

Direkte Bestimmung des absoluten Vorzeichens des Triplett-Nullfeld-Parameters D mit hochauflösender optischer Detektion von ESR

H. Schuch *, F. Seiff **, R. Furrer **, K. Möbius * und K. P. Dinse *

* WE 2, ** WE 1 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, Berlin, West-Germany

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1543–1547 [1974]; eingegangen am 4. September 1974)

Herrn Prof. Dr. Richard Honerjäger zum 60. Geburtstag gewidmet

Direct Determination of the Absolute Sign of the Triplet Zero Field Parameter D by High Resolution Optical Detection of ESR

The electronic triplet state sublevels of aromatic molecules generally have different energies already at zero external magnetic field. This zero field splitting usually is too small to be resolved by a high resolution optical spectrometer, and only a high magnetic field (typically 30 kG) yields enough Zeeman-splitting to allow full resolution. From the Zeeman pattern one can extract the absolute sign of the triplet parameter D , which probes the electronic wavefunction of the triplet state.

Compared with purely optical methods with their inherent lack of resolution, we demonstrate that a double resonance method yields the sign of D even in relatively small magnetic fields due to the improved optical resolution.

This double resonance method is a modification of Optical Detection of ESR (ODMR). Now the sign determination seems to be a routine procedure.

Einführung

Wegen des spinverbotenen Übergangs zum Singulett-Grundzustand gehören Triplett-Zustände organischer Moleküle zu den langlebigsten angeregten Zuständen. Die Unterniveaus eines Triplett-Zustandes sind gewöhnlich ohne Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aufgespalten. Der Spin-Hamilton-Operator dieser Nullfeld-Aufspaltung läßt sich schreiben¹:

$$H = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (1)$$

S_x , S_y , S_z sind die Komponenten des Spinoperators \mathbf{S} und D und E , die Triplett-Nullfeld-Parameter, sind Funktionen der Elektronenwellenfunktion des Triplett-Zustandes. Wenn wir annehmen, daß nur die dipolare Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen die Nullfeld-Aufspaltung verursacht², sind D und E die Erwartungswerte folgender Operatoren

$$D = \frac{3g^2\beta^2(\mathbf{r}_{12}^2 - 3z_{12}^2)}{4r_{12}^5}, \quad (2)$$

$$E = \frac{3g^2\beta^2(y_{12}^2 - x_{12}^2)}{4r_{12}^5}, \quad (3)$$

wobei $\mathbf{r}_{12} = (x_{12}, y_{12}, z_{12})$ der Vektor des Abstandes zwischen den beiden am Triplett-Zustand be-

teiligten Elektronen ist. Die Koordinaten-Achsen des Bezugssystems in Gl. (1) sollen stets so gewählt werden, daß

$$|D| - 3|E| \geq 0 \quad (4)$$

ist. Die Nullfeld-Parameter geben ihrer Definition nach Aussagen über die Größe der dipolaren Wechselwirkung der beiden Elektronen. Berücksichtigt man nur Zweizentren-Integrale zwischen den nächsten Nachbarn, dann ist in ebenen Molekülen bei $\pi\pi^*$ -Triplett-Zuständen $D > 0$ zu erwarten. Jedoch ist bekannt, daß selbst in diesem Fall die längerreichweitigen Integrale nicht vernachlässigt werden dürfen³. Neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Elektronen liefert die Spin-Bahn-Kopplung Beiträge zu D und E ⁴. Starke Spin-Bahn-Kopplung wird z. B. durch Schweratom-Effekt verursacht. So erwartet man für den untersten angeregten $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustand von p-Dibrom-Benzol $D < 0$ ⁵. Die Kenntnis des absoluten Vorzeichens von D hilft also bei der Abschätzung dieser Zusatzeffekte. Aus einem ESR- oder ODMR-Spektrum erhält man aber im allgemeinen nur die Beträge von D und E und deren relatives Vorzeichen.

Drei Gruppen von Methoden zur Absolut-Bestimmung des Vorzeichens sind bekannt. Sie benutzen

- Spin-Gitter-Relaxation zum Boltzmann-Gleichgewicht hin⁶⁻⁹,
- Wechselwirkung des Triplett-Spins mit ungeraden⁵ Kernspins $I \geq 3/2$,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Möbius, Institut für Molekülphysik am Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstraße 20.



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.

c) optische Auflösung der Zeeman-Komponenten^{10, 11}.

Bei dem Verfahren der letzten Gruppe wird ausgenutzt, daß die optischen Linienbreiten der Triplet-Unterniveaus typisch bei $0,5 \text{ cm}^{-1}$ bis 5 cm^{-1} liegen, wenn Einkristalle bei He-Temperaturen verwendet werden. Hochstrasser *et al.*^{10, 11} haben in hohen Magnetfeldern ($5 - 40 \text{ kG}$) mit Hilfe von $T_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsmessungen den Betrag von D und E und auch das Vorzeichen von D in einer Reihe von Molekülen bestimmen können. Unterschreitet jedoch der Nullfeld-Parameter D deutlich die halbe optische Linienbreite, dann ist eine Vorzeichenbestimmung nicht mehr rein optisch möglich. Auch werden bei Linienbreiten über 2 cm^{-1} die anzuwendenden Magnetfelder größer als 20 kG .

Wir haben zur Erhöhung der Auflösung eine Doppelresonanzmethode — optische Detektion der Elektronen-Spin-Resonanz (ODMR) — verwendet. Dabei beobachtet man mikrowelleninduzierte Änderungen der $S_0 \leftarrow T_1$ -Phosphoreszenz-Intensität. Zur Vorzeichenbestimmung nach unserer Methode muß nur gefordert werden, daß die Zeeman-Aufspaltung mindestens von der Größenordnung der optischen Linienbreiten ist. Unsere Experimente an Molekülen mit $g = 2$ haben gezeigt, daß im K-Band (24 GHz) selbst bei Phosphoreszenz-Linienbreiten von 3 cm^{-1} Vorzeichenbestimmungen möglich sind. Mit einem hochauflösenden Spektrometer wird bei diesen Messungen die höher- bzw. tieferenergetische Flanke der Phosphoreszenzlinie beobachtet. Auf einer einmal

gewählten Flanke kann man — je nach Vorzeichen von D — dann entweder nur den Niederfeld- oder nur den Hochfeld-ESR-Übergang optisch nachweisen.

Wir erläutern nun die Vorzeichenbestimmung von D im einzelnen und demonstrieren dies experimentell am untersten angeregten Triplet-Zustand von Naphthalin. Die verschiedenen Methoden der Vorzeichenbestimmung werden zum Abschluß gegenübergestellt.

Zur Vorzeichenbestimmung von D mit ODMR

Wir nehmen jetzt an, daß die Beträge von D und E und die Lage des Achsensystems des Feinstruktur-Tensors bekannt sind, z. B. durch Aufnahme der Richtungsabhängigkeit des Resonanz-Magnetfeldes. Diese Informationen können aus reinen ESR-Messungen erhalten werden. Schließlich soll die Konvention $|D| \geq 3|E|$ erfüllt sein. Außerdem fordern wir, daß der Zeeman-Term $g\beta H_0$ größer als die Nullfeld-Aufspaltung ist, d. h. es soll

$$|g\beta H_0| \geq |D| \quad (5)$$

gelten. Wir betrachten nun den Energieabstand zwischen dem energetisch höchstliegenden und dem mittleren Triplet-Unterniveau in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Bei den Orientierungen des Magnetfeldes parallel zu den Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors ist¹:

$$0 < \Delta E_{(z)} = D + [E^2 + (g\beta H_0)^2]^{1/2}, \quad ({}^0H \parallel z) \quad (6)$$

$$0 < \Delta E_{(x)} = -\frac{D-3E}{2} + \left[\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0)^2 \right]^{1/2}, \quad (x \parallel H_0) \quad (7)$$

$$0 < \Delta E_{(y)} = -\frac{D+3E}{2} + \left[\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0)^2 \right]^{1/2}. \quad (y \parallel H_0) \quad (8)$$

Für den Energieunterschied $\Delta E'$ zwischen dem energetisch tiefstliegenden und dem mittleren Triplet-Unterszustand gilt:

$$0 > \Delta E'_{(z)} = D - [E^2 + (g\beta H_0')^2]^{1/2} \quad (z \parallel H_0') \quad (9)$$

$$0 > \Delta E'_{(x)} = -\frac{D-3E}{2} - \left[\left(\frac{D+E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0')^2 \right]^{1/2}, \quad (x \parallel H_0') \quad (10)$$

$$0 > \Delta E'_{(y)} = -\frac{D+3E}{2} - \left[\left(\frac{D-E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0')^2 \right]^{1/2}. \quad (y \parallel H_0') \quad (11)$$

Die beiden möglichen ESR-Übergänge mit $\Delta m = 1$ z. B. für $H_0 \parallel z$ sind daher bei

$$h\nu = D + [E^2 + (g\beta H_0)^2]^{1/2}, \quad (6a)$$

$$-h\nu = D - [E^2 + (g\beta H_0)^2]^{1/2} \quad (9a)$$

(ν ist die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz).

Der zu Gl. (6a) gehörende ESR-Übergang kann nur auf der höherenergetischen, d. h. kurzwelligen Seite der Phosphoreszenzlinie beobachtet werden, der ESR-Übergang nach Gl. (9a) nur auf der langwelligen Seite.

Stellen wir unseren Monochromator also auf die „blaue“ oder „rote“ Flanke der Phosphoreszenzlinie ein, dann kann man zur Auswertung des Vorzeichens von D sich auf die Anwendung jeweils einer der Gl. (6a) bzw. (9a) beschränken.

Für $x \parallel H_0$ bzw. $y \parallel H_0$ ergibt sich analog

$$h\nu = -\frac{D \mp 3E}{2} + \left[\left(\frac{D \pm E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0)^2 \right]^{1/2}, \quad (7a) \quad (8a)$$

$$-h\nu = -\frac{D \mp 3E}{2} + \left[\left(\frac{D \pm E}{2} \right)^2 + (g\beta H_0)^2 \right]^{1/2}. \quad (10a) \quad (11a)$$

Beachtet man die Konvention $|D| \geq 3|E|$, dann hat auch $\frac{1}{2}(D \pm 3E)$ das gleiche Vorzeichen wie D . (Im singulären Fall $|D| = 3|E|$ ist das Vorzeichen von D allein eine Frage des Achsensystems.) Wie im bereits diskutierten Fall $z \parallel H_0$ genügt also schon bei Kenntnis der Orientierung des Triplett-Zustandes im Magnetfeld nur die Beobachtung der ESR-Resonanz auf einer Flanke der Phosphoreszenzlinie zur Vorzeichenbestimmung von D .

Experimentelles

Das ODMR-Spektrometer wurde bereits an anderer Stelle beschrieben¹². Abweichend von der dortigen Anordnung wurde das anregende Licht unmoduliert eingestrahlt. Zum Aufnehmen eines ODMR-Spektrums wählten wir einen Bereich von ca. 0,2 Å aus dem langwelligen oder kurzwelligen Teil der Phosphoreszenzlinie aus und variierten bei konstanter Mikrowellenfrequenz (ca. 23,9 GHz) das Magnetfeld. Die zu 23,9 GHz gehörende Resonanz eines freien Elektronenspins mit $g = 2$ liegt bei 8,54 kG (entsprechend 1,31 cm⁻¹). Die von einem Photomultiplier empfangenen Phosphoreszenz-Lichtpegel mit und ohne Mikrowelleneinstrahlung wurden anschließend mit einem digitalen Lock-in-Ver-

stärker voneinander subtrahiert. Dies hat den Vorteil, daß Drifterscheinungen eliminiert werden, z. B. durch die Magnetfeld-abhängige Aufspaltung der Phosphoreszenzlinien und damit verbundene Intensitätsänderung eines durch den Monochromator ausgewählten Teiles dieser Spektrallinie.

Zur weiteren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses konnten im Vielkanal-Analysator mehrere Spektren aufaddiert werden. Eine weitere Effekt-Modulation war nicht erforderlich.

Ergebnisse

Die Messungen wurden an einem Durol-Kristall vorgenommen, der mit 0,1 Mol-% Naphthalin (h_8) dotiert war. Die O-O-Bande des Phosphoreszenzlichts bei $H_0 = 0$ und im Magnetfeld $H_0 = 15$ kG ist zur Veranschaulichung der Qualität der optischen Spektren in Abb. 1 dargestellt. Statt eines Zeeman-Triplets beobachtet man nur zwei Komponenten, da bei der gewählten Orientierung des Kristalls im Magnetfeld die Lumineszenz des mittleren Zeeman-Niveaus ($m = 0$) besonders schwach ist. Dies rührt von den selektiven Be- und Entvölkerungsraten der Unterniveaus her¹³.

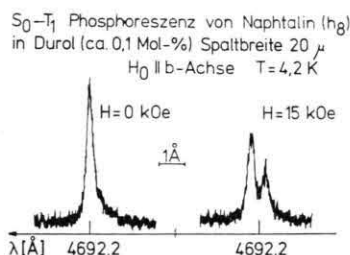


Abb. 1. O-O-Bande der Phosphoreszenz des untersten angeregten Triplett-Zustandes von Naphthalin (h_8) in Durol als Matrix; (a) bei $H_0 = 0$ kG, (b) bei 15 kG. Die Spaltbreiten am Spektrometer betrugen 20 μ. Der monokline Durol-Kristall war so montiert, daß die b -Achse parallel zum Magnetfeld und die Beobachtungsrichtung senkrecht zur ab -Ebene (Spaltebene) ausgerichtet war.

Bei Versuchen mit Naphthalin (d_8) mit wesentlich kleineren Entvölkerungsraten der Unterniveaus war dagegen durch die Spin-Gitter-Relaxationsraten das mittlere Niveau stärker besetzt, so daß auch die mittlere Linie im Zeeman-Triplett erschien.

Die Lage des Achsensystems des Feinstruktur-tensors im Naphthalin-Molekül wird hier den Arbeiten von Hutchison *et al.*² entnommen (siehe auch Abb. 2), ebenso wie die Beträge und die relativen Vorzeichen von D und E :

$$D = \pm 0,1003 \text{ cm}^{-1}, E = \mp 0,0137 \text{ cm}^{-1}. \quad (12)$$

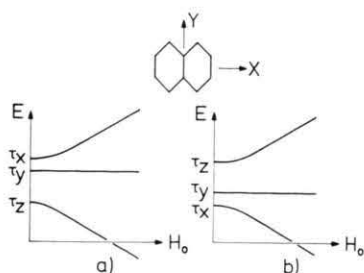


Abb. 2. Schematische Darstellung der Energie-Aufspaltung der Triplett-Unterniveaus des Naphthalins im Magnetfeld ($H_0 \parallel y$) und Bezeichnung der Molekülachsen. (a) $D > 0$ (real) nach Ref. 6, (b) $D < 0$ (hypothetisch).

Die relative Reihenfolge der Triplett-Unterniveaus liegt dann fest. Unser Doppelresonanz-Experiment liefert nun folgende Aussage: Ist z. B. die y -Achse des Naphthalin-Moleküls parallel zu H_0 , dann läßt sich die Hochfeld-Elektronenspin-Resonanz nur auf der kurzwelligen Seite der Phosphoreszenz-Linie optisch nachweisen [$H_{0, \text{res}} = (9,18 \pm 0,01) \text{ kG}$]. Die Niederfeldresonanz [$H'_{0, \text{res}} = (7,48 \pm 0,01) \text{ kG}$] erscheint auf der langwelligen Seite. Die Anwendung von Gl. (8) bzw. (11) liefert dann jeweils $D > 0$ in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Hornig und Hyde ⁶.

Vergleich mit anderen Verfahren

a) Eine erste Gruppe von Methoden verwendet den Zusammenhang zwischen ESR-Signal-Intensität und Besetzungszahldifferenz der so verknüpften Niveaus. Bei genügend starken Spin-Gitter-Relaxationsraten sind die Quotienten der Bevölkerungszahlen durch den Boltzmann-Faktor bestimmt. Dadurch sind auch die absoluten Besetzungszahldifferenzen zwischen dem mittleren und dem oberen Niveau kleiner als zwischen dem unteren und dem mittleren Niveau. Ein Intensitätsvergleich der Hoch- und Niederfeld-ESR-Linien liefert also das Vorzeichen von D ⁶⁻⁸. Falls die Be- und Entvölkerungsraten die Größenordnung der Spin-Gitter-Relaxation haben, kann man sich immer noch durch Aufnahme der Temperaturabhängigkeit der ESR-Signale helfen, das höchstliegende vom tiefstliegenden Niveau zu unterscheiden ⁹.

Diese Methoden sind auf Triplett-Zustände mit Lebensdauern von mindestens 20 msec beschränkt, außerdem werden wegen der hierbei notwendigen Intensitätsvergleiche von ESR- bzw. ODMR-Linien gute Signal-Rausch-Verhältnisse benötigt.

b) Eine ganz andere Möglichkeit ergibt sich, wenn mit dem Triplett-Zustand Kerne mit ungeradem Kernspin $I \geq 3/2$ in Wechselwirkung sind: Aus den Details der ESR-Quadrupol-Aufspaltung im Nullfeld läßt sich das Vorzeichen von D entnehmen ⁵. Man braucht dazu das Vorzeichen des (größten) Kernquadrupol-Parameters und eine genügend große Hyperfein-Wechselwirkung im Triplett-Zustand. Diese Methode ist für Triplett-Zustände halogenierter (Cl^{35} , Cl^{37} , Br^{65} , I^{127}) Aromate geeignet.

c) Bei den optischen Methoden zur Vorzeichenbestimmung wurde von Hochstrasser *et al.* ^{10, 11} die $T_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektroskopie verwendet. Wegen der geringen Oszillatorenstärke des $T_1 \leftarrow S_0$ -Überganges kann keine verdünnte feste Lösung des zu untersuchenden Moleküls verwendet werden. Es ist notwendig, einen reinen Kristall aus solchen Molekülen herzustellen, da konzentrierte Lösungen oder erstarrte Schmelzen meist zu breite Absorptionslinien haben. Die so gewonnene Aussage bezieht sich jedoch auf Triplett-Excitonen, da ja Moleküle gleicher Art einander unmittelbar benachbart sind. Um auf ein einzelnes Molekül zurückzurechnen, muß man die Orientierung der Moleküle im Kristall kennen. Man ist also beschränkt auf Substanzen, aus denen sich ein größerer Kristall herstellen läßt und dessen Struktur bekannt ist. Sehr vorteilhaft erscheint jedoch, daß mit diesem Verfahren auch nichtstrahlende Moleküle untersucht werden können.

Wenn der Triplett-Zustand ausreichend phosphoresziert und eine geeignete Matrix zur Verfügung steht, erscheint es uns viel zweckmäßiger, in Emission zu messen. Man könnte dann Mischkristalle verwenden, wodurch die Umrechnung von den Triplett-Excitonen auf den lokalisierten Triplett-Zustand entfallen würde.

Die Einschränkungen der beiden anderen Methodengruppen, wie genügend lange Lebensdauer oder Anwesenheit von ungeraden Kernspins $I \geq 3/2$ entfallen hier. Bedingung ist aber, wie in der Einleitung erwähnt, daß die optischen Linienbreiten klein genug sind, um die Asymmetrie der Aufspaltung zwischen oberem und mittlerem, mittlerem und unterem Niveau sichtbar zu machen. Für $z \parallel H_0$ ergibt sich beispielsweise mit den Gln. (6) und (9), daß die optische Linienbreite höchstens von der Größenordnung von D sein darf.

d) Unser Doppelresonanz-Verfahren steigert die Auflösung bis zur Linienbreite des ESR-Übergangs,

wenn nur von vornherein die Phosphoreszenz-Linienbreite entsprechend der zur Verfügung stehenden Mikrowellenfrequenz (hier von 24 GHz) unter 3 cm^{-1} liegt. Bei einem typischen Wert für D von $0,1\text{ cm}^{-1}$ hat man also eine 20fach geringere Anforderung an die Linienbreite.

Damit steht eine universelle Methode zur Vorzeichenbestimmung zur Verfügung.

Wir danken Herrn H. Zimmermann, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, für die Naphthalin-Durol-Mischkristalle. Bei Diskussionen war uns Herr C. J. Winscom, Freie Universität Berlin, sehr hilfreich. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 161, unterstützt.

¹ K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. London **A 214**, 237 [1952].

² C. A. Hutchison u. B. W. Mangum, J. Chem. Phys. **29**, 952 [1958], J. Chem. Phys. **34**, 908 [1961].

³ R. McWeeney, J. Chem. Phys. **34**, 399, 1065 [1961], R. McWeeney u. J. Mizuno, Proc. Roy. Soc. London **A 259**, 554 [1961].

⁴ H. F. Hamka u. L. J. Oosterhoff, Mol. Phys. **1**, 358 [1958].

⁵ D. S. Tinti, G. Kothandaraman u. C. B. Harris, J. Chem. Phys. **59**, 190 [1973].

⁶ A. W. Hornig u. J. S. Hyde, Mol. Phys. **6**, 33 [1963].

⁷ M. Sharnoff, Chem. Phys. Lett. **2**, 498 [1968].

⁸ A. Forman u. A. L. Kwiram in „Molecular Luminescence“, Benjamin, New York 1969, p. 321.

⁹ C. R. Chen, J. A. Mucha u. D. W. Pratt, Chem. Phys. Lett. **15**, 73 [1972].

¹⁰ R. M. Hochstrasser u. Tien-Sung Lin, J. Chem. Phys. **49**, 4929 [1968], Symp. Faraday Soc. **3**, 100 [1969].

¹¹ R. M. Hochstrasser u. A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **55**, 5291 [1971].

¹² R. Furrer, J. Pelzl u. S. Hüfner, Z. Physik **247**, 267 [1971].

¹³ M. Schwoerer u. H. Sixl, Z. Naturforsch. **24a**, 952 [1969].