

# Untersuchung zur externen Spin-Bahn-Kopplung bei aromatischen Molekülen

J. Friedrich, G. Weinzierl und F. Dörr

Institut für Physikalische Chemie und Theoretische Chemie der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 31 a, 748–753 [1976]; eingegangen am 11. Mai 1976)

## External Spin-Orbit-Coupling in Aromatic Molecules

The influence of ethylhalogenes on the polarization of the phosphorescence of naphthalene was studied by means of the photoselection technique. It is shown that with increasing concentration and with increasing nuclear charge of the heavy atom the phosphorescence of naphthalene becomes increasingly depolarized. The influence of the external heavy atom on the  $T^x$ - and  $T^z$ -substate is stronger than on the  $T^y$ -substate. From the concentration dependence of the depolarization conclusions concerning the mechanism of the external spin-orbit-coupling are drawn. The direct spin-orbit-coupling mechanism is ruled out. In the model discussed the variation of the external heavy atom effect with the intermolecular distance is related to overlap integrals.

## Einleitung

Seit Kasha<sup>1</sup> weiß man, daß ein Schweratom in der Umgebung eines aromatischen Moleküls die dynamischen Eigenschaften seines niedrigsten Triplets beträchtlich ändern kann. Obwohl schon viel Arbeit in Theorie und Experiment aufgewandt wurde, um den Einfluß eines äußeren Schweratoms auf ein Testmolekül zu untersuchen, sind die Details der Wechselwirkung noch immer unklar<sup>2</sup>. Es wurde versucht die Natur der durch das Fremdatom eingekoppelten Zwischenzustände zu bestimmen, um so Aussagen über den Mechanismus der Ankopplung machen zu können<sup>3</sup>. Auch die direkte Spin-Bahn-Kopplung, bei der das „aromatische“ Elektron seine Spin-Bahn-Wechselwirkung im Feld des Fremdatoms erhöht, wurde sehr ausführlich diskutiert<sup>4</sup>.

Seit längerer Zeit bereits wird auch die PMDR-Technik (phosphorescence microwave double resonance) zur Untersuchung der externen Spin-Bahn-Kopplung angewandt. So wurde in einigen Fällen gefunden, daß vornehmlich der „out of plane“ polarisierte Spinzustand  $T^x$  (vgl. Abb. 1) durch das externe Schweratom beeinflusst wird<sup>5</sup>. Diese Beobachtung ist völlig analog zum inneren Schweratom-effekt<sup>6</sup>. In diesem Fall wurde dieser Sachverhalt über eine Schwingungskopplung höherer Ordnung interpretiert. Beim äußeren Schweratomeffekt spielen Molekülschwingungen jedoch keine wesentliche Rolle, wie man aus dem Experiment weiß<sup>7</sup>.

Es ist das Ziel dieser Arbeit aus den Polarisations-

messungen der Phosphoreszenz von Naphthalin in einer Matrix, der in unterschiedlichen Konzentrationen Äthylhalogene beigemischt sind, Rückschlüsse auf die Art der Ankopplung des Schweratoms an den Aromaten zu ziehen. Außerdem sollen Aussagen über den spezifischen Einfluß des externen Schweratoms auf die drei Spinzustände des niedrigsten Triplets gemacht werden.

Naphthalin ist als Testmolekül für derartige Untersuchungen gut geeignet. Im OO-Übergang stammt die Emission zu einem hohen Prozentsatz aus dem  $T^y$ -Subniveau, ist also senkrecht zur Molekülebene polarisiert (s. Abbildung 1). Da überdies

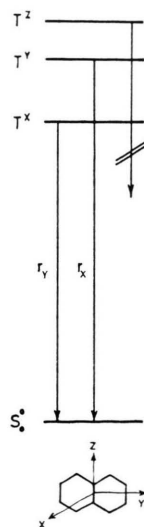


Abb. 1. Koordinatenachsen von Naphthalin und schematisches Energiediagramm für die Subzustände des niedrigsten Triplets.

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Friedrich, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, Arcisstraße 21, D-8000 München 2.

der OO-Übergang aus dem  $T^z$ -Niveau verboten ist, erreicht der Polarisationsgrad bei Erregung in den  $L_a$ -Übergang ( $z$ ) seinen negativen Extremwert. Die



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.

Abweichung von der ursprünglichen Polarisationsrichtung stellt ein sehr empfindliches Maß für den Einfluß des Fremdatoms dar. Außerdem lassen sich über die Polarisationsmessungen gut die Auswirkungen des externen Schweratoms auf das  $T^y - S_0$ -Übergangsverbot studieren.

### Experimentelles

Die Messungen wurden bei 77 K in einer glasigen Lösung durchgeführt, die aus einer Mischung von Äther, ETOH und Methanol im Verhältnis 1 : 7 : 2 (Volumenteile) bestand. Sie wurde jeweils mit 6, 30 und 60 Gewichtsprozenten Äthylhalogeniden dotiert.

Um sicher zu sein, daß die Matrix nicht selbst depolarisiert, wurde in jedem Fall das polarisierte Fluoreszenz-emissions- und Fluoreszenzerregerspektrum gemessen. Innerhalb der Fehlergrenze des Experiments ( $\Delta PG \approx \pm 0,025$ ) gab es keine Abweichungen im Polarisationsgrad (PG) verglichen mit

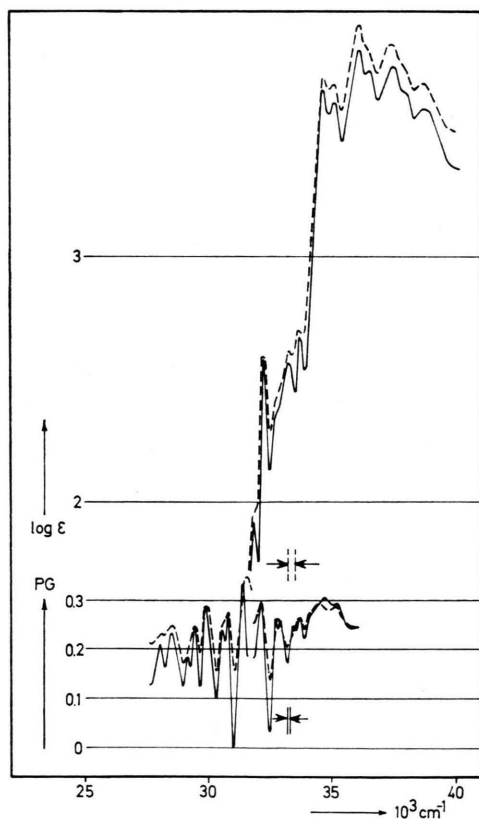


Abb. 2. Absorptionsspektren, polarisierte Fluoreszenz- und Erregerspektren von Naphthalin. Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf eine Lösung, die mit 30% Äthylbromid dotiert war. Die verwendeten mittleren Bandbreiten sind eingezeichnet.

dem Wert von Naphthalin in einer undotierten Matrix (vgl. Abbildung 2). In jedem Fall wurde auch das Phosphoreszenzerregerspektrum gemessen (Abb. 3), um die Möglichkeit auszuschließen, daß

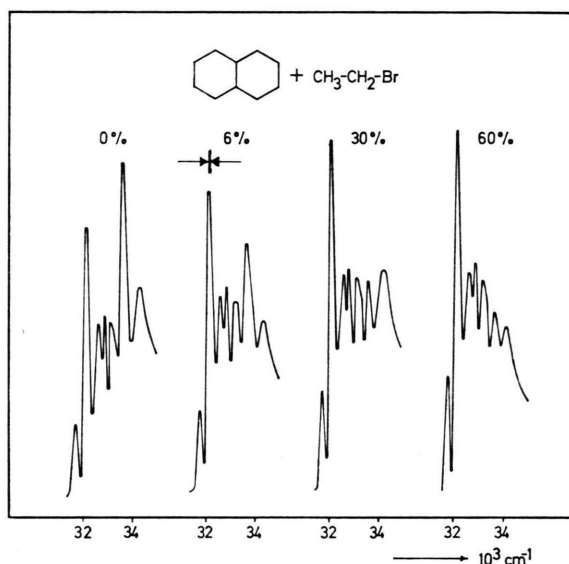


Abb. 3. Phosphoreszenzerregerspektren von Naphthalin in Lösung mit unterschiedlicher Konzentration an Äthylbromid.

der Triplettzustand von Naphthalin über Energietransfer vom Äthylhalogenid her besetzt wird. Obwohl sich einige Abweichungen hinsichtlich der Intensität einiger Schwingungsbanden von Fall zu Fall ergaben, war die Struktur des Erregerspektrums immer charakteristisch für Naphthalin. Mit Hilfe der Photoselektionsgleichungen<sup>6</sup> wurden aus den Meßwerten des Polarisationsgrades der Anteil der in der Molekülebene polarisierten Strahlung bestimmt (Abb. 5 und 6).

Die Emissionsspektren sind auf die spektrale Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Der Aufbau der Apparatur wurde bereits in früheren Arbeiten beschrieben<sup>6</sup>.

### Ergebnisse

Aus den Meßergebnissen, die in Abb. 4–7 zusammengefaßt sind, lassen sich folgende Feststellungen treffen:

1. Das Fremdatom hat praktisch keinen Einfluß auf die Form und Struktur der Phosphoreszenz von Naphthalin. Nur eine langwellige Verschiebung von  $50 - 100 \text{ cm}^{-1}$  ist zu beobachten (Abbildung 4). Die gleiche Feststellung trifft auch für die Absorption (Abb. 2) zu. Diese Beobachtungen zeigen, daß keine Komplexbildung im Sinne einer neuen chemischen Spezies auftritt.

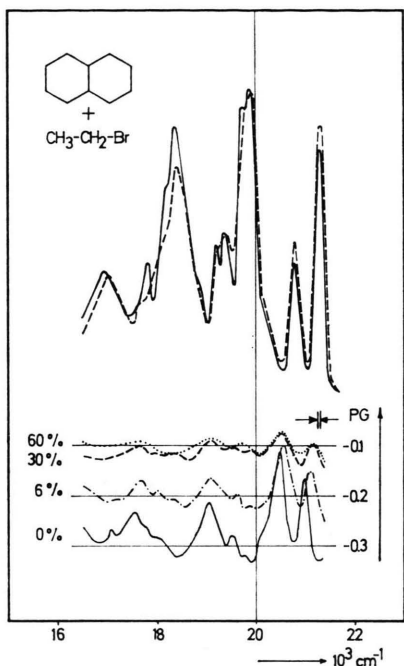


Abb. 4. Phosphoreszenzspektrum von Naphthalin und Polarisationsgrad der Phosphoreszenz. Das gestrichelte Emissionsspektrum ist in einer 30-proz. Äthylbromidlösung aufgenommen worden.

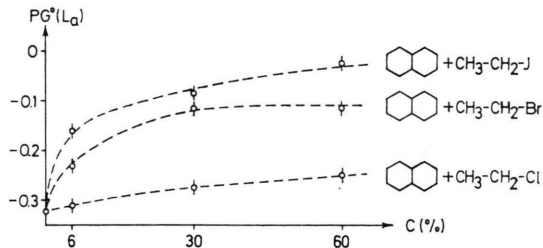


Abb. 5. Polarisationsgrad in OO-Übergang der Phosphoreszenz von Naphthalin als Funktion der Konzentration eines externen Schweratoms.

2. Im Gegensatz zu Struktur, Form und Lage des Phosphoreszenzspektrums ändert sich seine Polarisation drastisch. Der PG steigt für kleine Konzentrationen ziemlich steil an und scheint für höhere Konzentrationen in eine Art Sättigung zu münden (Abbildung 5). Da im ungestörten Molekül die Phosphoreszenz senkrecht zur Molekülebene polarisiert ist, folgt daraus, daß durch das externe Schweratom vornehmlich der in der Ebene polarisierte strahlende Zerfall intensiviert wird.

3. Aus den Abb. 5 und 6 sieht man, daß der Einfluß des Fremdatoms zunimmt, wenn seine Kernladung wächst (externer Schweratomeffekt).

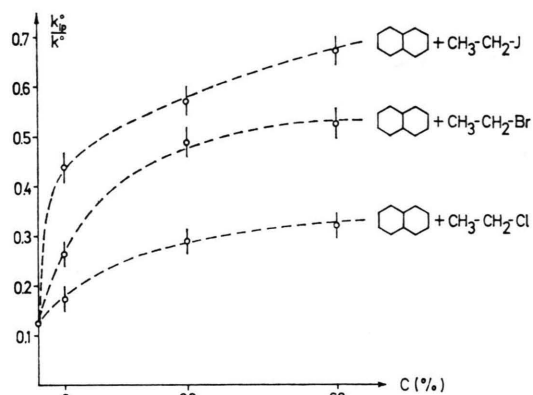


Abb. 6. Relative Rate der „in plane“ polarisierten Strahlung im OO-Übergang der Phosphoreszenz von Naphthalin bei verschiedenen Konzentrationen von Äthylhalogeniden.

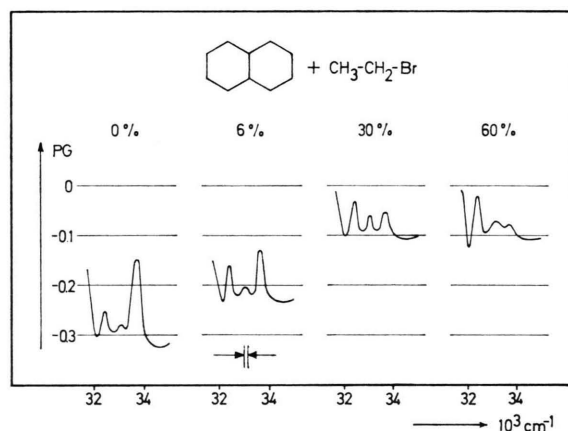


Abb. 7. Polarisierte Erregerspektren von Naphthalin bezogen auf den OO-Übergang der Phosphoreszenz bei unterschiedlicher Konzentration von Äthylbromid.

4. Aus den polarisierten Phosphoreszenzerregerspektren (Abb. 7) sieht man klar, daß die optischen Auswahlregeln, die für die Phosphoreszenz im ungestörten Naphthalin gelten, in Gegenwart eines externen Schweratoms zusammenbrechen. Diese Feststellung folgt aus der Beobachtung, daß der OO-Übergang auch eine z-polarisierte Komponente erhält (vgl. Abb. 1) wie aus dem Wert des PG bei Erregung in den La-Übergang (34.6 kK) hervorgeht.

### Diskussion

#### a) Ankopplung des Schweratoms und sein Einfluß auf die Subzustände von $T_1$

Die molekulare Spin-Bahn-Kopplung in aromatischen Kohlenwasserstoffen ist bei starrer Molekülgeometrie gewissen Symmetrieeinschränkungen unterworfen. Da der niedrigste Triplettzustand immer vom  $\pi\pi^*$ -Typ ist, transformiert sich von den drei

Spinsubzuständen nur der  $T^x$ -Zustand symmetrisch bei einer Spiegelung an der Molekülebene (Abbildung 1). Aus diesem Grund sind die Zwischenzustände im Matrixelement für den optischen Übergang für den  $T^x$ -Zustand vom  $\pi\pi^*$ -Typ, für den  $T^y$ -Zustand jedoch vom  $\sigma\pi^*$ -Typ. (Der Übergang aus

dem  $T^z$ -Zustand ist in Naphthalin verboten.) Um den Einfluß des äußeren Schweratoms auf den strahlenden Zerfall zu studieren, betrachten wir vom Übergangsmoment  $M_{S_0T_1}^{x,\alpha}$  nur die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators  $H_{SO}$  und führen sie über in Integrale über MOs

$$M_{S_0T_1}^{x,\alpha} \approx \sum_j \left[ \frac{\langle S_0 | H_{SO} | T_j^x \rangle \langle T_j^x | r_\alpha | T_1^x \rangle}{E_0 - E_j} + \frac{\langle S_0 | r_\alpha | S_j \rangle \langle S_j | H_{SO} | T_1^x \rangle}{E_1 - E_j} \right] \quad (1)$$

$$\langle S_j | H_{SO} | T_j^x \rangle \Rightarrow \begin{cases} \langle \pi_b | H_{SO} | \pi_{b'} \rangle, & \tau = x; \\ \langle \sigma_b | H_{SO} | \pi_{b'} \rangle, & \tau = y, z. \end{cases}$$

$\tau = x, y, z$  indiziert den Spinsubzustand,  $\alpha = x, y, z$  die Polarisationsrichtung. Bei den weiteren Überlegungen sind zwei Dinge zu berücksichtigen:

1. Um den Einfluß der Kernladung des Fremdatoms zu erklären, sind solche Terme zu berücksichtigen, die am Fremdatom einen atomaren Spin-Bahn-Kopplungsbetrag liefern (Einzentrenbeiträge). In allen anderen Termen wird die Kernladung zu stark abgeschirmt<sup>6</sup>.
2. Auf Grund der Wechselwirkung mit dem Fremdatom sind die MOs des gesamten Systems, Test- und Störmolekül, zu betrachten.

Die Vollständigkeit für ein nichtorthogonales Basissystem lautet

$$1 = \sum_{\lambda\lambda'} |u_{\lambda i}\rangle S_{u_{\lambda i}, u_{\lambda' j}}^{-1} \langle u_{\lambda' j}|. \quad (2)$$

$S_{u_{\lambda i}, u_{\lambda' j}}^{-1}$  ist die reziproke Überlappungsmatrix zwischen den Atomfunktionen  $u_{\lambda i}$  und  $u_{\lambda' j}$  an den Zentren  $i$  und  $j$ . Die Summation läuft über alle Quantenzahlen  $\lambda\lambda'$  und alle Zentren (einschließlich des Fremdatomzentrums  $h$ )  $i$  und  $j$ .

Schieben wir die Vollständigkeitsrelation in die Relation (1) ein, dann erhalten wir (im Rahmen

der gemachten Näherungen) z. B. für den Subzustand  $\tau = x$ :

$$\langle \pi_b | H_{SO} | \pi_{b'} \rangle = \langle u_{pzh} | H_{SO}^x(\mathbf{R}_h) | u_{pyh} \rangle \cdot \{ S_{u_{p,N}, u_{pzh}}^{-1} S_{u_{p,N}, u_{pyh}}^{-1} - S_{u_{p,N}, u_{pyh}}^{-1} S_{u_{p,N}, u_{pzh}}^{-1} \}. \quad (3)$$

Permutiert man  $x y z$  zyklisch, dann bekommt man die entsprechenden Ausdrücke für  $\tau = y$  und  $\tau = z$ . Dabei berücksichtigen wir nur die Überlappung mit den  $\pi$ -Orbitalen von Naphthalin.

Wir betrachten nun zunächst den Fall der sehr schwachen Ankopplung, d. h. die Spin-Bahn-Kopplungsbeiträge der  $\sigma\pi$ -Zustände des Aromaten sollen größer sein als der Beitrag des Schweratoms. In diesem Bereich beeinflusst das externe Schweratom hauptsächlich den  $T^x$ -Zustand (und speziell im Naphthalin auch den  $T^z$ -Zustand), da dieser im ursprünglichen Molekül nur über die schwache Spin-Bahn-Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen strahlen kann bzw. symmetrieverboten ist. Ein gleiches Ergebnis wurde auch von Zinsli und El-Sayed im Fall der Pyrazins gefunden<sup>9</sup>.

Wächst der Beitrag der externen Spin-Bahn-Kopplung in die Größenordnung der molekularen  $\sigma\pi$ -Beiträge, dann werden die optischen Auswahlregeln

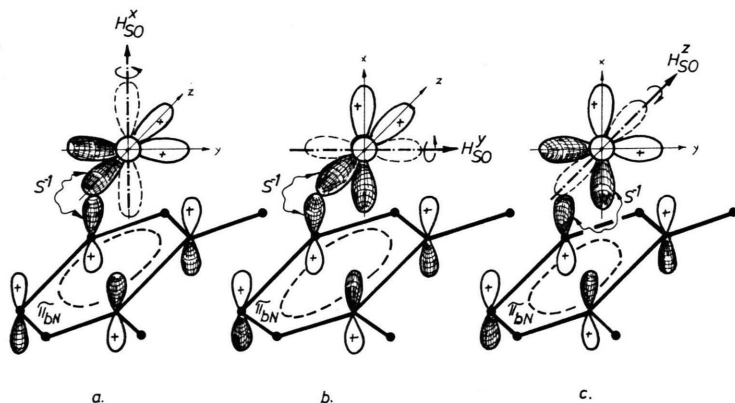


Abb. 8. Schematische Darstellung der Spin-Bahn-Kopplung eines Fremdatoms mit Naphthalin. a) Ankopplung von  $\pi$ -MOs über  $H_{SO}^x$  ( $T^x$ ). b) Ankopplung von  $\pi$ -MOs über  $H_{SO}^y$  ( $T^y$ ). c) Ankopplung von  $\pi$ -MOs über  $H_{SO}^z$  ( $T^z$ ).

zerstört. Aus Abb. 8 ist klar erkennbar, daß dann nicht nur über die  $x$ -Komponente sondern auch über die  $y$ - und  $z$ -Komponente von  $H_{SO}$   $\pi\pi^*$ -Zwischenzustände eingekoppelt werden können. Die Emission aus allen drei Subzuständen ist dann vorzugsweise in der Molekülebene polarisiert. Die Wahrscheinlichkeit, daß  $\sigma\pi$ -Zustände eingekoppelt werden, scheint wegen der kleineren Überlappungsintegrale wesentlich geringer. Aus dem Gesagten ist nun auch verständlich, daß das Übergangsverbot aus dem  $T^z$ -Zustand über die externe Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben wird.

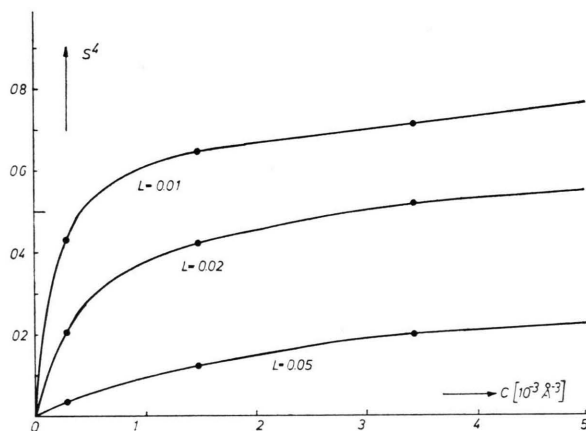


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der vierten Potenz des Überlappungsintegrals. Die eingezeichneten Punkte beziehen sich auf die im Experiment verwendeten Konzentrationen.

Die Überlappungsintegrale, die in Gl. (3) eingehen, sind neben anderen Größen sehr stark von der gegenseitigen Position von Schweratom und Naphthalinmolekül abhängig. Man kann durchaus Positionen angeben bei denen ein Subzustand wesentlich stärker durch das Fremdatom beeinflusst wird als die anderen, auch bei starker Ankopplung. Somit lassen sich in das betrachtete Modell auch die Meßergebnisse von Schweitzer *et al.*<sup>5</sup> und Cheng *et al.* einordnen, die gefunden hatten, daß für einige Systeme wie z. B. Naphthalin in p-Dibrombenzolkristall der  $T^x$ -Zustand durch das Schweratom in der Matrix vom ursprünglich schwächsten zum aktivsten Zustand im strahlenden Zerfall wird.

#### b) Abhängigkeit der externen Spin-Bahn-Kopplung von der Konzentration des Schweratoms

Aus Gl. (3) geht hervor, daß in dem betrachteten Modell die Abhängigkeit der externen Spin-Bahn-Kopplung vom zwischenmolekularen Abstand und

damit von der Konzentration des Fremdatoms durch die Überlappungsintegrale bestimmt wird und nicht etwa durch die Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators<sup>4</sup>, die eine gänzlich andere Abhängigkeit vom zwischenmolekularen Abstand zeigen ( $\sim 1/R^3$ ). Der Betrag dieser Überlappungsintegrale hängt vom Schweratom ab. Sie können nicht mehr wie im Fall des C-Atoms durch Slater-Funktionen beschrieben werden, da diese Funktionen nicht der Tatsache Rechnung tragen, daß im Radialanteil Knoten auftreten können. Dies hat zur Folge, daß ein Teil der betrachteten Funktion in größerem Abstand vom Zentrum lokalisiert ist, und daß daher die Überlappung bei konstantem Abstand mit steigender Kernladung zunimmt. Es gibt also nicht nur im Matrixelement von  $H_{SO}$  einen Schweratomeffekt, sondern auch in den Überlappungsintegralen. Diese Interpretation wird unterstützt durch die hochaufgelösten Phosphoreszenzspektren von Naphthalin in Halogenkristallen<sup>7</sup>. Es tritt mit zunehmender Kernladung des Halogens eine wachsende Phononenverbreiterung der Phosphoreszenzlinien auf. Mit zunehmender Überlappung wird der Einfluß der Gitterschwingungen stärker. Die gleiche Beobachtung wurde auch am p-Benzochinon in Di-Br-Benzol gemacht<sup>10</sup>.

Da man weder die Atomfunktionen der Halogene, noch die gegenseitige Orientierung der Partner kennt, ist es unmöglich einen genaueren Wert für die Überlappungsintegrale anzugeben. Wir wissen jedoch, daß sie näherungsweise wie  $\exp\{-1,24 L/c^{1/3}\}$  variieren<sup>11</sup>.  $L$  ist eine Konstante, deren Kehrwert die mittlere Ausdehnung der beiden betrachteten Orbitale repräsentiert,  $C = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{R_3}$  ist die Konzentration des Störmoleküls,  $2R$  der Abstand zwischen Test- und Störmolekül. Berücksichtigt man, daß für die Außerdiagonalglieder der Überlappmatrix näherungsweise  $(S^{-1})_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}$  gilt, dann ist die strahlende Rate nach Gl. (3) etwa proportional zu  $S^4$ . Diese Funktion ist für  $L^{-1} = 100, 50, 20 \text{ Å}$  in Abb. 9 dargestellt. Die eingezeichneten Punkte geben die im Experiment verwendeten Konzentrationen an. Man sieht, daß die Meßergebnisse in Abb. 6 qualitativ eine solche Abhängigkeit zeigen.

#### Zusammenfassung

Mit Hilfe der Polarisationsgradspektroskopie wurde der Einfluß von äußeren Schweratomen auf die Eigenschaften des niedrigsten Triplets aromatischer Moleküle untersucht. Als Testmolekül wurde



Naphthalin verwendet. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Obwohl das Fremdatom praktisch keinen Einfluß auf die Struktur und Lage der Emissions- und Absorptionsspektren aufweist, ändert sich die Polarisation der Phosphoreszenz stark. Aus den Polarisationsgradspektren findet man, daß durch das äußere Schweratom die optischen Auswahlregeln, die im isolierten Naphthalin gelten, zusammenbrechen. Es wird vornehmlich der in der Molekülebene polarisierte Zerfall begünstigt. Die strahlende Aktivität des  $T^x$ - und  $T^z$ -Zustands nimmt vergleichsweise stärker zu als die des  $T^y$ -Subzustandes.

2. Die Abhängigkeit der strahlenden Rate von der Konzentration an Fremdatomen läßt sich qualitativ gut durch die Abstandsabhängigkeit der Überlappungsintegrale beschreiben. Damit folgt, daß die externe Spin-Bahn-Kopplung durch den atomaren Spin-Bahn-Kopplungsbeitrag am Fremdatom bestimmt wird und daß Mehrzentrenterme in der Tat keine Rolle spielen.

Die Autoren danken Herrn Dr. F. Metz für viele wertvolle Diskussionsbeiträge sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> M. Kasha, J. Chem. Phys. **20**, 7 [1952].

<sup>2</sup> S. P. McGlynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall, London 1969.

<sup>3</sup> G. G. Giachino u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **52**, 1106 [1970]. — R. H. Holfeldt, R. Sahai u. S. H. Lin, J. Chem. Phys. **53**, 4512 [1970].

<sup>4</sup> K. C. Lin u. S. H. Lin, Mol. Phys. **21**, 1106 [1971].

<sup>5</sup> T. H. Cheng, N. Hirota u. S. W. Mao, Chem. Phys. Lett. **15**, 274 [1972]. — D. Schweitzer, A. H. Maki u. J. Zuclich, XVII Congress Ampere Turku 1972.

<sup>6</sup> J. Friedrich, F. Metz u. F. Dörr, Mol. Phys. **30**, 289 [1975]. — J. Friedrich, F. Metz u. F. Dörr, Ber. Bunsenges.

ges. **78**, 1214 [1974]. — J. Friedrich, J. Vogel, W. Windhager u. F. Dörr, Z. Naturforsch. **31a**, 61 [1976].

<sup>7</sup> G. G. Giachino u. D. R. Kearns, J. Chem. Phys. **53**, 3886 [1971]. — B. W. Gash u. S. D. Coulson, J. Chem. Phys. **59**, 3528 [1973].

<sup>8</sup> J. Czekalla, W. Liptay u. E. Döllefeld, Ber. Bunsenges. **68**, 80 [1964].

<sup>9</sup> P. E. Zinsli u. M. A. El-Sayed, Chem. Phys. Lett. **36**, 290 [1975].

<sup>10</sup> H. Veenfliet u. D. A. Wiersma, Chem. Phys. **8**, 432 [1975].

<sup>11</sup> C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. **49**, 1445 [1951].