

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 17 February 2013, At: 06:01

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl15>

### ESR-Untersuchungen an Naphthalin-d<sub>8</sub>: Naphthalin-h<sub>8</sub>-Mischkristallen in deren Triplett-Zustand

M. Schwoerer<sup>a</sup> & H. C. Wolf<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Aus dem 3. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: M. Schwoerer & H. C. Wolf (1967): ESR-Untersuchungen an Naphthalin-d<sub>8</sub>: Naphthalin-h<sub>8</sub>-Mischkristallen in deren Triplett-Zustand, Molecular Crystals, 3:2, 177-213

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406708083438>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages

whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ESR-Untersuchungen an Naphthalin-d<sub>8</sub>: Naphthalin-h<sub>8</sub>-Mischkristallen in deren Triplett-Zustand

M. SCHWOERER und H. C. WOLF

Aus dem 3. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Stuttgart

Received May 22, 1967

**Zusammenfassung**—In Mischkristallen aus perdeutertem Naphthalin (N-d<sub>8</sub>) und normalem Naphthalin (N-h<sub>8</sub>) wurde die ESR-Absorption während der UV-Bestrahlung bei 4,2°K gemessen. Neben den bekannten ESR-Linien von isolierten N-h<sub>8</sub>-Molekülen im Triplett-Zustand treten bei dem isotopisch verdünnten System weitere Absorptionslinien auf, die Paaren von nächstbenachbarten N-h<sub>8</sub>-Molekülen zugeordnet werden müssen. Wir nennen sie *M*-Linien. Zwischen den benachbarten N-h<sub>8</sub>-Molekülen oszilliert die Triplett-Anregungsenergie auf Grund der Austauschwechselwirkung. Aus der Linienbreite der *M*-Linien erhält man die Grösse der Triplett-Austauschwechselwirkung zweier nächstbenachbarter Naphthalin-Moleküle in der Einheitszelle zu  $J/hc = (5 \pm 0,7) \text{ cm}^{-1}$ . Daneben beobachtet man auch ESR-Linien von N-h<sub>8</sub>-Trimeren im Triplett-Zustand. Ferner wird über erste Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Relaxation und der Lebensdauer des metastabilen Triplett-Zustands berichtet.

**Abstract**—Mixed crystals of perdeuterated naphthalene (N-d<sub>8</sub>) and normal naphthalene (N-h<sub>8</sub>) were investigated by epr-absorption during the UV-irradiation at 4.2°K. Besides the well-known epr-lines of the isolated N-h<sub>8</sub> molecules in their lowest triplet state one observes in this isotopically dilute system new epr-lines. We call them *M*-lines. They are due to pairs of N-h<sub>8</sub> molecules as nearest neighbours. Caused by exchange interaction the triplet excitation oscillates quickly between the two molecules. The triplet exchange energy of two nearest neighboured N-h<sub>8</sub> molecules within the unit cell is found from the line width of the *M*-lines to be  $J/hc = (5 \pm 0.7) \text{ cm}^{-1}$ . Furthermore one observes epr-lines of N-h<sub>8</sub> trimers in the triplet state. Preliminary results are reported concerning the concentration dependence of the relaxation and of the lifetime of the metastable triplet state.

## 1. Einleitung

Das Elektronenspin-Resonanz-(ESR)-Spektrum des metastabilen Triplett-Zustandes eines organischen Moleküls wurde zuerst an

Naphthalin in einer einkristallinen Durol-Matrix untersucht.<sup>1</sup> In dieser ersten Arbeit und in den daran anschliessenden Untersuchungen an anderen Molekülen und in anderen Wirtskristallen wurde die ESR-Absorption isolierter Moleküle gemessen.<sup>2, 3, 4</sup> Die Konzentration der untersuchten Moleküle war in keinem Falle grösser als ca. 0,5%. Zwischenmolekulare Wechselwirkung und Energieübertragung hat in solchen Systemen keinen Einfluss auf die *Struktur* des ESR-Spektrums.<sup>5, 6, 7</sup>

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der zwischenmolekularen Wechselwirkung und des Austausches von Anregungsenergie im Triplett-Zustand mit Hilfe der ESR-Spektroskopie. Die Lebensdauer von Triplett-Excitonen in reinen Kristallen (z.B. Naphthalin oder Anthrazen) ist bisher für eine Messung der ESR-Absorption zu kurz.\* Wir wählten deshalb ein Mischsystem, bei dem sich hohe Gastkonzentrationen im Einkristall herstellen lassen: normales Naphthalin (Naphthalin-h<sub>8</sub>) als Gast in einer Matrix aus vollständig deuteriertem Naphthalin (Naphthalin-d<sub>8</sub>).

Dieses Mischsystem war bereits früher<sup>8</sup> zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Davydov-Aufspaltung im Singulett-Zustand benutzt worden. Optische Untersuchungen am Triplett-Zustand dieses Systems betreffen die Phosphoreszenz<sup>9</sup> und die verzögerte Fluoreszenz.<sup>10</sup>

Triplett-Excitonen in reinen Polyacen-Kristallen wurden experimentell zunächst durch die verzögerte Fluoreszenz<sup>11</sup> und später durch Messung der Davydov-Aufspaltung in Naphthalin<sup>12</sup> nachgewiesen. Die Feinstruktur der ESR-Spektren von Triplett-Excitonen wurde theoretisch berechnet.<sup>13</sup> Die Frequenz des Triplett-Energieaustausches zwischen den Molekülen eines Kristalls und die Davydov-Aufspaltung wurden ebenfalls bereits theoretisch berechnet.<sup>14</sup>

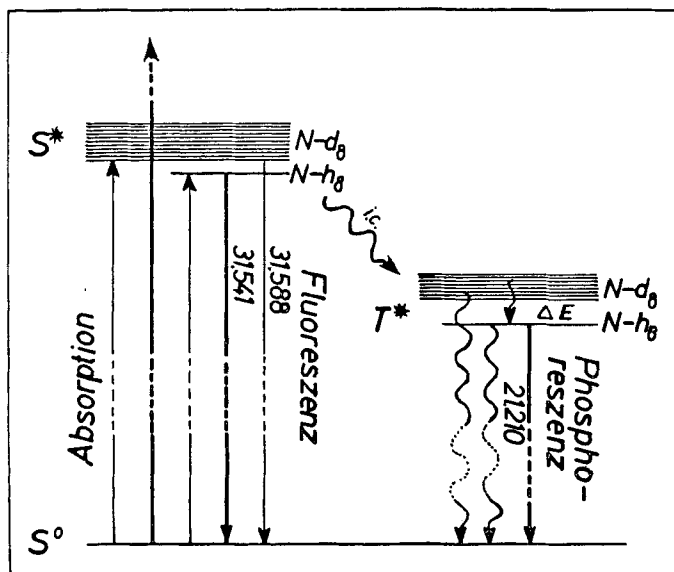
Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Beobachtung des Triplett-Energieaustausches zwischen Paaren benachbarter Gastmoleküle und die Messung der Austauschfrequenz. Dies ist der

\* Amerkung während des Drucks: Inzwischen ist es gelungen, die ESR-Absorption von Triplett-Excitonen in Anthrazen-Einkristallen nachzuweisen: D. Haarer, D. Schmid und H. C. Wolf: *phys. stat. sol.* **23** (Heft 2), 1967.

wichtigste Schritt auf dem Wege vom lokalisierten Anregungszustand des einzelnen Moleküls zum Triplett-Exciton. Die hier gewonnenen Ergebnisse können deshalb unmittelbar mit den genannten Arbeiten über Triplett-Excitonen verglichen werden. Sie ermöglichen eine Berechnung der Davydov-Aufspaltung und des Diffusionskoeffizienten von Triplett-Excitonen.

## 2. Das Mischsystem Naphthalin- $d_8$ :Naphthalin- $h_8$

Figur 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Energie-Niveauschema des Systems Naphthalin- $d_8$ :Naphthalin- $h_8$  (bei kleiner Gast-Konzentration). Der O-O-Übergang des tiefsten Triplett-Zustandes von Naphthalin- $h_8$  liegt bei  $21\,210\text{ cm}^{-1}$ .<sup>9</sup> Der Abstand



Figur 1. Vereinfachtes Niveauschema der  $N-d_8:N-h_8$  Mischkristalle bei kleiner  $N-h_8$ -Konzentration.

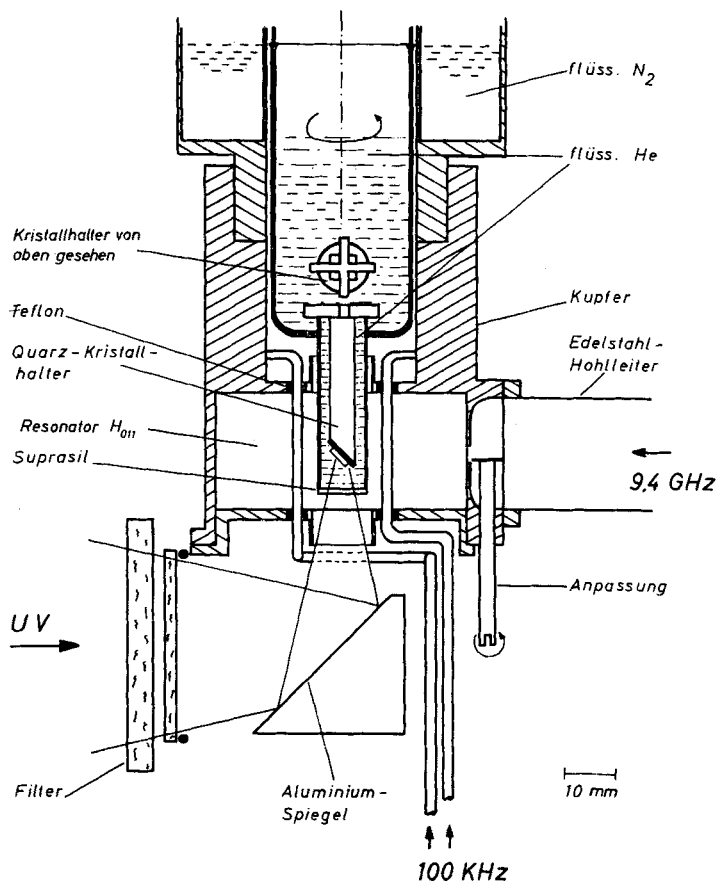
$\Delta E$  zum Triplett-Excitonenband des Naphthalin- $d_8$ -Wirtskristalls beträgt *ca.*  $100\text{ cm}^{-1}$ .<sup>10</sup>

Der Kristall wird durch Lichteinstrahlung in das Singulett-System  $S^*$  angeregt. Von hier gelangt die Anregungsenergie strahlungslos in das Triplett-System  $T^*$ . Bei tiefen Temperaturen sind die Gastmoleküle Fallen für die Anregungsenergie. Bereits bei *ca.*  $10^\circ\text{K}$  werden diese Fallen so stark thermisch entleert,<sup>10</sup> dass

eine Beobachtung der ESR-Absorption nicht mehr möglich ist. Deshalb mussten alle Messungen bei Temperaturen unterhalb  $10^{\circ}\text{K}$  durchgeführt werden.

### 3. Messanordnung

Der *Kryostat* zur Messung von ESR-Spektren bei der Temperatur des flüssigen Heliums unter gleichzeitiger Lichteinstrahlung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Der Kristall befindet sich in einem



Figur 2. Kryostat. Der zylindrische Resonator ist mit Styrofoam gefüllt. Der äussere Vakuummantel und der obere Teil des Kryostaten sind nicht gezeichnet.

Quarzrohr von 10,5 mm äusserem Durchmesser. Das Quarzrohr ist unten mit einem geschliffenen Suprasilfenster abgeschlossen. Es stellt das untere Ende des Heliumgefässes dar. Der Kristall taucht somit direkt in das flüssige Helium ein.

Der *Resonator* ist zylindrisch vom Typ  $\text{H}_{011}$ . Er befindet sich auf der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Im Resonator ist noch eine isoliert durchgeführte Schleife zur hochfrequenten Magnetfeld-Modulation (100 kHz) angebracht. Ein noch innerhalb des Kryostaten befindlicher Luft-Transformator koppelt das Modulationsfeld an. Im übrigen ist der Resonator zur Vermeidung von Gasentladungen mit Styrofoam gefüllt. Die Güte des gefüllten Resonators betrug *ca.* 18 000. Die Ankopplung des Resonators an die Mikrowellenbrücke erfolgt über einen Hohlleiter aus Edelstahl und eine Iris in der Resonatorwand. Zur Anpassung wird ein verschiebbares Metallplättchen auf einer Teflonscheibe verwendet.

Das ESR-Spektrometer war das X-Band Spektrometer Varian V4502. Die Mikrowellenbrücke war dabei umgebaut,<sup>15</sup> sodass Absorptionsmessungen mit extrem kleiner Mikrowellenleistung ( $5 \cdot 10^{-9}$  Watt) möglich waren.

Die Anregung der Kristalle in den Triplett-Zustand erfolgte mit dem Licht einer Quecksilberlampe HBO 200 (Osram), aus dem durch Filter (1 mm UG 11 Schott-Glasfilter, 20 mm gesättigte  $\text{NiSO}_4\text{-CoSO}_4$ -Lösung) der Bereich um  $313 \text{ m}\mu$  isoliert war.<sup>16</sup>

#### 4. Die Kristalle

Naphthalin kristallisiert monoklin. Der Neigungswinkel zwischen der *a*- und der *c*-Achse beträgt  $122,7^\circ$ . Die (*ab*)-Ebene ist Spaltebene.<sup>17</sup> Die Einheitszelle des Kristalls enthält zwei Moleküle, welche durch Spiegelung an der (*ac*)-Ebene ineinander übergehen. Wir werden im folgenden die beiden verschieden orientierten Moleküle *A*- und *B*-Moleküle nennen.

Die Winkel zwischen den Molekülhauptachsen *x*, *y* und *z* und den kristallographischen Achsen *a*, *b* und *c'* sind von Robertson<sup>17</sup> bestimmt worden. *x* und *y* ist die lange bzw. die kurze Hauptachse in der Molekülebene, *z* steht senkrecht auf der Ebene (Fig. 3). Die

Winkel  $\chi$ ,  $\psi$  und  $\omega$  zwischen der  $x$ -Achse und den Kristallachsen  $a$ ,  $b$  und  $c'$  betragen

$$\chi = 115,3^\circ$$

$$\psi = 102,6^\circ$$

$$\omega = 28,7^\circ.$$

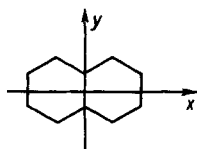
Die entsprechenden Winkel mit der  $y$ -Achse betragen

$$\chi' = 71,2^\circ$$

$$\psi' = 28,8^\circ$$

$$\omega' = 69,1^\circ.$$

Wenn der Kristall, wie bei unseren Experimenten, in ebenen Platten vorliegt, wobei die Flächen  $(ab)$ -Ebenen sind, können die



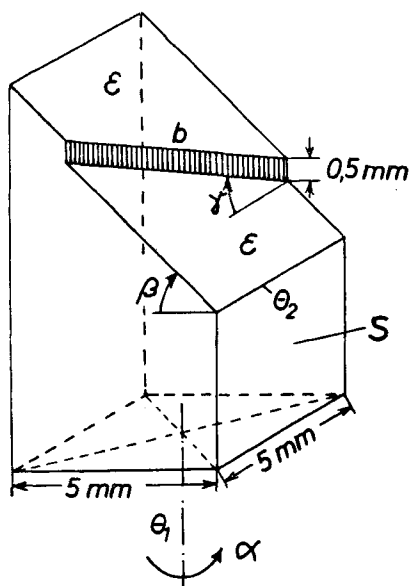
Figur 3. Molekülachsensystem.

$a$ - und die  $b$ -Achse unter dem Polarisationsmikroskop bestimmt werden,<sup>18</sup> wogegen die  $c$ -Achse aus dem ESR-Experiment bestimmt wird.<sup>1</sup>

Die Ausgangssubstanzen der Mischkristalle, Naphthalin- $d_8$  (Merck, Sharp und Dohme, Canada) und Naphthalin- $h_8$  (Ges. f. Teerverwertung Duisburg) wurden in 20 bzw. 200 Durchgängen zonengereinigt. Anschliessend wurden sie im gewünschten Verhältnis gemischt und in abgeschmolzenen Glasröhrchen aus der Schmelze zu Einkristallen gezogen. Der Durchmesser der Kristalle betrug etwa 9 mm. Hieraus wurden etwa 1 mm dicke Platten abgespalten. Die endgültige Grösse der Messproben war etwa  $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$ .

Wir verwendeten für unsere Messungen folgende molare N- $h_8$  Konzentrationen: 0,05%, 0,2%, 0,27%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20% und 50%. Wir nehmen an, dass die Mischung statistisch und voll-

Die makroskopische Qualität der Einkristalle schwankt, unabhängig von der N-h<sub>8</sub> Dotierung, von Kristall zu Kristall. Die Spaltflächen können ohne jede Struktur sein oder aber erhebliche Stufen und Verwerfungen aufweisen.



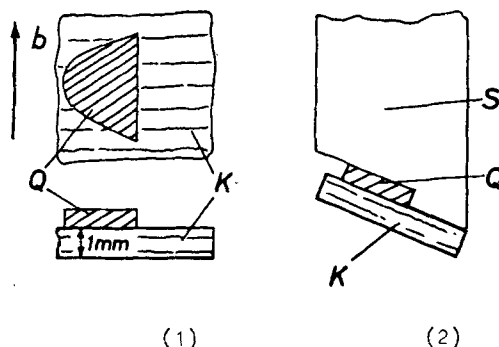
Figur 4. Schema der Quarzschablonen zur Drehung der Kristalle um die Molekülhauptachsen.  $S$  = Quarzschablone,  $\alpha$  = Drehwinkel,  $\Theta_1$  = Drehachse.

Die Kristalle wurden im Resonator so orientiert, dass bei Drehung des Heliumgefäßes um den Drehwinkel  $\alpha$  das Magnetfeld  $H_0$  in einer Hauptebene der Moleküle um  $\alpha$  gedreht wird. Das ist natürlich nur für eine der beiden Molekülsorten möglich. Wir nennen immer diejenigen *A*-Moleküle, für welche das Magnetfeld in der Hauptebene gedreht wird. Die zu dieser Orientierung notwendigen Schablonen fertigten wir aus Quarz. Figur 4 zeigt das Schema ihrer Konstruktion. Der Neigungswinkel  $\beta$  der Schrägfläche  $\epsilon$  gegen die Drehachse  $\theta_1$  und der Winkel  $\gamma$  der Kante  $b$  gegen

die Kante  $\theta_2$  wurden aus den Daten von Robertson berechnet. Sie betragen für die Drehung um die 3 Hauptachsen der *A*-Moleküle:

Drehachse	$\beta$	$\gamma$
<i>x</i>	28,7°	27,1°
<i>y</i>	69,1°	69,9°
<i>z</i>	71,3°	26,9°

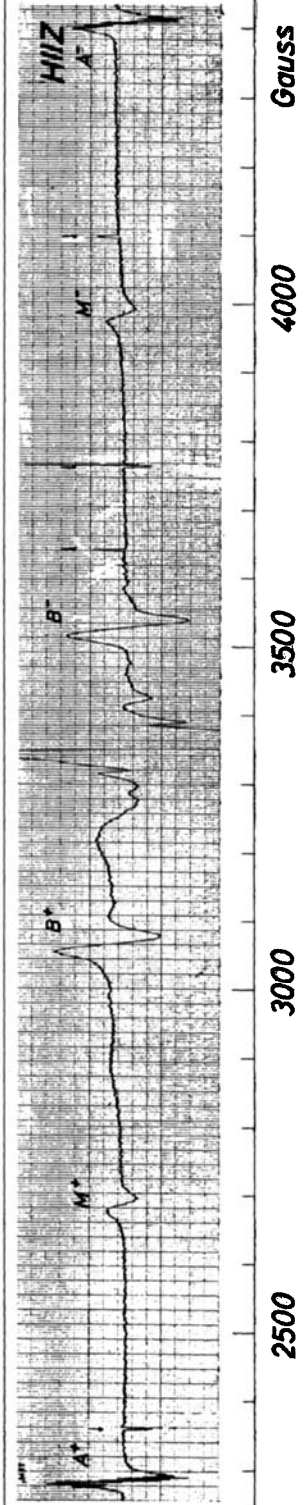
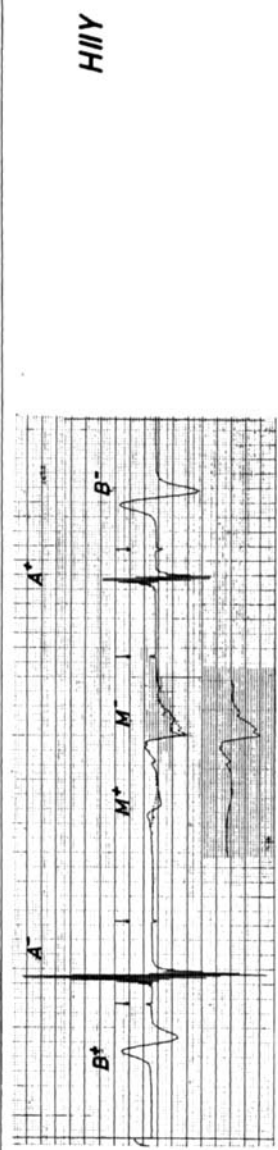
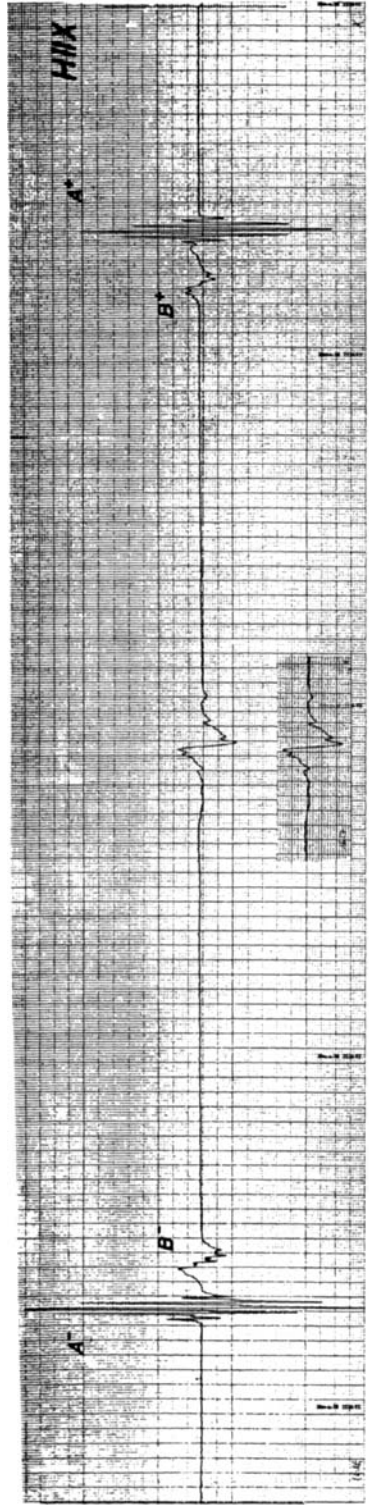
Die Kante *b* wurde in die Schablone *S* als Stufe von 0,5 mm Höhe eingeschliffen. Auf diese Schablonen wurden die Kristalle mit UHU so aufgeklebt, dass die kristallographische *b*-Achse mit der



Figur 5. Montage der Kristalle auf die Quarzschablonen *S*. *K* = Kristall, *Q* = Quarzplättchen.

Kante *b* übereinstimmt. Man erreicht dabei eine Genauigkeit von 0,5°–1,5° (je nach Kristallqualität) indem man in zwei Schritten vorgeht (Fig. 5): Zuerst wird ein Quarzplättchen (*Q*) von 0,5 mm Dicke unter dem Polarisationsmikroskop so auf den Kristall geklebt, dass die Kante von *Q* parallel zur *b*-Achse ist (1). Dann erst wird der Kristall auf die Schablone geklebt (2).

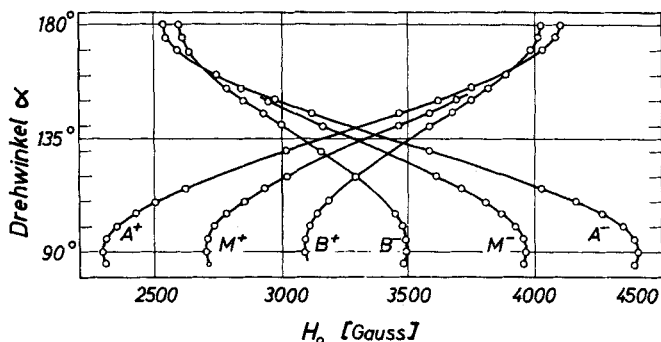
Figur 6. Hauptachsenspektren. An den mit ↓ bezeichneten Stellen wurde die Modulationsamplitude umgeschaltet, um die Hyperfeinstruktur nicht auszuschmieren. Die Liniengruppe bei  $H_0 = 3350$  Gauss gehört zu freien Radikalen, welche im Kristallhalter durch die UV-Bestrahlung gebildet werden. Bei  $H_0 \parallel x$  und  $H_0 \parallel y$  ist das obere Spektrum jeweils mit, das untere ohne UV-Bestrahlung gemessen. Bei  $H_0 \parallel x$  verschwinden die *M*-Linien unter den *B*-Linien.



## 5. Experimentelle Ergebnisse

### FEINSTRUKTUR

Figur 6 zeigt die Spektren eines N-d<sub>8</sub>:N-h<sub>8</sub>-Mischkristalls während der UV-Bestrahlung bei 3 verschiedenen Orientierungen des Kristalls im Magnetfeld  $H_0$ . Dieses Spektrum ist typisch für Konzentrationen zwischen 0,05 und 10%. Änderung der Konzentration führt lediglich zu einer Änderung der relativen Intensitäten im Spektrum.



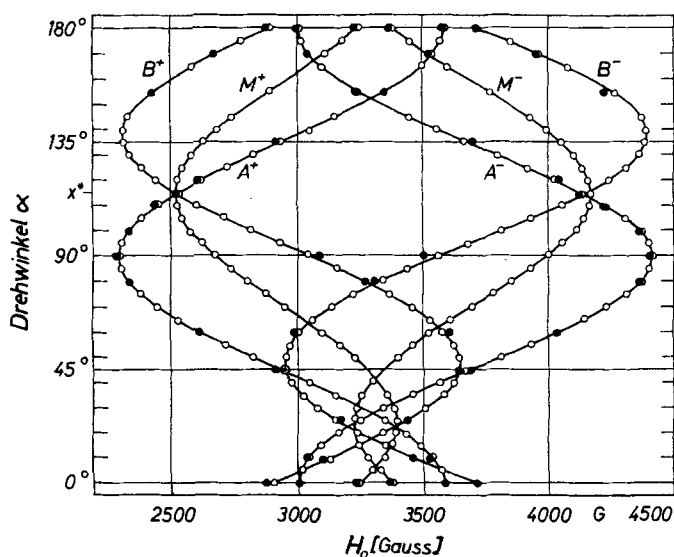
Figur 7. Winkelabhängigkeit der Resonanzstellen bei Drehung von  $H_0$  in der  $(xz)$ -Ebene der A-Moleküle.  $\alpha = 90^\circ$  entspricht  $H_0$  parallel zur z-Achse.

Man beobachtet 6 metastabile ESR-Linien, die mit  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B^+$ ,  $B^-$ ,  $M^+$  und  $M^-$  bezeichnet werden. Ihre Winkelabhängigkeit bei einer Drehung des  $H_0$ -Feldes in der  $(xz)$ -Ebene und in der  $(yz)$ -Ebene ist in den Figuren 7 und 8 dargestellt. Es handelt sich in allen Fällen um Übergänge mit  $\Delta m_s = 1$ . Mit + sind die Uebergänge  $m_s = 0 \rightarrow m_s = +1$  bezeichnet, mit - die Uebergänge  $m_s = -1 \rightarrow m_s = 0$ .

Die mit  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B^+$  und  $B^-$  bezeichneten Linien lassen sich durch Vergleich mit den Messungen der ESR-Absorption von Naphthalin in Durol oder in Diphenyl leicht dem Triplett-Zustand isolierter Naphthalin-h<sub>8</sub>-Moleküle in der d<sub>8</sub>-Matrix zuordnen. Ihre Lage wird durch den Spin-Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_s = \mu_B \vec{H}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

mit  $S=1$  beschrieben. Dabei sind  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $\vec{H}_0$  das statische Magnetfeld,  $\vec{S}$  der Vektoroperator des Spins,  $g$  ein



Figur 8. Winkelabhängigkeit der Resonanzstellen bei Drehung von  $H_0$  in der  $(yz)$ -Ebene der  $A$ -Moleküle.  $\alpha = 90^\circ$  entspricht  $H_0$  parallel zur  $z$ -Achse.  $\circ$  experimentelle Punkte,  $\bullet$  berechnete Punkte.

Tensor zweiter Stufe, welcher Reste von Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt und  $D$  und  $E$  die Feinstrukturkonstanten.<sup>1, 19, 20</sup> Die Zahlenwerte für die Konstanten sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1 Feinstrukturkonstanten von isolierten Naphthalin- $\text{h}_8$ -Molekülen in verschiedenen Wirtsgittern. Energie in  $\text{cm}^{-1}$

Wirt	$D/hc$	$E/hc$	$g_{xx}$	$g_{yy}$	$g_{zz}$
Naphthalin- $\text{d}_8$	+0,0994	-0,0154	2,0024	2,0027	2,0023
[Diese Arbeit]	$\pm 0,0003$	$\pm 0,0003$		$\pm 0,0005$	
Diphenyl <sup>2</sup>	+0,0992	-0,01545			
Durol <sup>1</sup>	+0,1012	-0,01410	2,0030	2,0030	2,0029

Die Hauptachsen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  des Feinstrukturtenors stimmen mit den Molekülhauptachsen überein. Die hier gemessenen Feinstruktur-Konstanten unterscheiden sich also nur wenig von den Konstanten, die man für Naphthalin- $h_8$  in anderen Matrizen misst.

Im folgenden soll auf die  $A$ - und  $B$ -Linien nicht ausführlicher eingegangen werden, da sie sich nur wenig von den bekannten Linien<sup>1</sup> unterscheiden.

### M-LINIEN

Die zwei  $M$ -Linien wurden in anderen Matrizen bisher nicht beobachtet. Auf sie bezieht sich der wesentliche Teil der folgenden Diskussionen.

Hervorstechendste Eigenschaft der  $M$ -Linien ist ihre Lage in der Mitte zwischen den  $A$ - und  $B$ -Linien: Unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes liegt  $M^+$  immer fast genau in der Mitte zwischen  $A^+$  und  $B^+$  beziehungsweise  $M^-$  zwischen  $A^-$  und  $B^-$ .

Die Lage der beiden  $M$ -Linien wird auch von einem Spin-Hamiltonoperator der Form (1):

$$\mathbf{H}_s^* = g^* \mu_B \vec{H}_0 \vec{S} + D^* S_{z*}^2 + E^*(S_{x*}^2 - S_{y*}^2) \quad (2)$$

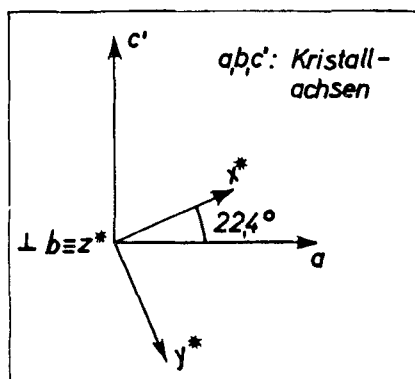
mit  $S = 1$  beschrieben.

$$\begin{aligned} \text{Dabei sind } D^*/hc &= -0,0059 \pm 0,0006 \text{ cm}^{-1} \\ E^*/hc &= +0,0485 \pm 0,0006 \text{ cm}^{-1} \\ g_{is}^* &= 2,0030 \pm 0,0010. \end{aligned} \quad (2a)$$

Die Hauptachsen  $x^*$ ,  $y^*$ , und  $z^*$  sind *nicht* gleich den Molekülhauptachsen, sondern sie sind mit den Kristallachsen auf's engste verknüpft. Die  $z^*$ -Achse ist mit der  $b$ -Achse identisch und die  $x^*$ -Achse geht aus der  $a$ -Achse des Kristalls durch eine Drehung um  $+22,4^\circ$  um die  $b$ -Achse hervor (vergleiche Fig. 9).

Im folgenden wird gezeigt, dass die  $M$ -Linien zu einfach angeregten Paaren von Naphthalin- $h_8$ -Molekülen in nächster, nicht translationsäquivalenter Nachbarschaft gehören. Der dazugehörige Spin-Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_s^*$  mit allen Konstanten (2a) und der Orientierung der Hauptachsen  $x^*$ ,  $y^*$  und  $z^*$  im Kristall wird im Abschnitt 6 vollständig und ohne jede Anpassung an die

gemessenen  $M$ -Linien berechnet. Wir müssen hier also die Konstanten (2a) nicht aus dem Experiment bestimmen, sondern nur prüfen, ob die mit den Konstanten (2a) berechnete Winkelabhängigkeit mit der experimentellen Winkelabhängigkeit der



Figur 9. Hauptachsensystem  $x^*, y^*, z^*$  von  $H_i^*$ .  $a, b$  und  $c'$  sind die Kristallachsen.  $b$  und  $z^*$  stehen senkrecht auf der Zeichenebene.

$M$ -Linien übereinstimmt. Dieser Vergleich erfolgte nach einem Verfahren von Vincent und Maki,<sup>4</sup> Dabei wird die Funktion

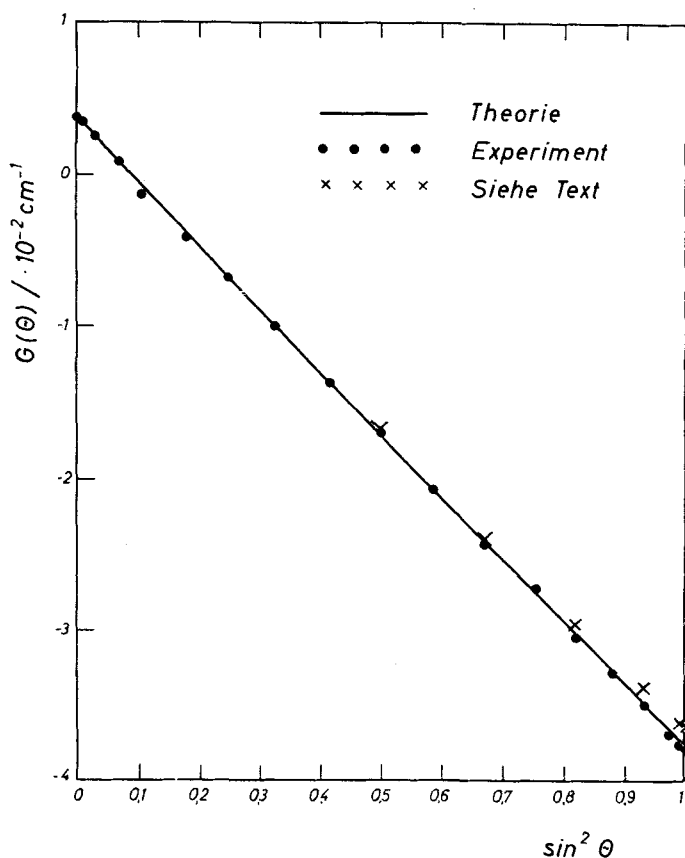
$$G(\Theta) = \mu_B^2 / 2\hbar\omega_0 \cdot [(H^-)^2 - (H^+)^2] \quad (3)$$

einerseits aus den theoretischen Konstanten  $D^*, E^*$  und  $g^*$ , und andererseits aus den Messwerten der Resonanzstellen  $H^-$  und  $H^+$  berechnet. Figur 10 zeigt  $G(\Theta)$  bei einer Drehung des Magnetfelds in der  $(yz)$ -Ebene der  $A$ -Moleküle (vergl. Fig. 8). Dabei ist  $\Theta = \alpha - 25^\circ$ . Die Punkte sind aus den Resonanzstellen nach (3) berechnet. Die Kreuze würden den  $M$ -Linien entsprechen, wenn diese nicht nur annähernd, sondern exakt in der Mitte zwischen den  $A$  und  $B$  Linien lägen. Die ausgezogene Linie ist mit den Konstanten (2a) berechnet.

#### HYPERFEINSTRUKTUR DER A- UND B-LINIEN

Eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur zeigen die  $A$ -Linien, wenn das Magnetfeld  $H_0$  parallel zu den Molekülachsen  $x, y$  oder  $z$  liegt. Diese Hyperfeinstruktur ist unabhängig von der Konzentration  $c$ .

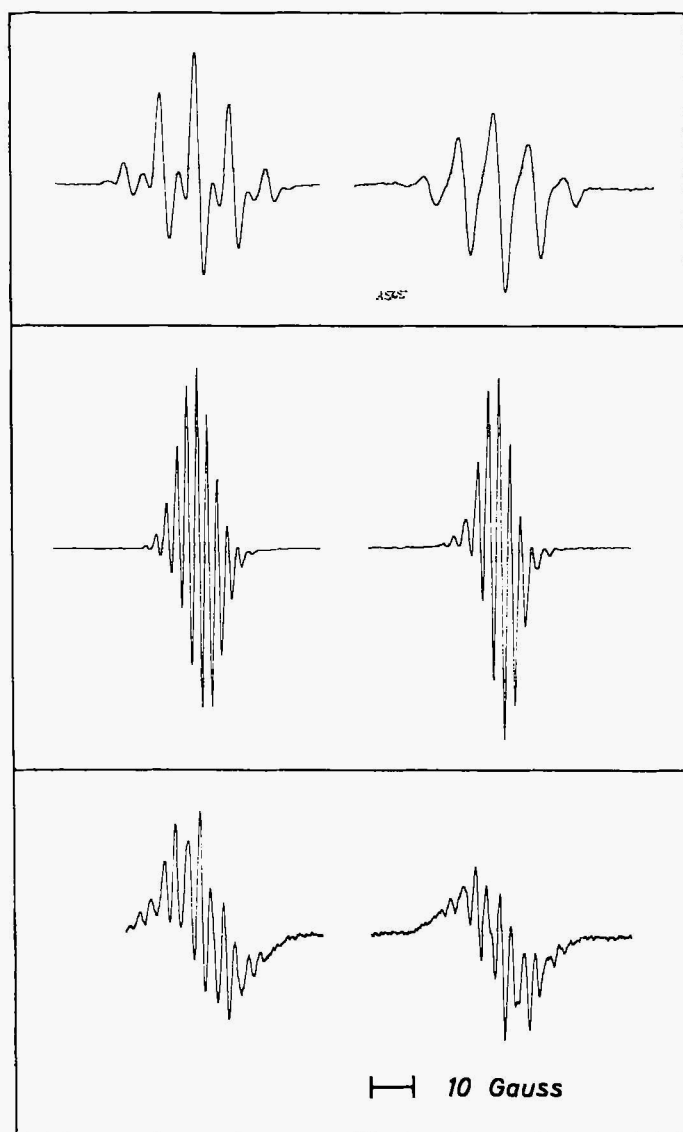
Ausserhalb der Hauptachsenorientierungen von  $H_0$  ist die Hyperfeinstruktur der 4  $A$  und  $B$ -Linien im allgemeinen unaufgelöst.



Figur 10. Die Winkelabhängigkeit der Aufspaltung der  $M$ -Linien bei einer Drehung von  $H_0$  in der  $(yz)$ -Ebene der  $A$ -Moleküle.

(a)  $H_0$  parallel zur  $x$ -Achse.

Figur 11 (oben) zeigt die Hyperfeinstruktur der beiden  $A$ -Linien ( $A_x^\pm$ ) wenn  $H_0$  parallel zur  $x$ -Achse liegt. Die Linien sind in erster Linie in 5 Komponenten, die Niederfeldlinie zusätzlich in 6 Satelliten aufgespalten. Die Abstände der Hauptkomponenten der Niederfeldlinie betragen 8,1–8,0–8,0–8,1 Gauss, der Abstand der Wende-



Figur 11. Hyperfeinstruktur der A-Linien. Links: Niederfeldlinien, rechts: Hochfeldlinien.  $c = 2\%$ .

oben:  $H_0$  parallel zur  $x$ -Achse

Mitte:  $H_0$  parallel zur  $y$ -Achse

unten:  $H_0$  parallel zur  $z$ -Achse

punkte dieser Komponenten ( $2,1 \pm 0,1$ ) Gauss und deren Intensitätsverhältnis 0,92:4,0:6,15:4,0:0,92. Das Intensitätsverhältnis der Satelliten beträgt, geordnet nach steigendem Feld, 1:6:11:10:3,6:0,8.

Gegenüber der von Hutchinson und Mangum<sup>1</sup> in N-h<sub>8</sub> in Durol bei der Temperatur des flüssigen N<sub>2</sub> beobachteten Hyperfeinstruktur der  $A_x$ -Linien besteht also ausser den Satelliten kein wesentlicher Unterschied. Die 5 Hauptkomponenten rühren von der Hyperfeinwechselwirkung mit den  $\alpha$ -Protonen her, deren Breite von der unaufgelösten Hyperfeinstruktur durch Wechselwirkung mit den  $\beta$ -Protonen der Moleküle und mit den Deuteronen des Gitters.

Da wir später nicht mehr auf die Hyperfeinstruktur im Detail eingehen, wollen wir hier einige qualitative Bemerkungen machen: Die *Satelliten* treten bei Heliumtemperatur auch in Durol: N-h<sub>8</sub> und in Durol: Chinoxalin auf. Sie wurden von Hornig und Hyde<sup>21</sup> und ausführlicher von Vincent und Maki<sup>4</sup> beschrieben. Sie sind gleichzeitigen, "verbotenen" Kernspin-Elektronenspin-Übergängen zugeordnet. Sie haben von den Hauptkomponenten daher etwa den Abstand der Protonenresonanzfrequenz. Bei der Hochfeldlinie fehlen sie deshalb, weil die mittleren Satelliten unter die Hyperfeinstrukturkomponenten zu liegen kommen. Jedoch auch die beiden äusseren Satelliten sind schwächer als die der Niederfeldlinie.

Diese Intensitäts-Abschwächung bei den Hochfeldsatelliten, kommt daher, dass die verbotenen Kernspin-Elektronenspin-Uebergänge mit zunehmendem Feld  $H_0$  immer verbotener werden, weil die Kernspin-Elektronenspin-Wellenfunktion immer mehr entmischt wird, also  $m_I$  und  $m_s$  gute Quantenzahlen werden.

Aus den vorliegenden Experimenten folgt, dass die  $\beta$ -Protonen und nicht Gitterprotonen die Satelliten verursachen, weil letztere im vorliegenden Wirtskristall ganz fehlen.

#### (b) $H_0$ Parallel zur y- und z-Achse

Im Gegensatz zu N-h<sub>8</sub> in Durol sind die  $A_y^\pm$  und  $A_z^\pm$ -Linien im N-d<sub>8</sub>-Wirtskristall auch teilweise aufgelöst. Figur 11 (Mitte) zeigt die

elf Hyperfeinkomponenten der  $A_y$ -Linien. Ihr mittlerer Abstand beträgt 2,2 Gauss, ihr mittlerer Wendepunktabstand 0,8 Gauss. Figur 11 (unten) zeigt die elf Hyperfeinkomponenten der  $A_z$ -Linien. Die Abstände der Komponenten und deren Wendepunktsbreiten sind nicht konstant.

Eine weitere Analyse der Hyperfeinstruktur und eine Diskussion der Frage, warum die Auflösung in der N-d<sub>8</sub>-Matrix besser ist als in Durol, soll hier unterbleiben.

#### FORM DER M-LINIEN

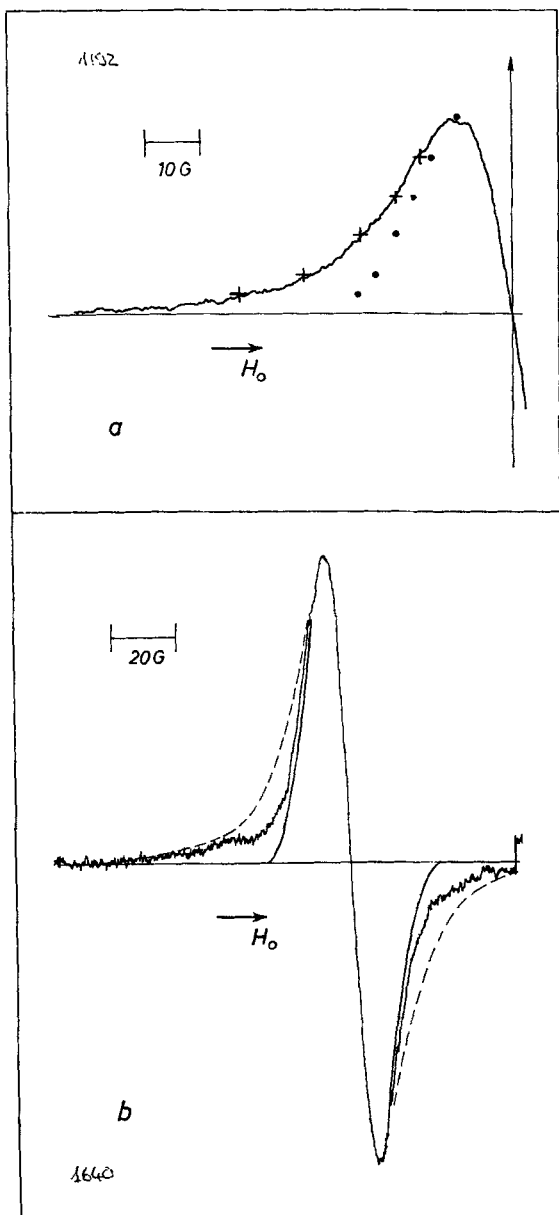
Die  $M$ -Linien zeigen bei *keiner* Orientierung Hyperfeinstruktur. Die *Form* der  $M$ -Linien ist von der Richtung des Magnetfelds abhängig: Bei den Orientierungen, wo die Abstände der  $\Delta m_s = 1$  Übergänge gleichen Vorzeichens, also  $A^+ - M^+ - B^+$  und  $B^- - M^- - A^-$  gross sind, zeigen die  $M$ -Linien eine reine Lorentzform. Figur 12a zeigt die Hälfte der  $M^-$ -Linie bei der Orientierung  $\alpha = 140^\circ$  in ( $yz$ )-Ebene, wo der Abstand der benachbarten  $A$  und  $B$  Linien gross ist.

Bei kleiner werdendem Abstand verändert die  $M$ -Linie ihre Form. Figur 12b zeigt wieder die  $M^-$ -Linie, jedoch bei  $\alpha = 110^\circ$ , wo der  $A-B$ -Abstand klein ist. Die Linie ist hier mehr gaussförmig, sie hat jedoch viel weitere Ausläufer als eine Gausskurve.

Die Form aller Linien wird an den Stellen grosser Steigung  $dH/d\alpha$  in der Winkelabhängigkeit der Resonanzstellen stark von *Kristallstörungen* beeinflusst. Nur relativ selten ist eine Probe so einheitlich, dass z.B. die  $A$ -Linien bei der Orientierung  $\alpha = 140^\circ$  in der ( $yz$ )-Ebene makellose Gausskurven sind. Bei einer Steigung  $dH/d\alpha = 25$  Gauss/Grad und einer halben Linienbreite von 10 Gauss genügen schon Kristalloberflächenbereiche, die etwa 0,2 bis 0,4 Grad fehlorientiert sind, um den Linien eine deutliche Unsymmetrie zu verleihen.

#### BREITE DER M-LINIEN

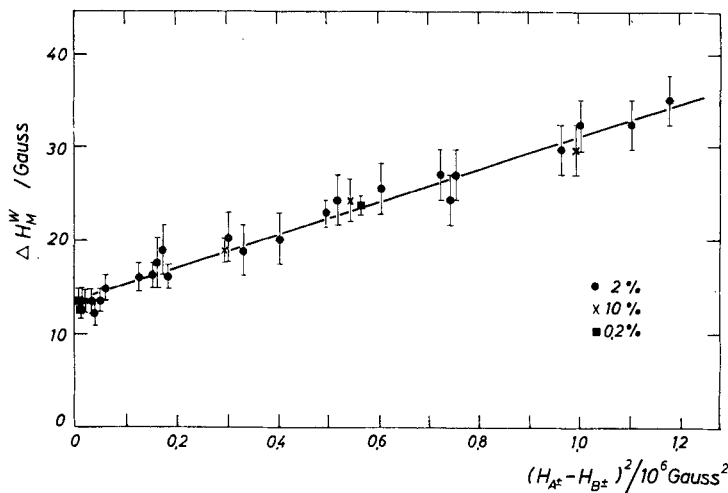
Der Abstand der Wendepunkte  $\Delta H_M^W$  der  $M$ -Absorptionslinien hängt von der Orientierung des Magnetfelds ab. Mit zunehmendem Abstand  $H_A - H_B$  der  $A$  und  $B$ -Linien wächst die  $M$ -Linienbreite.



Figur 12.

Figur 13 zeigt  $\Delta H_M^W$  über  $(H_A - H_B)^2$  aufgetragen. Daraus erkennt man, dass die Linienbreite sich in der folgenden Form darstellen lässt:

$$\Delta H_M^W = (\Delta H_M^W)_0 + \beta \cdot (H_A - H_B)^2 \quad (4)$$



Figur 13. Wendepunktsabstand der  $M$ -Linien.  $(H_A - H_B)$  ist der Abstand der  $A$  und  $B$ -Linien gleichen Vorzeichens (+ oder -).

Dabei sind jeweils Wertepaare von gleichem Vorzeichen der ESR-Übergänge genommen, also

$$(H_{A^+} - H_{B^+})^2 \text{ bei } \Delta H_{M^+}^W \quad \text{und} \quad (H_{A^-} - H_{B^-})^2 \text{ bei } \Delta H_{M^-}^W.$$

Die Konstanten der Gl. (4) sind aus Fig. 13 zu entnehmen. Es sind

$$(\Delta H_M^W)_0 = (13,5 \pm 1) \text{ Gauss} \quad (4a)$$

$$\beta = (1,75 \pm 0,2) 10^{-5} \text{ Gauss}^{-1} \quad (4b)$$

Figur 12.  $M$ -Linienform bei verschiedenen Orientierungen des Magnetfelds (vergleiche Fig. 8).

- $a: \alpha = 140^\circ$ . Messkurve, + + + angepasste Lorentzkurve,  
 ... angepasste Gaußskurve.  
 $b: \alpha = 110^\circ$ . Messkurve, --- angepasste Lorentzkurve,  
 ——— angepasste Gaußskurve.

## RELATIVE INTENSITÄT DER M-LINIEN

Für die Deutung der *M*-Linien ist es wichtig, deren *Intensität* zu ermitteln. Insbesondere muss geprüft werden, ob die Intensität der *M*-Linien relativ zur Intensität der *A*- und *B*-Linien unabhängig von der N-h<sub>8</sub> Konzentration ist oder nicht.

Wir definieren als die relative Intensität der *M*-Linien das Verhältnis

$$p = \frac{\text{Fläche unter beiden } M\text{-Linien}}{\text{Fläche unter allen 4 } A\text{- und } B\text{-Linien}}$$

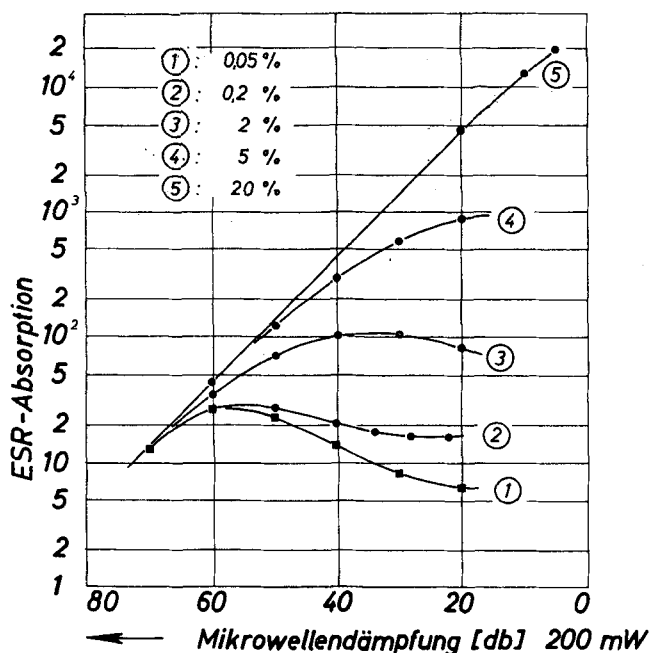
Bei der Bestimmung dieser relativen Intensität *p* stellen sich folgende Schwierigkeiten heraus, welche die Fehlergrenze von *p* relativ gross werden lassen:

- (a) Die Bevölkering der Triplett-Niveaus über den im Detail noch nicht bekannten Mechanismus des "intersystem-crossing" erfolgt nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle 3 Triplett-Niveaus. Dies hat zur Folge, dass innerhalb des Triplettsystems kein *Boltzmann-Gleichgewicht* herrscht. Die Abweichung vom Boltzmann-Gleichgewicht ist von *c* abhängig. Der genannte Effekt tritt nur bei den *A*- und *B*-Linien, nicht jedoch bei den *M*-Linien auf.<sup>22, 23</sup>
- (b) Die Breite der verschiedenen Linien ist verschieden und von *α* abhängig. Ferner hängt die Form der *M*-Linien von *α* ab.
- (c) Die *A* und *B*-Linien sättigen in stark verdünnten Kristallen schon bei sehr niederen Mikrowellenleistungen, d.h. die Intensität der Linien nimmt nicht mehr linear mit der Mikrowellenfeldstärke zu. Aus den Sättigungskurven der Fig. 14 erkennt man z.B., dass bei *c* = 0,2% die Ausgangsleistung des Klystrons um 70 dB gedämpft werden muss, um in den ungesättigten Bereich zu gelangen, wo man die Intensität bestimmen kann. Andererseits sättigen die *M*-Linien sehr viel weniger und sind ausserdem so schwach, dass sie bei 70 dB noch nicht gemessen werden können.

Wir haben die relativen Intensitäten immer bei derselben Orientierung *α* = 135° in der (*yz*)-Ebene bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt.

TABELLE 2. Reziproke relative Intensität der *M*-Linien bei verschiedenen N-h<sub>8</sub> Konzentrationen. Bei *c*=0,05% sind die *M*-Linien so schwach, dass sie nicht mehr vernünftig gemessen werden können. — Die Fehlergrenze aller *p*-Werte liegt bei 50%

<i>c</i> /Mol %	0,2	1	2	5	10
<i>p</i> <sup>-1</sup>	500	75	44	18	25



Figur 14. Sättigungskurven: Intensität *h* der *A* und *B*-Linien bei steigender Mikrowellenleistung (bei 100 KHz-Modulation von *H*<sub>0</sub>).

## 6. Diskussion der *M*-Linien

### MODELL FÜR DIE *M*-LINIEN

Die in Abschnitt 5 beschriebenen experimentellen Ergebnisse führen zu folgendem *Modell*, welches die *M*-Linien quantitativ beschreibt:

Die *M*-Linien stellen die ESR-Absorption zweier benachbarter

nicht gitteräquivalenter N-h<sub>8</sub>-Moleküle, also eines (AB)-Paars, im Triplett-Zustand dar. Im Triplett-Zustand befindet sich dabei im Zeitmittel nur *ein* Molekül, jedoch sorgt die Austauschwechselwirkung zwischen dem Molekülpaar für einen intermolekularen Energieaustausch. Wir wollen das angeregte Paar daher mit

$$(AB)^*$$

bezeichnen. Der Energieaustausch erfolgt unter Erhaltung des Spinzustands.

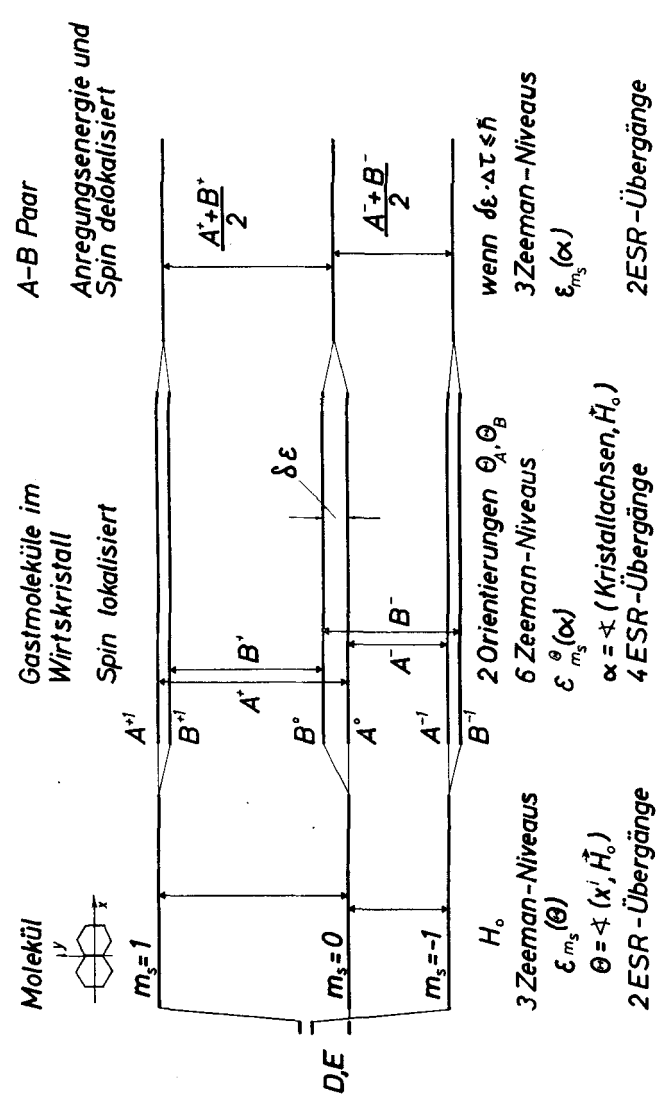
Wir wollen das hier vorgeschlagene Modell nun nacheinander an den experimentellen Ergebnissen prüfen.

#### FEINSTRUKTUR, QUALITATIVE BESCHREIBUNG

Bevor wir die Feinstruktur für das angegebene Modell quantitativ berechnen, wollen wir ein qualitatives Bild von der zu erwartenden Feinstruktur entwickeln. Figur 15 zeigt ganz links die Zeemann-Niveaus  $m_s$  eines einzelnen Moleküls im Triplett-Zustand bei einer bestimmten Orientierung im Magnetfeld. Wegen der Nullfeld-Aufspaltung findet man zwei getrennte  $\Delta m_s = 1$  Übergänge deren spezielle Frequenz von der Orientierung abhängt.

Sind nun die Moleküle in eine Wirts-Kristallmatrix eingebaut, welche zwei Orientierungen  $A$  und  $B$  zulässt, so erhält man eine zweifache Orientierungsaufspaltung der  $m_s$ -Niveaus und damit vier getrennte  $\Delta m_s = 1$  Übergänge:  $A^+$ ,  $A^-$ ,  $B^+$ ,  $B^-$ . Das sind die vier bekannten Linien der  $A$  und  $B$ -Moleküle (Fig. 15 Mitte).

Dieses Bild ändert sich, wenn die Anregungsenergie nicht mehr am Molekül  $A$  oder am Molekül  $B$  lokalisiert ist. Kann nämlich die Anregungsenergie zwischen den Molekülen  $A$  und  $B$  oszillieren, dann mittelt sich bei genügend schneller Oszillationsfrequenz die Orientierungsaufspaltung heraus. Wir erhalten dann nur noch zwei Übergänge  $M^+$  und  $M^-$ , wobei  $M^+$  in der Mitte zwischen  $A^+$  und  $B^+$  bzw.  $M^-$  in der Mitte zwischen  $A^-$  und  $B^-$  liegt (Fig. 15 rechts). Diese Mittellage wurde mit nur geringfügigen Abweichungen im Experiment beobachtet.



Figur 15. Modell für die Ausschmierung einer Orientierungsaufspaltung der Triplett-Niveaus infolge schneller intermolekularer Austauschwechselwirkung.

Die Bedingung für die Ausmittelung der  $A$  und  $B$ -Linien ist durch die Heisenbergsche Unschärferelation gegeben: Die  $A$ - und  $B$ -Linien können nur dann getrennt beobachtet werden, wenn

$$\delta E \cdot \tau > \hbar \quad (5)$$

ist.  $\delta E$  ist rund der halbe Energieabstand zwischen den Linien  $A^+-B^+$  bzw.  $A^--B^-$  und  $\tau$  ist die mittlere Verweilzeit der Triplett-Anregungsenergie auf einem Einzelmolekül. Wenn  $\tau$  so kurz wird, dass die Bedingung (5) nicht mehr erfüllt ist, können nur noch die  $M$ -Linien beobachtet werden.

### FEINSTRUKTUR, QUANTITATIVE BESCHREIBUNG

Das vorgeschlagene qualitative Bild für die Feinstruktur stimmt nur deshalb nicht exakt, weil die Hochfeldnäherung in den Zeeman-Niveaus bei 3 000 Gauss noch nicht gut genug erfüllt ist. Zur exakten Beschreibung der  $M$ -Linien darf nicht erst die Energie der beiden Moleküle  $A$  und  $B$  gemittelt werden, sondern schon deren Spin-Hamiltonoperatoren.

Der Spin-Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_s^* &= \frac{1}{2}(\mathbf{H}_s^A + \mathbf{H}_s^B) \\ &= g^* \cdot \mu_B \cdot (\vec{H}_0 \cdot \vec{S}) + \frac{1}{2}\{[D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)]_A + [D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)]_B\} \end{aligned} \quad (6)$$

stellt das Mittel aus den Spin-Hamiltonoperatoren für ein Molekül  $A$  und ein Molekül  $B$  dar. Dabei ist allerdings der Anteil  $A$  in der Klammer im Hauptachsensystem der  $A$ -Moleküle und der Anteil  $B$  im System der  $B$ -Moleküle geschrieben. Durch Umformung erhält man:

$$\mathbf{H}_s^* = g^* \mu_B (\vec{H}_0 \cdot \vec{S}) + D^* \cdot S_z^{*2} + E^* (S_x^{*2} - S_y^{*2}) \quad (6a)$$

mit  $S = 1$ .

$\mathbf{H}_s^*$  hat also auch die Form (1). Alle Konstanten:  $D^*$ ,  $E^*$ ,  $g^*$  und das neue Hauptachsensystem  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $z^*$  wurden aus den Konstanten

$g$ ,  $D$  und  $E$  der isolierten Moleküle  $A$  und  $B$  und aus deren Lage im Gitter berechnet (Tabelle 1). Die Rechnung ergibt:

$$D^*/hc = -0,00585 \text{ cm}^{-1},$$

$$E^*/hc = +0,0485 \text{ cm}^{-1},$$

$$g^* = 2,0030,$$

$$z\text{-Achse} \equiv b\text{-Achse}$$

$$x\text{-Achse bildet mit der } a\text{-Achse des Kristalls einen Winkel von } +22,4^\circ.$$

Die Übereinstimmung des vollständig berechneten Spin-Hamilton-operators  $\mathbf{H}_s^*$  mit der Lage der  $M$ -Linien (Fig. 10) liegt innerhalb der Fehlergrenzen. In Fig. 10 sind als Kreuze die Funktionswerte eingetragen, die sich aus dem anschaulichen Modell ergeben würden, nachdem die Energien (und nicht die Feinstrukturterme) gemittelt werden. Sie liegen ausserhalb der theoretischen Kurve.

$\mathbf{H}_s^*$  wurde erstmals von Sternlicht und McConnell<sup>13</sup> für Triplett-Excitonen hergeleitet. Die kleinste Einheit des Kristalls ist die Einheitszelle ( $AB$ ). Es ist daher kein Wunder, dass der  $(AB)^*$ -Zustand ähnliche Eigenschaften zeigt, wie man sie vom Triplett-Exciton erwartet.

Im reinen Einkristall wurden metastabile Triplett-Excitonen mit Hilfe der ESR-Absorption noch nicht beobachtet. Aus den vorliegenden Experimenten kann jedoch in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Sternlicht und McConnell geschlossen werden, dass im Falle der Beobachtung die *Feinstruktur* der Triplett-Excitonen sicherlich durch den Spin-Hamiltonoperator  $\mathbf{H}_s^*$  (6a) beschrieben werden wird. Für die Feinstruktur spielt es keine Rolle, ob der Anregungszustand auf zwei nicht gitteräquivalente Moleküle oder auf sehr viele verteilt wird, wenn er nur im Zeitmittel auf gleich viele  $A$ - und  $B$ -Moleküle verteilt ist.

#### BERECHNUNG DER LINIENBREITE

Die Halbwertsbreite  $\Delta\omega$  einer ESR-Linie  $I(\omega)$  ist als die halbe Frequenzbreite an der Stelle halber Intensität definiert. Die Halbwertsbreite  $\Delta\omega^{ex}$  einer austauschverschmälerten Linie wurde unter anderem von Anderson *et al.*<sup>24, 25</sup> für folgenden speziellen

Fall berechnet: Das Molekül  $A$  zeige ohne Austauschwechselwirkung eine ESR-Absorption bei der Larmorfrequenz  $\omega_A^0$  und das Molekül  $B$  eine Absorption bei der Frequenz  $\omega_B^0$ . Die Breite beider Absorptionslinien sei vernachlässigbar klein.

Setzt nun der Spin-Austausch zwischen  $A$  und  $B$  mit der Austauschfrequenz  $\omega_a = 2J/\hbar$  ein, wobei  $J$  das Austauschintegral ist, dann gilt unter der Bedingung:

$$\omega_a \geq \omega_B^0 - \omega_A^0$$

dass aus den beiden scharfen Linien bei  $\omega_A^0$  und  $\omega_B^0$  eine Linie bei der mittleren Frequenz

$$\omega_{ex}^0 = \frac{\omega_A^0 + \omega_B^0}{2}$$

entsteht. Ihre Breite beträgt unter der zusätzlichen Bedingung, dass

$$\omega_a \geq \omega_A^0, \omega_B^0$$

$$\Delta\omega_{ex} = \frac{10/3[\frac{1}{2}(\omega_A^0 - \omega_B^0)]^2}{J/\hbar} \quad (7)$$

Die Form der Linie,  $I^{ex}(\omega)$ , ist annähernd eine Lorentzform.

Wir wollen nun die Gleichung (7) auf unser spezielles Problem anwenden. Dazu betrachten wir jeweils nur die Übergänge  $A^+$ ,  $M^+$  und  $B^+$ . Die Überlegungen für die Linien  $A^-$ ,  $M^-$  und  $B^-$  sind genau gleich. Wir lassen daher die Indizes weg und sprechen jeweils von einer  $A$ ,  $M$  und  $B$ -Linie. Eine zur Herleitung von Gleichung (7) gemachte Voraussetzung trifft beim hier vorliegenden Problem nicht zu: Die Linien  $A$  und  $B$  bei  $\omega_A^0$  und  $\omega_B^0$  sind auch bei verschwindender Austauschfrequenz nicht unendlich scharf. Vielmehr sind sie inhomogen verbreiterte Absorptionslinien der Breite  $\Delta\omega_{A,B}$ . Bei *unendlich* schnellem Austausch zwischen Paaren wird aus diesen beiden Linien eine austauschverschmälerte  $M$ -Linie, deren Breite durch

$$\Delta\omega_M^\infty = \frac{\Delta\omega_{A,B}}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

gegeben ist. Bei *endlicher* Austauschfrequenz wird somit die Linienbreite der *M*-Linien  $\Delta\omega_M$

$$\Delta\omega_M = \Delta\omega_M^\infty + \frac{10/3[\frac{1}{2}(\omega_A^0 - \omega_B^0)]^2}{J/\hbar} \quad (9)$$

Es muss ausdrücklich betont werden, dass die Gleichungen (8) und (9) unter speziellen Annahmen abgeleitet sind. Es ist noch zu prüfen, wie weit diese Voraussetzungen in unserem System erfüllt sind.

#### BERECHNUNG DER AUSTAUSCHFREQUENZ

Ausser *J* können alle Grössen der Gl. (9) aus den vorliegenden Messungen *direkt* entnommen werden. Die Differenz  $(\omega_A^0 - \omega_B^0)^2$  durchläuft einen grossen kontinuierlichen Bereich. Dies ermöglicht die Prüfung der Gültigkeit der Gl. (9).

Die Grösse des Austauschintegrals *J* kann aus der Steigung  $\beta$  (4b) entnommen werden. Dazu muss der Wendepunktsabstand  $\Delta H_M^W$  jedoch erst noch in die Halbwertsbreite  $\Delta H$  umgerechnet werden. Es gilt:

$$\frac{\hbar}{g\mu_B} \Delta\omega = \Delta H = \frac{1}{2} \cdot f \cdot \Delta H^W \quad (10)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} f &= 1,2 \text{ bei einer Gauskurve und} \\ f &= 1,7 \text{ bei einer Lorentzkurve} \end{aligned}$$

Da die *M*-Linien bei grossem Abstand  $\omega_A^0 - \omega_B^0$  lorentzförmig, bei kleinem Abstand jedoch annähernd gaussförmig sind, muss  $\beta$  entsprechend korrigiert werden. Wir definieren die Steigung  $\beta'$  durch folgende Gleichung

$$\Delta H_M = \Delta H_M^\infty + \beta' (H_A - H_B)^2 \quad (11)$$

$\Delta H_M$  wird nach (10) aus den Messwerten, die in Fig. 13 dargestellt sind, berechnet. Damit ist

$$\beta' = 1,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ Gauss}^{-1} \quad (11a)$$

Aus (11a), (11) und (9) erhält man

$$J/\hbar c = (5 \pm 0,7) \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

## PRÜFUNG DES PAAR-MODELLS

Aus dem Experiment können die Werte für  $\Delta H_M^\infty$  und  $\Delta H_{A,B}$  direkt entnommen werden. Dies ermöglicht eine experimentelle Prüfung der Gl. (8). Dazu muss man die Messwerte an einem *ABM*-Schnittpunkt (vgl. Fig. 8) ermitteln, weil dort nach (9) die Austauschverschmälerung der einzelnen Spinpakete so gross ist, dass nur noch  $\Delta H_M^\infty$  übrig bleibt. Aus den Linienbreiten der *A*, *B* und *M*-Linien in unmittelbarer Nähe der *ABM*-Schnittpunkte bei  $\alpha = 120^\circ$  in der *yz*-Ebene (vergl. Fig. 8) erhält man nach Mittelung über 8 Messwerte

$$\frac{\Delta\omega_M^\infty}{\Delta\omega_{A,B}} = \frac{1}{1,6 \pm 0,3} \quad (13)$$

Die experimentelle Relation (13) ist in guter Übereinstimmung mit der theoretischen (8) und bestätigt insbesondere die Annahme über den *Austausch zwischen Paaren*. Beim Austausch zwischen grösseren Aggregaten von Molekülen müsste bei  $(\omega_A - \omega_B)^2 \rightarrow 0$  auch  $\Delta\omega_M \rightarrow 0$  gehen. Das ist nach Ausweis der Fig. 13 sicherlich nicht der Fall.

## VERGLEICH MIT BERECHNUNGEN VON J

Das in (7) eingeführte Austauschintegral *J* kann verglichen werden mit dem Elektronen-Austausch-Matrixelement  $K_{A,B}$  zwischen den beiden Molekülen in der Einheitszelle, wobei sich jeweils eines im Triplett-Zustand und eines im Grund-Zustand befindet. Dieses Austausch-Matrixelement wurde von Jortner u.a.<sup>14</sup> für Naphthalin berechnet. Mit zwei etwas verschiedenen Wellenfunktionen werden errechnet  $K_{AB} = 4$  bzw.  $4,6 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Ergebnis stimmt mit unserem Messwert überraschend gut überein.

Avakian und Merrifield<sup>11</sup> finden für den Diffusionskoeffizienten *D* der Triplett-Excitonen-Diffusion parallel zur *ab*-Ebene in Anthrazen den Wert:

$$D = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Der Diffusionskoeffizient kann aus

$$D = \frac{l^2}{3\tau} \quad (14)$$

berechnet werden.  $l$  ist dabei die freie Weglänge und  $\tau$  die Stosszeit. Die Stosszeit  $\tau$  kann aus  $J$  berechnet werden:

$$\tau = \frac{1}{4} \cdot h \cdot J^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Nach (14) wird mit  $l^2 = (a/2)^2 + (b/2)^2$ , wo  $a$  und  $b$  die Gitterkonstanten und  $l$  der Abstand  $A-B$  der Moleküle in der Einheitszelle ist:

$$D = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Dieser Wert steht in vernünftiger Übereinstimmung mit dem D-Wert von Avakian *et al.*

#### RELATIVE INTENSITÄT DER M-LINIEN

In folgenden Abschnitt soll geprüft werden, ob die relative Intensität der  $M$ -Linien mit dem  $(AB)^*$ -Modell in Einklang steht. Dazu wollen wir sowohl aus dem Modell, als auch aus dem experimentellen Ergebnis die Häufigkeit von  $(AB)$ -Paaren von N-h<sub>8</sub> Molekülen relativ zur Häufigkeit von einzelnen Gastmolekülen berechnen. Dabei interessieren wir uns nur für Paare in der  $ab$ -Ebene, weil die Austausch-Wechselwirkung zwischen Molekülen, die nicht in der selben Gitterebene liegen, vermutlich so klein ist, dass sie nicht zu  $M$ -Linien führen sollte.

#### Statistische Berechnung

Unter der Voraussetzung vollständig statistischer Verteilung der Gastmoleküle erhält man die Häufigkeit  $w$  isolierter N-h<sub>8</sub> Moleküle als:

$$w = c(1-c)^z \quad (15)$$

Dabei ist  $c$  die N-h<sub>8</sub> Konzentration und  $z$  die Zahl der Nachbar-Gitterplätze, welche von Wirtsmolekülen besetzt sind.

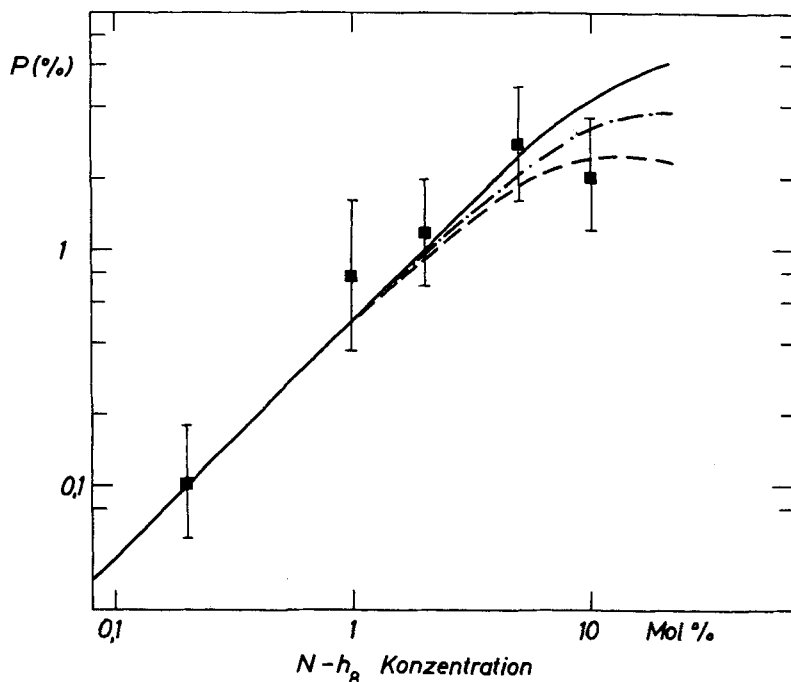
Die Häufigkeit  $w'$  isolierter  $(AB)$ -Molekülpaare erhält man entsprechend zu

$$w' = \frac{1}{2} c^2 (1-c)^{z'} \quad (16)$$

Damit ist die relative Häufigkeit  $P_{AB}$  von  $(AB)$ -Paaren:

$$P_{AB} = \frac{w'}{w} = \frac{1}{2} \cdot c \cdot (1-c)^{z'-z} \quad (17)$$

Die Funktion  $P_{AB}(c)$  ist in Fig. 16 aufgetragen. Die ausgezogene Linie gilt für  $\Delta z = z' - z = 2$ , die strichpunktierte für  $\Delta z = 4$  und die gestrichelte für  $\Delta z = 6$ .



Figur 16. Häufigkeit von  $AB$ -Paaren relativ zur Häufigkeit von einzelnen Gastmolekülen als Funktion der Gesamtkonzentration der Gastmoleküle (Einwaage). Theoretische Funktion: — bei  $\Delta z = z' - z = 2$ , - · - · bei  $\Delta z = 4$  und - - - bei  $\Delta z = 6$ . Experimentelle Werte: ■.

Es ist anschaulich klar, dass die relative Häufigkeit  $P_{AB}$  der isolierten Paare zuerst linear mit  $c$  wächst, dass sie dann jedoch nach Erreichen eines maximalen Wertes wieder abfällt, solange  $z' > z$  ist.

Vom theoretischen Standpunkt ist  $z' - z = 4$  der vernünftigste Wert für den Exponenten in (17): Die  $A$ - und  $B$ -Linien werden nur beobachtet, wenn keiner der vier Nachbarplätzen eines N-h<sub>8</sub> Moleküls im Abstand  $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$  mit einem weiteren N-h<sub>8</sub> Molekül besetzt ist, und die  $M$  Linien nur wenn keiner der 8 Plätze im Abstand  $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$  oder  $\vec{b}$  vom  $(AB)$ -Paar mit weiteren N-h<sub>8</sub> Molekülen besetzt ist.

### *Berechnung aus dem Experiment und Vergleich*

Um aus den experimentellen Werten der relativen Intensität  $p$  der  $M$ -Linien (vergl. Tabelle 2) die relative Häufigkeit von  $AB$ -Paaren,  $P_{AB}$ , berechnen zu können, machen wir die Voraussetzung, dass die Wahrscheinlichkeit  $v_{AB}$  der einfachen Anregung eines Paares ( $A^*B$  oder  $AB^*$ ) doppelt so gross ist wie die Anregungswahrscheinlichkeit  $v_A = v_B$  eines einzelnen Moleküls. Damit gilt:

$$\begin{aligned} N_A^* &= N_A \cdot v_A \\ N_B^* &= N_A^* \\ N_{AB}^* &= N_{AB} \cdot 2 \cdot v_A \end{aligned} \quad (18)$$

Dabei sind die  $N^*$  die Zahlen der angeregten Moleküle bzw. Molekülpaaire und die  $N$  die Zahlen der vorhandenen Moleküle bzw. Molekülpaaire. Da die Fläche  $F$  unter einer Absorptionslinie proportional zur Spinzahl  $N^*$  ist wird die relative Intensität  $p$  der ESR-Linie

$$p = \frac{F_M}{F_A + F_B} = \frac{N_{AB}^*}{N_A^* + N_B^*} = 2 \frac{N_{AB}}{N_A + N_B} = 2P_{AB} \quad (19)$$

und damit

$$P_{AB} = \frac{P}{2} \quad (20)$$

$P_{AB}$  wurde mit den Werten von Tabelle 2 berechnet und in Fig. 16 eingetragen.

Die Übereinstimmung der berechneten Werte von  $P_{AB}$  mit den experimentellen (Fig. 16) bestätigt das Modell der  $AB$ -Paare. Neben der linearen Abhängigkeit von der N-h<sub>8</sub> Konzentration  $c$  bei kleinen Werten von  $c$  und der absoluten Höhe von  $P_{AB}$  wird

auch der Exponent  $z' - z = 4$  vom Experiment bestätigt, letzterer allerdings mit grosser Fehlergrenze.

### 7. AA- und BB-Paare

AA- und BB-Paare wurden im ESR-Spektrum nicht beobachtet. Man erwartet ihre Absorption an der gleichen Stelle wie die der isolierten Moleküle. Die Linienbreite sollte durch Austausch gemäss Gl. (8) verschmälert sein.

Da ihre Intensität jedoch wegen der geringeren statistischen Wahrscheinlichkeit sehr viel geringer ist als die der A- oder B-Linien bleiben AA- und BB-Linien unter den A- und B-Linien verborgen. Dies würde nicht mehr gelten, wenn die AA- und BB-Linien sehr viel weniger stark sättigten als die Linien der isolierten Moleküle. Man könnte dann, wie bei den M-Linien, die relative Intensität im Spektrum durch teilweises Sättigen der A- und B-Linien stark erhöhen.

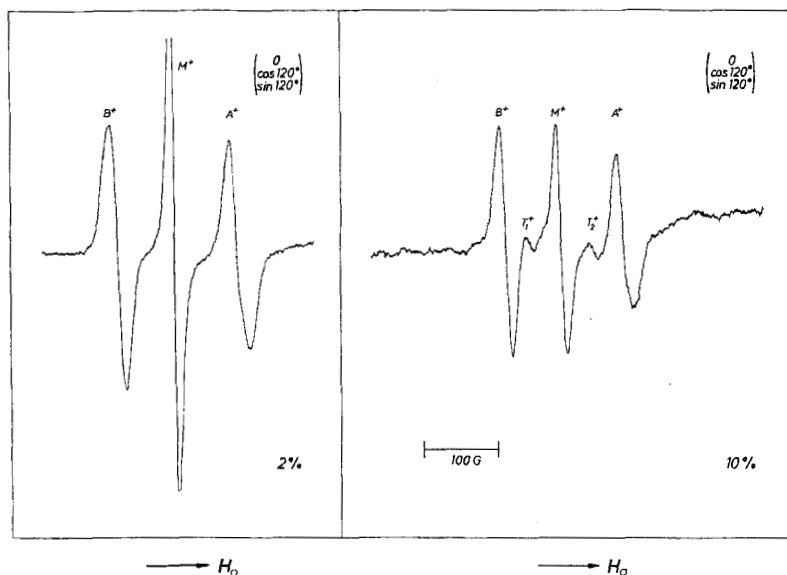
Die Tatsache, dass auch bei Sättigung der A- und B-Linien keine AA- oder BB-Linien beobachtbar sind, lässt darauf schliessen, dass die AA- und BB-Linien stärker sättigen als die AB-(d.h.M-)-Linien.

Eine Erklärung könnte in folgendem Unterschied zwischen dem Spinaustausch bei AA-Paaren und bei AB-Paaren liegen: Der Energieaustausch soll immer unter Erhaltung des Spinzustands erfolgen. Bei AA-Paaren ist dies ohne weiteres gegeben, wenn sich beim Austausch  $m_s$  nicht ändert. Denn die Spinfunktionen beider A-Moleküle sind identisch gleich. Bei AB-Paaren sind die Spinfunktionen "gleicher"  $m_s$ -Niveaux etwas verschieden. Wenn also beim Austausch der Anregungsenergie zwischen den Molekülen A und B im Mittel der Spinzustand erhalten bleiben soll, dann muss der Austausch bisweilen mit einer Änderung von  $m_s$  einhergehen. Dieser Prozess verkürzt die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bei den AB-Paaren.

### 8. T-Linien von Konfigurationen AAB oder ABB

Bei der N-h<sub>8</sub> Konzentration  $c = 10\%$  erscheinen ausser den 6 besprochenen Feinstrukturlinien  $A^\pm$ ,  $B^\pm$  und  $M^\pm$  noch weitere vier Feinstrukturkomponenten. Wir nennen sie  $T_1^\pm$  und  $T_2^\pm$ .

Sie sind nur über einen sehr kleinen Bereich des Winkels zwischen Magnetfeld und Kristall zu beobachten. Dieser Bereich liegt in der Nähe der *ABM*-Schnittpunkte bei  $\alpha = 115^\circ$  in der (*yz*)-Ebene (vgl.



Figur 17. Niederfeldseite (Bereich um 2550 Gauss) des ESR-Spektrums bei  $\alpha = 120^\circ$  in der (*yz*)-Ebene (vgl. Fig. 8) bei  $c = 2\%$  und  $c = 10\%$ .

Fig. 8), wo die *M*-Linienbreite praktisch gleich der Restlinienbreite  $\Delta H_M^\infty$  ist. Figur 17 zeigt die Niederfeldseite des ESR-Spektrums bei  $\alpha = 120^\circ$  in der (*yz*)-Ebene für  $c = 2\%$  und  $c = 10\%$ . Die *T*-Linien fehlen bei  $c = 2\%$ .

Die *T*-Linien sind ebenso, wie die *A*, *B* und *M*-Linien *metastabil*. Die *Intensität* einer *T*-Linie relativ zur Intensität einer *M*-Linie beträgt bei  $c = 10\%$  etwa  $1/8$ . Daraus erhält man die relative Gesamtintensität der *T*-Linien bei  $c = 10\%$ :

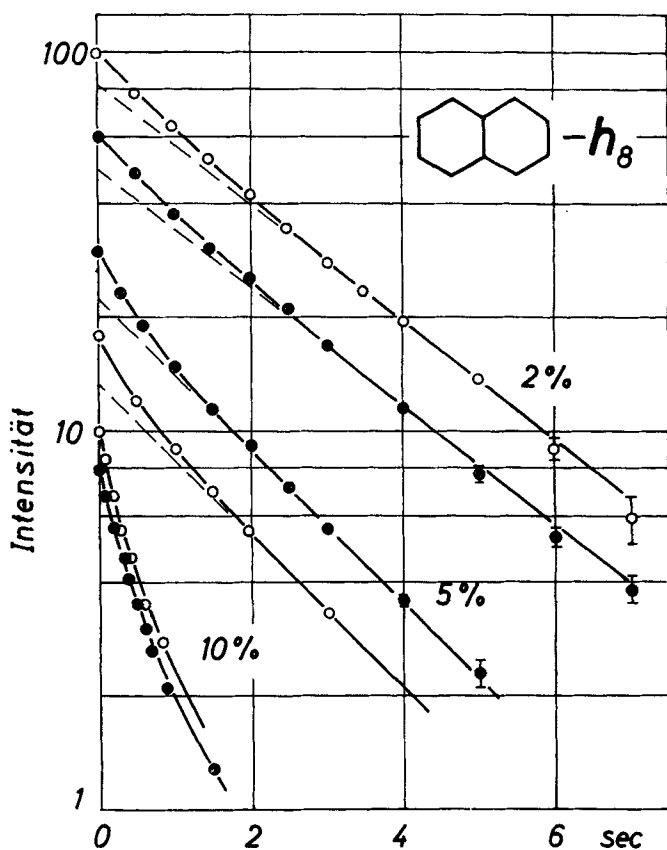
$$p' = \frac{F_{T_1} + F_{T_2}}{F_M} = \frac{4 \cdot 1/8}{2 \cdot 1} = 0,25 \pm 0,07$$

Die naheliegende Erklärung für die *T*-Linien ist, dass sie die ESR-Absorption von drei N-h<sub>8</sub> Molekülen darstellen, welche sich

in einer *AAB* oder *ABB*-Konfiguration befinden und von denen im Zeitemittel nur eines angeregt ist. Diese Anregungsenergie soll durch Austauschwechselwirkung wieder auf alle drei Moleküle verteilt sein. — Diese Erklärung für die *T*-Linien wird durch ihre Feinstruktur und ihre relative Intensität bestätigt.

### 9. Zerfallsverlauf

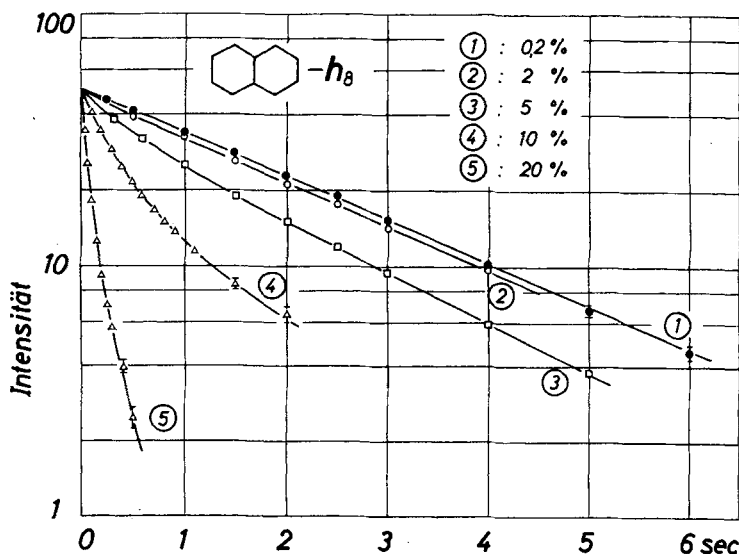
Die *A*, *B* und *M*-Linien und die *T*-Linien haben bei gegebener Konzentration und Temperatur die gleiche Lebensdauer. Ihr Wert



Figur 18. Vergleich des Zerfallsverlaufs einer *A*- und einer *M*-Linie bei  $c = 2\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$  nach Abschalten des Anregungslichts.

ist demjenigen der optisch beobachtbaren Phosphoreszenz-Emission gleich.<sup>10</sup> Bei höherer Konzentration und Temperatur wird der Zerfall nicht-exponentiell.

Zur Erläuterung dienen die Figuren 18 und 19. Fig. 18 zeigt die Übereinstimmung des Zerfall-Verlaufes für  $A$ - und  $M$ -Linien. Fig.



Figur 19. Zerfallsverlauf der ESR-Linien nach Abschalten des Anregungslichts bei  $c = 0,2\%$ ,  $2\%$ ,  $5\%$ ,  $10\%$ ,  $20\%$  bei  $4,2^\circ K$ .

19 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit. Bei  $c \leq 1\%$  ist die Kurve exponentiell mit

$$\tau_{1/e} = 2,6 \pm 0,1 \text{ sec.}$$

Bei höheren Konzentrationen verläuft der Zerfall besonders am Anfang schneller. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit ist durch Energieübertragungsprozesse und Triplett-Triplett-Annihilation zu erklären. Eine ausführlichere Analyse ist in einer späteren Arbeit vorgesehen.

Erwähnt sei noch, dass die Intensität der  $A$ - und  $B$ -Linien (nicht jedoch der  $M$ -Linien) bei sehr kleinen Konzentrationen häufig einen noch wesentlich komplizierteren zeitlichen Verlauf zeigt. Man

beobachtet eine als optische Spinpolarisation bezeichnete Abweichung vom Boltzmann-Gleichgewicht für die verschiedenen magnetischen Unter-Niveaus des Triplett-Zustandes.<sup>22, 23</sup> Hierauf soll später in einer besonderen Arbeit eingegangen werden.

## 10. Sehr hohe N-h<sub>8</sub>-Konzentrationen

Während bis  $c = 10\%$  die Feinstruktur und die Hyperfeinstruktur von  $c$  unabhängig und nur das Sättigungsverhalten und der Zerfall des Triplett-Zustandes von  $c$  abhängig waren (s. Fig. 14 und 18), sind bei  $c = 20\%$  die Verhältnisse radikal geändert.

1. Die  $A$ -Linien sind nur noch zu beobachten, wenn  $H_0$  parallel zur  $x$ ,  $y$  oder  $z$ -Achse liegt. Schon wenn der Betrag des Winkels zwischen den Hauptachsen und  $H_0$  grösser als  $10^\circ$  ist, werden die Linien so breit, dass sie nicht mehr zu beobachten sind.
2. Hyperfeinstruktur der  $A$ -Linien ist nicht mehr zu beobachten. Wenn  $H_0$  parallel zur  $y$ -Achse liegt, beträgt der Wendepunktsabstand der Linien 13 Gauss.
3.  $M$ -Linien sind nicht mehr zu beobachten.
4. Die Sättigung der  $A$ -Linien mit steigendem  $H_1$ -Feld ist kaum noch vorhanden.
5. Die Zerfallszeit des Triplett-Zustands  $\tau_{1/e}$  wird 0,1 sec und erreicht damit schon fast die Lebensdauer von Triplett-Excitonen in sehr reinen Anthracen Einkristallen von ca. 20 msec.

Die Verschmierung der Hyperfeinstruktur und die Verbreiterung der Linien ausserhalb der Hauptachsenrichtungen kann zwei Ursachen haben: entweder liegt eine Austauschverbreiterung vor, oder es werden die ESR-Relaxationszeiten mit wachsendem  $c$  so klein, dass dadurch die Linien verbreitert werden. — Auch hierzu sind weitere Untersuchungen geplant.

Wir danken Herrn D. H. Whiffen und Herrn K. H. Hausser für wertvolle Diskussionsbeiträge. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Hutchison, C. A. and Mangum, B. W., *J. Chem. Phys.* **34**, 908 (1961).
2. Brandon, R. W., Gerkin, R. E., Hutchison, C. A., Jr., *J. Chem. Phys.* **37**, 447 (1962).
3. de Groot, M. S. and van der Waals, J. H., *Mol. Phys.* **3**, 190 (1960).
4. Vincent, J. S. and Maki, A. H., *J. Chem. Phys.* **39**, 3088 (1963).
5. Smaller, B., *Advances in Chem. Phys.* VII, 532 (1964).
6. Hirota, N. and Hutchinson, C. A., *J. Chem. Phys.* **42**, 2869 (1965).
7. Hirota, N., *J. Chem. Phys.* **43**, 3354 (1965).
8. Sheka, E. F., *Opt. Spectr.* **5**, 360 (1961).
9. El Sayed, M. A., Wauk, M. T., and Robinson, G. W., *Mol. Phys.* **5**, 205 (1962).
10. Port, H., *Diplomarbeit* Stuttgart (1967).
11. Avakian, P. and Meerifield, R. E., *Phys. Rev. Lett.* **13**, 541 (1964).
12. Hanson, D. M. and Robinson, G. W., *J. Chem. Phys.* **43**, 4174 (1965).
13. Sternlicht, H. and McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **35**, 1793 (1961).
14. Jortner, J., Rice, S. A., Katz, J. L., and Choi, S. I., *J. Chem. Phys.* **42**, 309 (1965).
15. Höcherl, G., *Diplomarbeit* Stuttgart (1965).
16. Meyer-Seitz, *Ultraviolette Strahlen* Berlin (1942).
17. Robertson, J. U., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **142**, 674 (1933).
18. Will, G., *Diplomarbeit* München (1955).
19. Stevens, K. W. H., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **214**, 237 (1952).
20. Seidel, H., Schwoerer, M., and Schmid, D., *Z. f. Phys.* **182**, 398 (1965).
21. Hornig, A. W. and Hyde, J. S., *Mol. Phys.* **6**, 33 (1963).
22. Schwoerer, M. and Wolf, H. C., *XIVth Colloque AMPERE* Ljubljana (1966).
23. de Groot, M. S., Hesselmann, I. A. M., and van der Waals, J. H., *Mol. Phys.* **12**, 259 (1967).
24. Anderson, P. W. and Weiss, P. R., *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269 (1953).
25. Anderson, P. W., *J. Phys. Soc. Jap.* **9**, 316 (1954).