Kristallographische Daten des  $\text{NaNO}_2$  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. Achsenebene 001

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

In der Mehrzahl der bisherigen Arbeiten über Nitritkristalle 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  $\text{NO}_2$ -Triplettzustandes  $T_1$  befaßt, soll die in der zugehörigen Theorie übliche Achsenlegung auch für das  $\text{NaNO}_2$ -Molekül übernommen werden. Als  $z$ -Achse wird daher hier nicht die Achse größter Symmetrie, sondern die größter 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 digitalized 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.

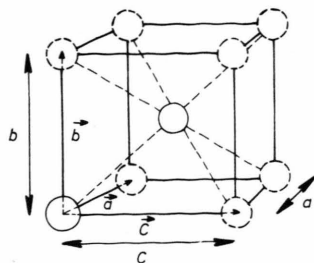


Abb. 1. Elementarzelle des  $\text{NaNO}_2$ -Einkristalls. Jede Kugel symbolisiert ein Molekül; Kristallachsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

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:

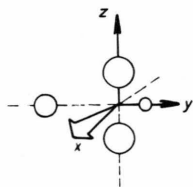


Abb. 3. Molekülachsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; das Molekül liegt in der Zeichenebene, die  $x$ -Achse steht senkrecht auf ihr.

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

Entsprechend den drei Normalkoordinaten existieren folgende Normalschwingungen des Nitritions: Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$ , die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_3$  und die Biegeschwingung  $\nu_2$ .

Zur Kristallzucht wurde als Ausgangsmaterial pulverförmiges  $\text{NaNO}_2$  (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 Quecksilberhöchstdrucklampe 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.

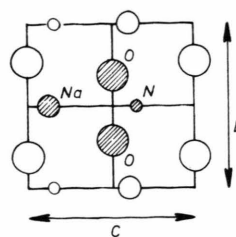


Abb. 2. Projektion einer (200)-Ebene (schraffiert) auf eine (100)-Ebene.

### b) Phosphoreszenz (Abb. 4)

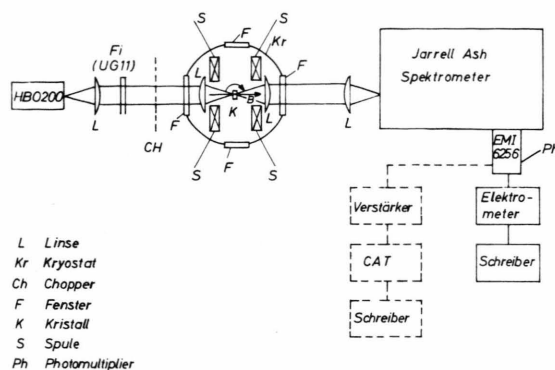


Abb. 4. Experimentelle Anordnung für die optischen Messungen.

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 Anregungslicht periodisch abgeschaltet und die Zerfallskurven über einen Verstärker und einen Mittelwertrechner (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



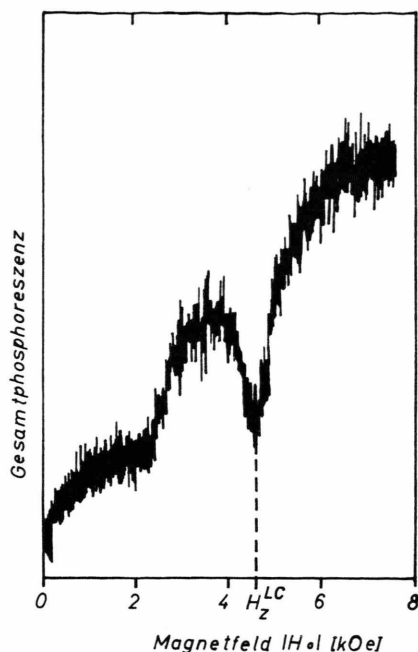


Abb. 8. Intensität der Gesamtphosphoreszenz in Abhängigkeit von der Feldstärke  $H_0 \parallel z$ ; LC = Level Crossing.

### 3. ESR Messungen

Abbildung 9 zeigt ein ESR Spektrum des  $\text{NaNO}_2$ -Tripletzustandes  $T_1$  bei 1,4 °K. Die Resonanzfrequenz betrug 33,28 GHz.

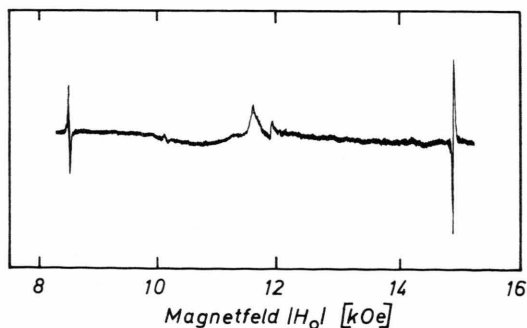


Abb. 9. Das ESR-Spektrum des  $\text{NaNO}_2$  Tripletzustandes bei 1,4 °K bei stationärer optischer Anregung; Resonanzfrequenz 33,28 GHz; das Magnetfeld liegt parallel zur z-Achse.

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 GHz (Feldfehler  $\pm 20$  Oe).

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

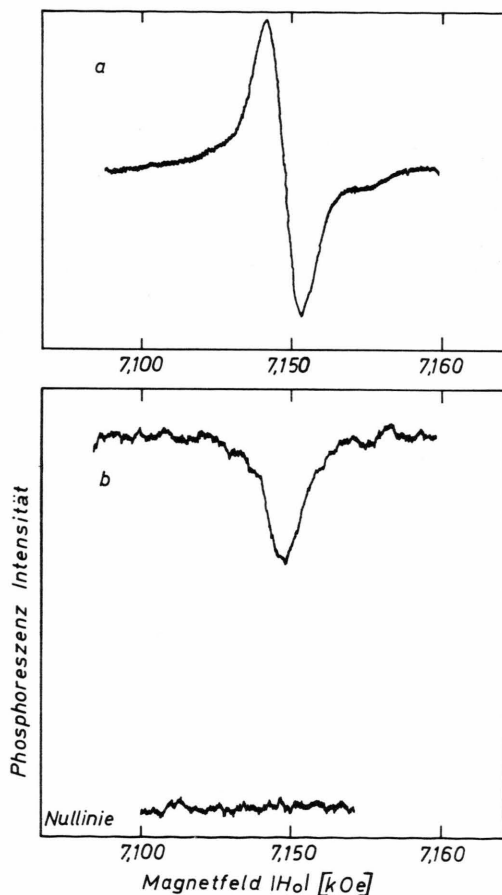


Abb. 10. Der ( $\Delta m_s = 1$ )-ESR Übergang bei  $H_0 \parallel z$  und 33,28 GHz  
a) bei konventionellem ESR-Nachweis,  
b) Bei optischem Nachweis: Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität der Schwingungsbande bei  $18\,131\text{ cm}^{-1}$  vom Magnetfeld bei gleichzeitiger Mikrowelleneinstrahlung (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 ZEWAİL<sup>4</sup> 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 in<sup>4</sup> andere Hauptsachen 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 Zeeman-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 stimulierte 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

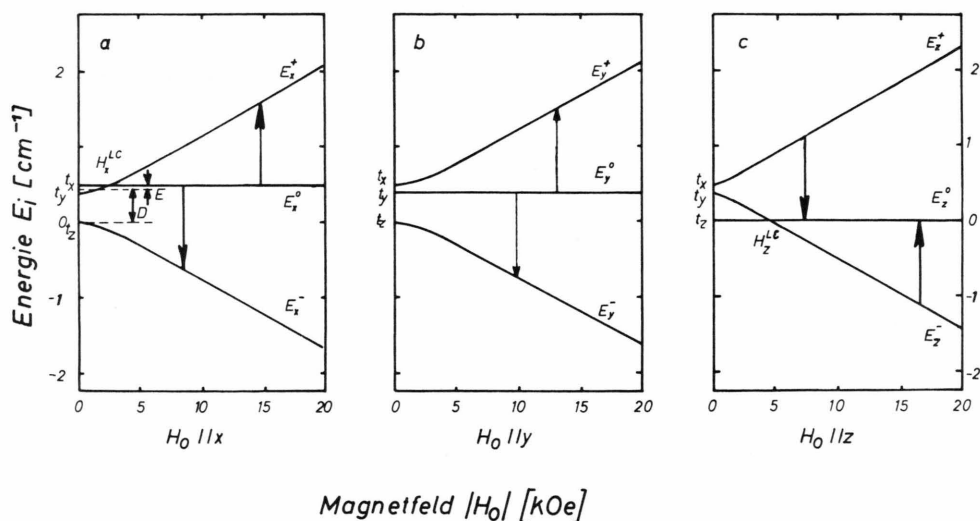


Abb. 11. Energieniveauschema im Nullfeld und im Niederfeld für den Triplettzustand von  $\text{NaNO}_2$ . Die Berechnung erfolgte mit  $g = 2,002$ ,  $D/hc = 0,444 \text{ cm}^{-1}$  und  $E/hc = -0,045 \text{ cm}^{-1}$ . Der Abstand zwischen  $t_x$  und  $t_z$  ist  $D-E$ , der Abstand zwischen  $t_y$  und  $t_z$  ist  $D+E$ .



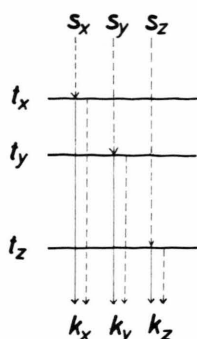


Abb. 12. Definition der kinetischen Konstanten für die Be- und Entvölkerung der drei Triplet-Komponenten  $t_u$  im Nullfeld ( $u = x, y, z$ ):

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

$k_x D$	klein	$k_y D$	groß	$k_z D$	klein
$k_x^{ISC}$	klein	$k_y^{ISC}$	klein	$k_z^{ISC}$	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  $\text{NaNO}_2$  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 Bevölkung dieser beiden Triplet-Komponenten erfolgt durch eine schwache Spin-Gitter-Relaxation. HOCHSTRASSER und Mitarbeiter<sup>2,4</sup> 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)<sup>11</sup>.

Unabhängig von den ESR-Experimenten ist es auch mit Zeemaneffekt 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  $H_0$  parallel  $z$  beobachtete deutliche Einschnitt wird durch den Kreuzungspunkt der Energieniveaus (vgl. Abb. 12c) verursacht.

Solch ein „level crossing“ bewirkt eine Mischung der Wellenfunktionen<sup>12</sup>. Da hier im Fall  $H_0$  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  $H_x^{LC} = 2,4 \text{ kOe}$ ,  $H_z^{LC} = 4,7 \text{ kOe}$  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.

<sup>1</sup> H. J. MARIA A. T. ARMSTRONG u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **48**, 4694 [1968].

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

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

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

<sup>5</sup> J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, ed. by A. ZAHLAN, Cambridge 1967, p. 101.

<sup>6</sup> S. NOMURA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 2440 [1961].

<sup>7</sup> G. E. ZIEGLER, Phys. Rev. **38**, 1040 [1931].

<sup>8</sup> G. B. CARPENTER, Acta Cryst. **5**, 132 [1952].

<sup>9</sup> M. R. TRUTER, Acta Cryst. **73** [1954].

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

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

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