

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

On: 23 February 2013, At: 08:26

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 and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

ESR-Untersuchungen an Triplett-Excitonen in Anthracen- und Naphthalin-Einkristallen

Von D. Haarer^a & H. C. Wolf^a

^a 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, 7 Stuttgart I, Azenbergstrasse, 12, Germany

Version of record first published: 28 Mar 2007.

To cite this article: Von D. Haarer & H. C. Wolf (1970): ESR-Untersuchungen an Triplett-Excitonen in Anthracen- und Naphthalin-Einkristallen, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 10:4, 359-380

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407008083498>

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 Triplett-Excitonen in Anthracen- und Naphthalin-Einkristallen

VON D. HAARER und H. C. WOLF

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
7 Stuttgart I
Azenbergstrasse 12, Germany

Received April 2, 1970

Abstract—The ESR spectra of optically excited triplet excitons in anthracene and naphthalene single crystals were measured at 35 GHz, 300 °K and 100 °K. A complete analysis of the fine structure tensor is given. The relaxation times T_1 and T_2 were investigated as a function of the orientation of the magnetic field B_0 in the crystal. It is shown that both relaxation times are determined by the modulation of the dipolar fine structure interaction due to the incoherent motion ("hopping") of the excitons. The following values for the correlation times τ_c are determined: Anthracene 300 °K, $\tau_c = 3.6 \cdot 10^{-12}$ sec, Naphthalene 300 °K, $\tau_c = 9 \cdot 10^{-12}$ sec. At 100 °K, τ_c is approximately 30% shorter.

1. Einleitung

Triplett-Excitonen in Anthracen und Naphthalin wurden durch Messung der verögerten Fluoreszenz,⁽¹⁾ der Phosphoreszenz,⁽²⁾ der Absorption⁽³⁾ und der Protonen-Relaxation⁽⁴⁾ in zahlreichen Arbeiten untersucht. Eine Zusammenfassung der bisher vorhandenen Kenntnisse erschien kürzlich.⁽⁵⁾

Man weiss aus diesen Untersuchungen, dass Triplett-Excitonen metastabile paramagnetische Anregungszustände sind, die im Kristall beweglich oder delokalisiert sind. Diese Beweglichkeit und die dadurch mögliche Energieübertragung im Kristall machen die Triplett-Excitonen interessant. Eine Untersuchung ihrer ESR-Spektren sollte nähere Informationen über den Bewegungsprozess liefern.

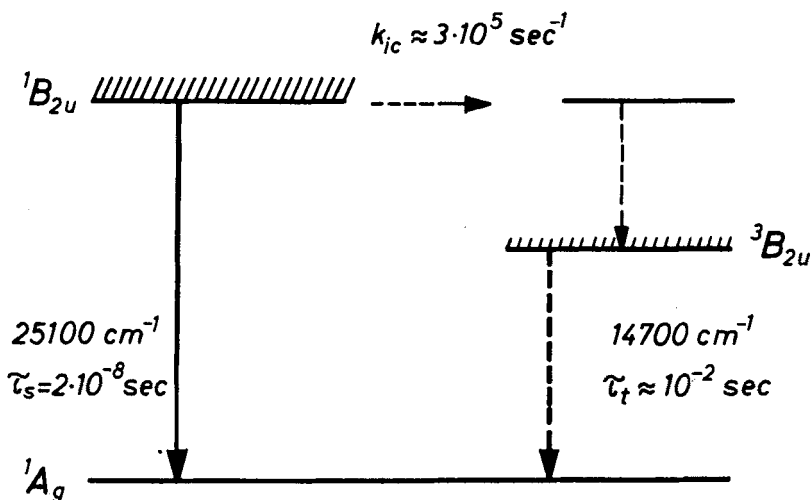
In der vorliegenden Arbeit wird über ESR-Messungen an Triplett-Excitonen in Anthracen und Naphthalin bei 300 °K und 100 °K

berichtet. Eine erfolgreiche Analyse der Relaxationszeiten kann nur auf der Basis eines inkohärenten Bewegungsprozesses der Excitonen durchgeführt werden. Sie ermöglicht eine neue Bestimmung der Hüpfzeit und des Diffusionskoeffizienten. Beide Grössen sind mit der Grösse der intermolekularen Austauschwechselwirkung verknüpft. Über einen Teil der vorliegenden Ergebnisse wurde bereits kurz berichtet.^(6,7)

Wie bei den optischen Spektren bildet auch bei den ESR-Spektren das isolierte Molekül den Ausgangspunkt zum Verständnis der Excitonenspektren. Man kennt die ESR-Spektren des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 von isolierten Polyacenmolekülen in einer Einkristall-Matrix schon lange.⁽⁸⁾ Das ESR-Spektrum der isolierten Einheitszelle entsteht aus dem Spektrum der beiden inäquivalenten Moleküle durch Mittelung (Bewegungs-Verschmälern). Durch den Austausch von Anregungsenergie und Spin zwischen den beiden Molekülen entsteht dabei ein in der Einheitszelle lokalisiertes Exciton (LE). Der Spin-Hamilton-Operator des LE ist das Mittel der Operatoren der beiden isolierten Moleküle. Dadurch reduziert sich die Zahl der ESR-Linien von 4 bei den beiden inäquivalenten Molekülen auf 2 bei den Excitonen. Ferner ist das Spektrum nicht mehr molekül—sondern kristallsymmetrisch.⁽⁹⁾ Das im folgenden diskutierte ESR-Spektrum der freien Triplett-Excitonen (FE) hat grosse Ähnlichkeit mit dem der LE. Der Spin kann jetzt jedoch zwischen vielen Plätzen im Gitter ausgetauscht werden. Dies führt zu wesentlich schärferen ESR-Linien, weil bei den FE die Hyperfeinstruktur vollständig ausgemittelt wird.

2. Experimentelles

Optische Anregung. Fig. 1 zeigt ein vereinfachtes Termschema des Anthracen-Kristalls. Der T_1 -Zustand kann entweder direkt durch Absorption von Licht im Energiebereich zwischen 14 700 und 25 000 cm^{-1} oder indirekt über den Singulett-Zustand bevölkert werden. Im ersten Falle ist die Absorptionskonstante sehr klein (10^{-4} bis 10^{-5} cm^{-1} (1)). Im zweiten Falle ist die Ausbeute gering wegen der geringen Interkombinationsrate.⁽¹⁰⁾ Die Einstrahlung in den langwelligen Ausläufer der Singulett-Absorption erlaubt jedoch eine Anregung im gesamten Kristall-Volumen. Bei 300 °K erwies



Figur 1. Vereinfachtes Energieterm-Schema für die tiefsten Anregungszustände des Anthracen-Kristalls.

sich die Singulett-Anregung als günstiger, bei 100 °K die Triplett-Anregung.

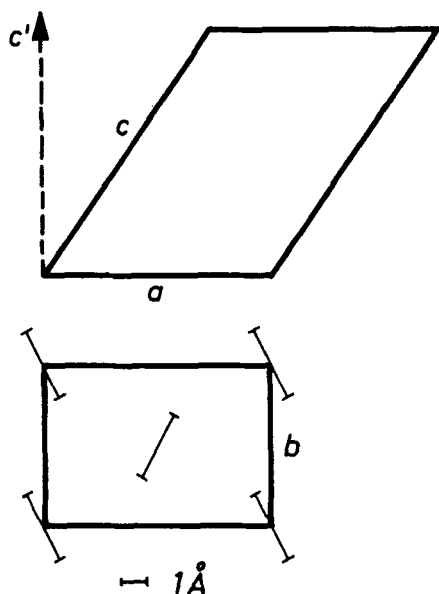
Lichtquelle war eine Xenon-Höchstdrucklampe XBO 1600 W. Der Brennfleck der Lampe wurde auf ein Ende eines Lichtleiters aus Suprasil abgebildet. Am anderen Ende war der Messkristall aufgekittet.

Folgende Filter wurden verwendet: für die Singulett-Anregung in Anthracen ein Interferenzfilter Schott 436 ± 10 nm; für die Triplett-Anregung ein Interferenzfilter Schott 760 ± 50 nm. Der Quantenstrom konnte mit einem geeichten Thermoelement gemessen werden.

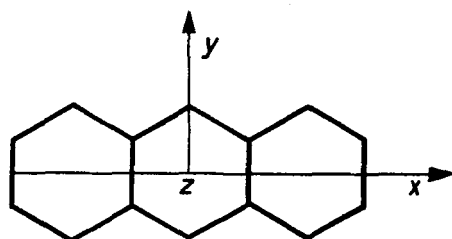
Kristalle. Für die ESR-Messungen konnten nur Kristalle verwendet werden, deren kristallographische Qualität besonders gut war. Die Kristalle stammten zum Teil von Harshaw, zum Teil waren sie selbst hergestellt in unserem Kristall-Laboratorium.

Anthracen und Naphthalin gehören zum monoklinen System C_{2h} . Fig. 2 zeigt die Einheitszelle eines Anthracen-Kristalls im Schnitt längs der ac - bzw. ab -Ebene, Fig. 3 zeigt die Bezeichnung der Molekül-Hauptachsen. Die Winkel zwischen Kristall und Molekülachsen enthält Tabelle 1.

Mikrowellen-Anordnung. Die Messungen wurden mit einer kon-



Figur 2. Einheitszelle des Anthracen-Kristalls. Schnitt in der ac - und ab -Ebene.



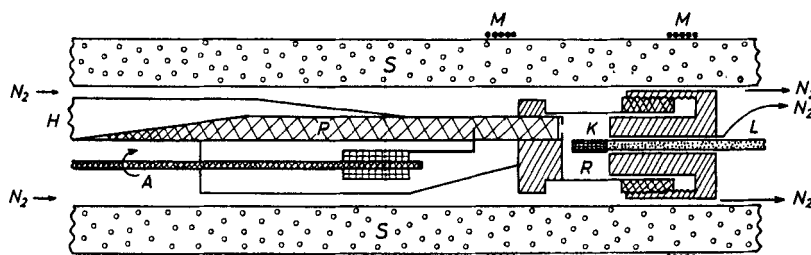
Figur 3. Hauptachsen x, y, z im Anthracen-Molekül.

TABELLE 1 Winkel zwischen Molekül- und Kristallachsen in Anthracen (11)

	x	y	z
a	$\chi = 119.6^\circ$	$\chi' = 71.5^\circ$	$\chi'' = 36.0^\circ$
b	$\psi = 97.3^\circ$	$\psi' = 26.6^\circ$	$\psi'' = 115.3^\circ$
c'	$\omega = 30.6^\circ$	$\omega' = 71.3^\circ$	$\omega'' = 66.3^\circ$

ventionellen 35 GHz-Messbrücke mit 100 KHz Magnetfeldmodulation und einer Nachweisempfindlichkeit von 10^9 Spins/Gauss durchgeführt. Für besonders empfindliche Messungen wurde eine Doppelmodulationstechnik angewendet,⁽⁶⁾ bei der das Anregungslicht, mit 80 Hz moduliert und das Signal mit einem bei 80 Hz arbeitenden Lock-in-Verstärker schmalbandig verstärkt wurde. Durch diese Effektmodulation wird erreicht, dass nur das metastabile Resonanzsignal registriert wird, nicht dagegen Untergrund-Signale aus Resonatorwand und Kristall.

Der verwendete Resonator ist in Fig. 4 abgebildet. Es ist ein



Figur 4. 35 GHz Resonator für ESR-Messungen zwischen 300 °K und 100 °K.

R Resonator, *K* Kristall, *L* Lichtleiter, *H* Hohlleiter, *P* Polystyrol-Keil, *A* Ankopplung, *M* Modulationsspulen, *S* Schaumstoff, N_2 Stickstoffgas, temperiert.

Zylinder-Resonator vom Typ B_{011} mit sehr dünnen (0.1 mm) Wänden aus Edelstahl, die mit Ag dick und mit Au dünn innen bedampft sind und die Magnetfeldmodulation (100 kHz) ungeschwächt durchlassen. Die Güte mit Kristall betrug ca 6500. Der Maximalwert der Mikrowellen-Feldstärke im Resonator betrug 2 Gauss. Der Kristall war um seine Längsachse drehbar. Das B_0 -Feld liegt dabei in der zu dieser Achse senkrechten Ebene.

In Fig. 4 ist auch die Ankopplung des Resonators mittels verjüngtem Hohlleiter-Stück und darin verschiebbarem Polystyrol-Keil zu sehen.

Für Messungen bei 100 °K konnten Resonator und Lichtleiter in einen thermisch isolierenden Mantel aus Edelstahlrohr und Polyurethan-Hartschaum gebracht werden. Durchblasen von kaltem

N₂-Gas ermöglicht eine Abkühlung von Resonator und Kristall auf ca. 100 °K.

Bei einigen Messungen wurde das Signal-Rausch-Verhältnis durch einen Vielkanal-Speicher CAT 1000 und 20-maliges Durchfahren der Resonanz um einen Faktor 3 bis 4 verbessert.

3. Die Energieniveaus von Triplett-Excitonen im äusseren Magnetfeld

Der Spin-Hamilton-Operator (SHO) für Triplett-Excitonen wurde bereits früher berechnet.⁽¹²⁾ Ausgangspunkt für die Berechnung ist der SHO der Einzelmoleküle. Durch energetische Mittelung über die beiden Moleküllagen (*A*- und *B*-Moleküle) erhält man den SHO der Excitonen. Dies wurde bereits früher für lokalisierte Excitonen (*AB*-Paare) nachgewiesen.⁽⁹⁾

Für das folgende sind nur einige Grundlagen und Ergebnisse wichtig:

Für ein Einzelmolekül (*A* oder *B*) wird die Feinstruktur der ESR-Linien beschrieben durch den Spin-Hamilton-Operator

$$\hat{H}_s = \mu_B \cdot \vec{B}_0 \cdot \underline{g} \cdot \vec{\hat{S}} + D \cdot \hat{S}_z^2 + E \cdot (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

mit $S = 1$, μ_B = Bohr-Magneton, \vec{B}_0 = statisches Magnetfeld, \underline{g} = *g*-Tensor, $\vec{\hat{S}}$ = Vektoroperator des Spins, x, y, z = Hauptachsen des Moleküls (*A* oder *B*) (Fig. 3), D und E = Feinstrukturkonstanten des Moleküls.

\hat{H}_s setzt sich zusammen aus dem Zeemanglied $\mu_B \vec{B}_0 \underline{g} \vec{\hat{S}}$ und den beiden Feinstrukturtermen. Sie rühren von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier π -Elektronen her und werden im folgenden zur Abkürzung mit

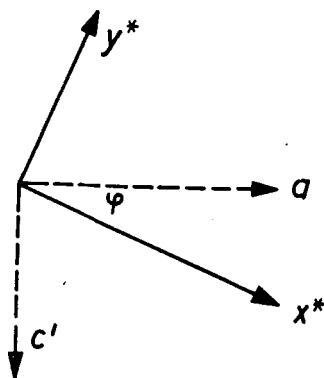
$$\hat{H}_d = D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

bezeichnet.

Für Excitonen gilt ein analoger Ausdruck:

$$\hat{H}_s^* = 1/2(\hat{H}_s^A + \hat{H}_s^B) = \mu_B \vec{B}_0 \underline{g}^* \vec{\hat{S}} + D^* \hat{S}_{z^*}^2 + E^* (\hat{S}_{x^*}^2 - \hat{S}_{y^*}^2).$$

Hierbei sind x^*, y^*, z^* die Hauptachsen des Excitonentensors. Ihre Lage relativ zu den Kristallachsen ist aus Fig. 5 ersichtlich. Der Winkel φ und die Konstanten \underline{g}^* , D^* und E^* hängen mit den



Figur 5. Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors von Triplett-Excitonen x^* , y^* , z^* . Die Achse z^* fällt mit der Kristallachse b zusammen. Sie steht senkrecht auf der Zeichenebene.

FS-Konstanten g , D und E des isolierten Moleküls durch eindeutige Beziehungen zusammen.⁽¹³⁾

Zur Berechnung der Energieeigenwerte der FE mit Störungsrechnung 2. Ordnung wurden als Basis die Hochfeld-Spinfunktionen verwendet:

$$\begin{aligned}\Sigma_1 &= | + + \rangle &= | + 1 \rangle \\ \Sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [| + - \rangle + | - + \rangle] &= | 0 \rangle \\ \Sigma_3 &= | - - \rangle &= | - 1 \rangle\end{aligned}$$

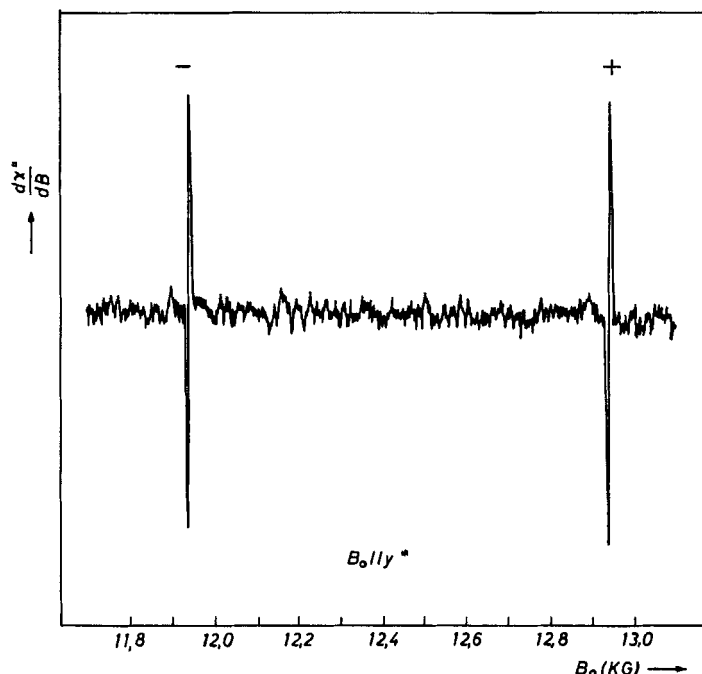
Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Rechnungen in (13) verwiesen.

4. Messergebnisse an Anthracen-Kristallen

A. ESR-SPEKTREN

Fig. 6 zeigt ein ESR-Spektrum von Triplett-Excitonen im Anthracen-Einkristall. Man sieht zwei Linien; die Symbole $+$ und $-$ entsprechen den Übergängen $| + 1 \rangle \rightarrow | 0 \rangle$ und $| 0 \rangle \rightarrow | - 1 \rangle$. Sie liegen genau in der Mitte der Linienpaare A^+ und B^+ bzw. A^- und B^- , die man für isolierte Anthracen-Moleküle bei der gleichen Orientierung erwarten würde.

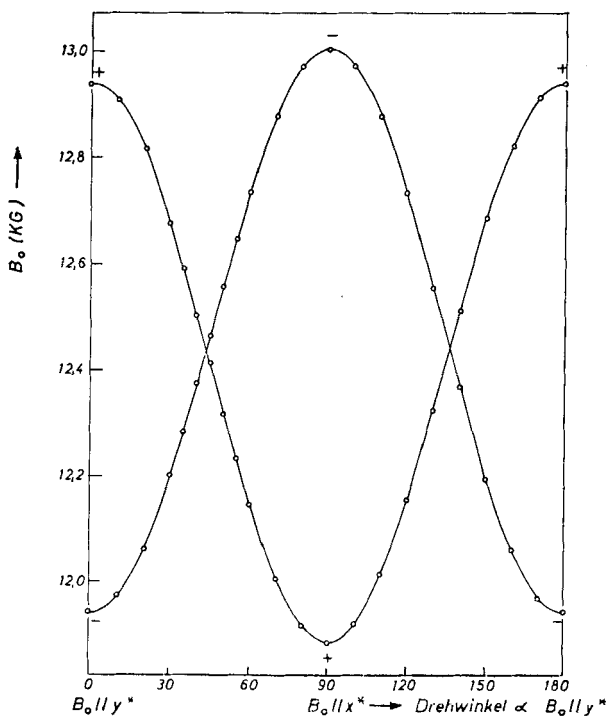
Die Winkelabhängigkeit der Excitonen-ESR-Linien wurde für



Figur 6. ESR-Spektrum von Triplett-Excitonen in Anthracen 300 °K, 35 GHz.

Drehungen von B_0 in drei aufeinander senkrecht stehenden Ebenen gemessen: Drehung in den $\vec{a} = 0$, $\vec{b} = 0$ und $\vec{c}' = 0$ Ebenen. Lediglich die $\vec{b} = \vec{z}^*$ -Achse ist dabei eine Hauptachse des Feinstruktur-Tensors. Eine Drehung in den Ebenen $\vec{x}^* = 0$ und $\vec{y} = 0$ ist aus technischen Gründen nur schwer möglich. Die Fig. 7–9 zeigen die gemessenen Winkelabhängigkeiten. Die ausgezogenen Linien wurden mit Störungstheorie 1 und 2. Ordnung berechnet.

In den Fig. 8 und 9 ist gestrichelt auch noch die berechnete Lage der ESR-Linien angegeben, wie sie gemessen würden, wenn Anregungsenergie und Spin in den Molekülen lokalisiert wären. Ihre Zahl wäre vier wegen der zwei verschiedenen Molekülorientierungen. Ihre Lage bzw. ihr Abstand ist wichtig für die Deutung der gemessenen ESR-Linienbreiten (siehe 5.2). Bei der Drehung in der $\vec{b} = 0$ Ebene (Fig. 7) fallen die Lagen der ESR-Linien von A-Molekülen, B-Molekülen und Excitonen zusammen.⁽⁹⁾



Figur 7. Winkelabhängigkeit der ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen bei Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $\vec{b} = 0$. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet, die Kreise sind Messpunkte. 300 °K, 35 GHz.

Aus den ESR-Spektren ergeben sich die folgenden Werte des Feinstrukturtenors:

$$D^*/hc = \mp 0.00575 \text{ cm}^{-1}$$

$$E^*/hc = \pm 0.0330 \text{ cm}^{-1}, \text{ jeweils } \pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$$

$$\varphi = 27^\circ 15'$$

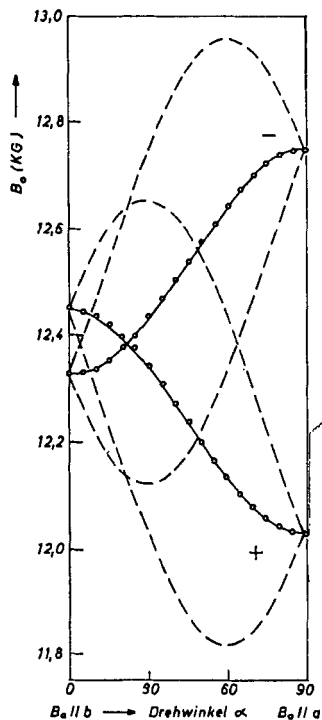
$$g_x^* = 2.0031 \pm 0.0003$$

$$g_y^* = 2.0035 \pm 0.0003$$

Mit den in Ref. (13) angegebenen Formeln wurden daraus die Feinstrukturkonstanten der Einzelmoleküle berechnet zu

$$D/hc = \pm 0.0694 (5) \text{ cm}^{-1}$$

$$E/hc = \mp 0.00836 \text{ cm}^{-1}$$



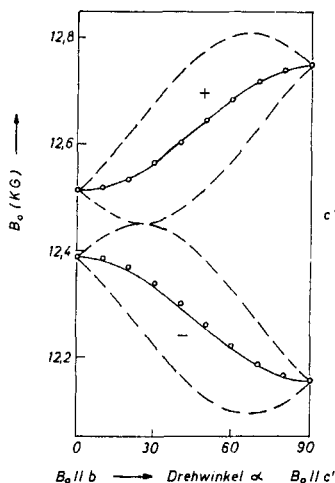
Figur 8. Winkelabhängigkeit der ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen bei Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $\vec{c}' = 0$. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet. Die gestrichelten Kurven entsprechen den Spektren der isolierten A- und B-Moleküle (berechnet).

Diese berechneten Werte stimmen gut mit Messwerten an Anthracen-Molekülen in einer Matrix aus Perdeutero-Anthracen überein (14)

B. ESR-LINIENFORM UND LINIENBREITE

Die ESR-Linien der Triplett-Excitonen sind bei Messung mit B_0 parallel zu den 3 Hauptachsen x^* , y^* und $z^* = b$ Lorentz-förmig, siehe Fig. 10. Auch bei anderen Orientierungen konnte keine Abweichung von der Lorentz-Form festgestellt werden.

Die Linienbreite hängt sehr stark von der Orientierung des Kristalls im äusseren Magnetfeld B_0 ab. Fig. 11 zeigt Messwerte des Wendepunkt-Abstandes der Lorentz-Linien bei Drehung von B_0 in den drei Ebenen $\vec{b} = 0$, $\vec{c}' = 0$ und $\vec{a} = 0$. Die kleinste gemessene



Figur 9. Winkelabhängigkeit der ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen bei Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $\vec{a} = 0$. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet. Die gestrichelten Kurven entsprechen den Spektren der isolierten A- und B-Moleküle (berechnet).

Linienbreite ergibt sich für die Orientierung $B_0 \parallel y^*$ mit 1.8 Gauss die grösste Linienbreite beträgt 16.5 Gauss und zwar in der Orientierung, in der die ESR-Linien der isolierten A- und B-Moleküle maximalen Abstand hätten ($\alpha \approx 40^\circ$ in Fig. 8 und Fig. 11b).

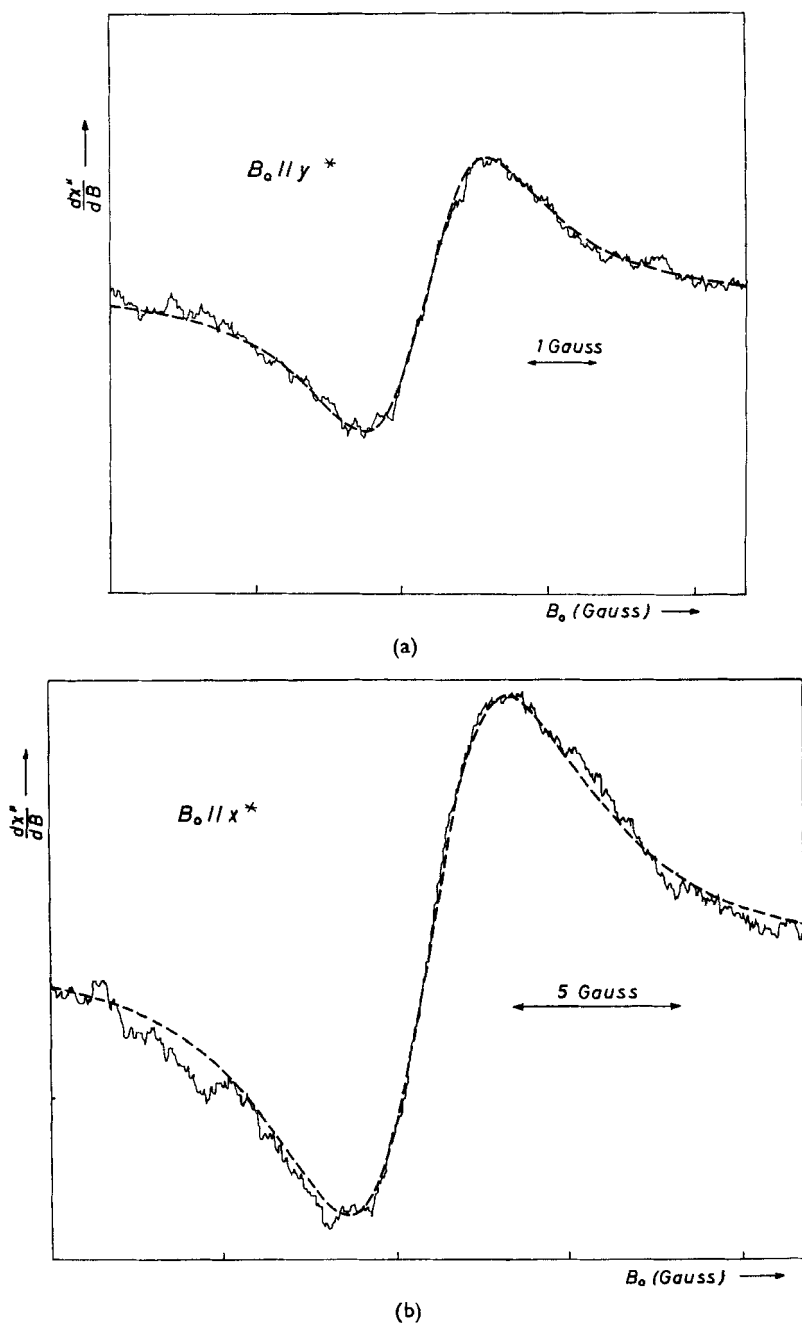
In Perdeutero-Anthracen-Kristallen sind die gemessenen Linienbreiten innerhalb der Messgenauigkeit die gleichen wie in leichtem Anthracen. Daraus folgt, dass die Linienbreite nicht durch die Hyperfeinstruktur bestimmt ist.

C. MESSUNG VON T_1 UND T_2

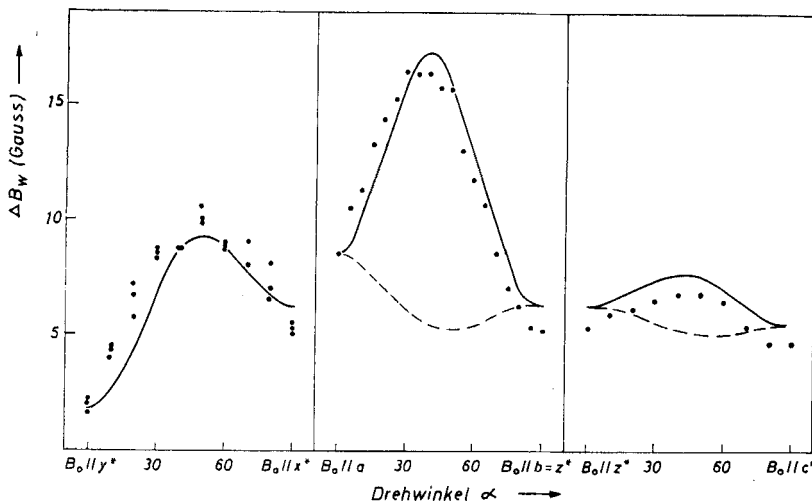
Bei Lorentzförmigen ESR-Linien ergibt ausserhalb der ESR-Sättigung die Linienbreite direkt T_2 nach der Beziehung

$$\Delta\omega = 1/T_2.$$

Unter Verwendung der Blochschen Gleichungen erhält man sowohl aus der Änderung der Signalthöhe als auch aus der Änderung der Linienbreite mit zunehmender Sättigung das Produkt der Relaxationszeiten $T_1 T_2$. Beide Messungen wurden durchgeführt und ergaben die gleichen Ergebnisse. Beispiele dafür zeigt Fig. 12. Bei



Figur 10. ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen für $B_0 \parallel y^*$ und $B_0 \parallel x^*$. Messkurven und berechnete Lorentz-Linien.



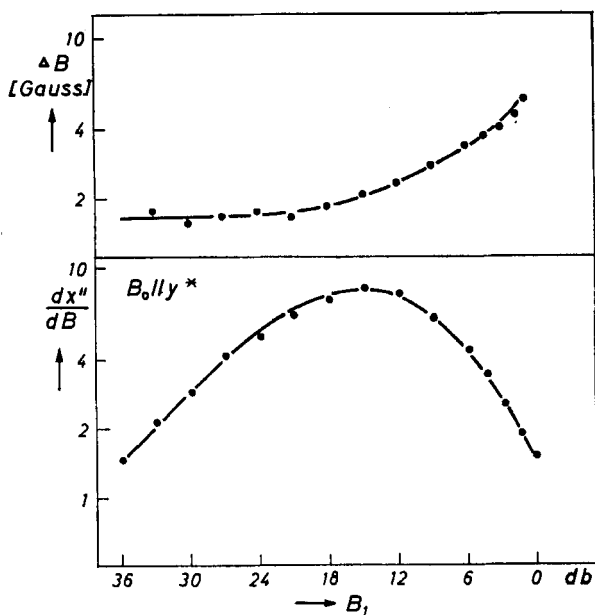
Figur 11. Linienbreite (Wendepunkts-Abstand) der ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen bei Drehung des Magnetfeldes B_0 in den Ebenen $\vec{b} = 0$, $\vec{c}' = 0$ und $\vec{a} = 0$. Die Messpunkte wurden mit 3 verschiedenen Kristallen erhalten. Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gl. 5.9 absolut berechnet mit $\tau_c = 3.6 \cdot 10^{-12}$ sec. Dabei wurde überall eine konstante Rest-Linienbreite von 1.8 G addiert. Die gestrichelten Kurven sind der nach Gl. 5.8 berechnete Beitrag der Nichtsäkularterme ($\Delta m = \pm 1$) zur Linienbreite.

differentieller Abtastung wächst das Signal zunächst linear mit B_1 und fällt bei starker Sättigung mit $1/B_1^2$ ab. Die Mikrowellenfeldstärke $B_{1,\max}$, bei der das Signal am grössten ist (man nennt diese Stelle "Sättigungsknick"), gibt T_1 nach der Beziehung

$$\frac{1}{2} \gamma^2 B_{1,\max}^2 T_2 = 1/T_1$$

Mit der zur Verfügung stehenden Mikrowellenleistung (75 mW) konnte nur bei der Orientierung $B_0 \parallel y^*$ ($\pm 20^\circ$) der Sättigungsknick erreicht werden. Parallel zu den beiden anderen Hauptachsen x^* und z^* war die Sättigung so schwach, dass der Sättigungsknick nur durch Extrapolation bestimmt werden konnte. Diese Messwerte sind deshalb ungenauer. Ausserhalb der Hauptachsen-Orientierungen war im allgemeinen keine Sättigung messbar.

Die so bestimmten Messwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Fig. 13 zeigt die Messergebnisse für T_1 und T_2 bei Drehung von B_0 in der $\vec{b} = 0$ Ebene, soweit sie messbar waren.



Figur 12. Sättigungsverhalten der ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Anthracen, 300 °K, 35 GHz, oben: Linienbreite, unten: Signalhöhe in Abhängigkeit von der Mikrowellen-Leistung. Orientierung $B_0 \parallel y^*$. Die ausgezogenen Kurven sind nach den Bloch-Gleichungen berechnet.

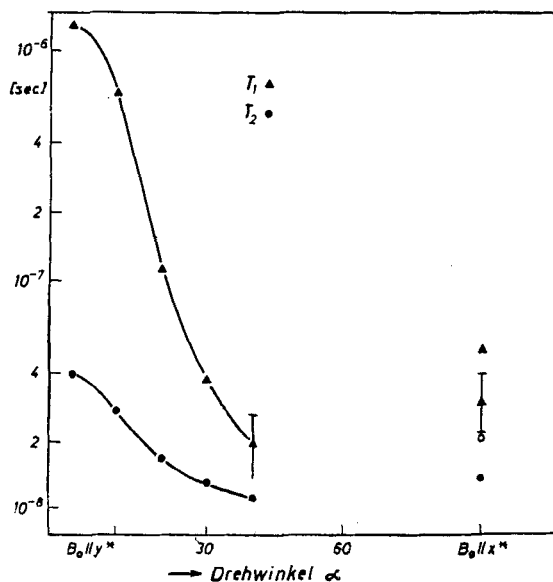
TABELLE 2 T_1 und T_2 -Werte von Triplett-Excitonen in Anthracen-Kristallen. Messfrequenz 35 GHz, Messgenauigkeit: $\pm 50\%$

	$B_0 \parallel y^*$	$B_0 \parallel z^*$	$B_0 \parallel x^*$
T_1 (sec) 300 °K	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
100 °K	$1.3 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-8}$
T_2 (sec) 300 °K	$3.9 \cdot 10^{-8}$	$1.25 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
100 °K	$3.9 \cdot 10^{-8}$		$2.1 \cdot 10^{-8}$

D. MESSUNGEN BEI 100 °K

Messungen bei 100 °K waren wegen der ungünstigeren Anregungsbedingungen weniger genau. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Für $B_0 \parallel y^*$ bleiben Linienbreite und Relaxationszeit T_1 innerhalb der Messgenauigkeit konstant.



Figur 13. T_1 und T_2 von Triplett-Excitonen in Anthracen bei Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $b = 0$, 300 °K, 35 GHz.

2. Für $B_0 \parallel x^*$ nimmt die Linienbreite um 30–35% ab gegenüber dem Wert bei 300 °K. Entsprechend ändern sich T_2 und T_1 . Die Messwerte sind in Tabelle 2 mitenthalten.

5. Berechnung der Relaxationszeiten

A. GRUNDLAGEN

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Relaxationszeiten T_1 und T_2 und damit auch die Breiten der ESR-Linien von Triplett-Excitonen durch die Modulation der Feinstruktur-Wechselwirkung infolge der Excitonen-Beweglichkeit bestimmt sind. Damit wird auch insbesondere die starke Winkelabhängigkeit der Relaxationszeiten erklärt. Die Analyse ergibt eine Korrelationszeit τ_c , die mit der Excitonen-Hüpfzeit identifiziert wird. Die Sprungrate ist nach (15, p. 141) $W = \frac{1}{2}\tau_c$.

Im einzelnen liegt der Berechnung folgendes Modell zugrunde: Das Exciton bewegt sich statistisch und inkohärent von einem Molekül zum nächsten. Die Bewegung wird als Poisson-Prozess

angenommen und durch die Intensitätsfunktion $I(\omega)$ charakterisiert, mit

$$I(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (5.1)$$

also einem Debye-Spektrum. $I(\omega)$ fällt bei $\omega\tau \cong 1$ ab, und sehr viel schnellere Bewegungen kommen nicht mehr vor.

Bei jedem Sprung von einem A - zu einem B -Molekül erfährt der Spin infolge der anisotropen Feinstruktur-Wechselwirkung eine Änderung des auf ihn wirkenden inneren Feldes. Zur Berechnung von T_1 und T_2 wird also angenommen, dass der Spin-Hamilton-Operator bei jedem Sprung um die Differenz

$$\Delta \hat{H}_s = \hat{H}_s^A - \hat{H}_s^B = \hat{H}_d^A - \hat{H}_d^B \quad (5.2)$$

moduliert wird. Der Zeeman Term fällt bei der Bildung von $\Delta \hat{H}_s$ heraus, und moduliert wird nur der dipolare (oder Feinstruktur) Anteil \hat{H}_d .

Diese Modulation mit $I(\omega)$ führt zu Relaxationsprozessen. Bei Sprüngen zwischen gleich orientierten Molekülen (AA- oder BB-Sprung) ist $\Delta \hat{H}_s = 0$. Solche Sprünge geben keinen Beitrag zur Relaxation.

Nach (16) ist die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{\alpha\beta}$ zwischen zwei Spinzuständen α und β

$$w_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \alpha | \Delta \hat{H}_s | \beta \rangle|^2 I(w_{\alpha\beta}) \quad (5.3)$$

Für $1/T_2$ ist der entsprechende Ausdruck in (16, S.292) abgeleitet (siehe auch (17)).

Die Hyperfeinwechselwirkung wird bei der Berechnung von T_1 und T_2 vernachlässigt, da sie klein gegen die Feinstruktur-Wechselwirkung ist. Experimentell wurde dementsprechend auch das gleiche Relaxationsverhalten für Anthracen und Perdeutero-Anthracen gefunden, obwohl im deuterierten Kristall die Hyperfein-Wechselwirkung sehr viel kleiner ist.

Zur Berechnung von T_1 und T_2 wird ferner die Vernachlässigung $E = 0$ gemacht. Damit wird der Feinstruktur-Anteil im Hamilton-Operator des isolierten Moleküls

$$H_d^{A,B} = D \cdot \left\{ \begin{aligned} & \beta_{13}^2 \cdot 1/4 (\hat{S}_z^2 + \hat{S}_z^+ \hat{S}_z^- + \hat{S}_z^- \hat{S}_z^+ + \hat{S}_z^{-2}) \\ & + \beta_{23}^2 \cdot 1/4 (-\hat{S}_z^2 + \hat{S}_z^- \hat{S}_z^+ + \hat{S}_z^+ \hat{S}_z^- - \hat{S}_z^{+2}) \\ & + \beta_{33}^2 \cdot \hat{S}_z^2 \\ & + \beta_{13} \beta_{23} \cdot 1/2 i (\hat{S}_z^{-2} - \hat{S}_z^{+2}) \\ & + \beta_{13} \beta_{33} \cdot 1/2 (\hat{S}_z^+ \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_z^+ + \hat{S}_z^- \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_z^-) \\ & + \beta_{23} \beta_{33} \cdot 1/2 i (\hat{S}_z^- \hat{S}_z + \hat{S}_z \hat{S}_z^- - \hat{S}_z^+ \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_z^+) \end{aligned} \right. \quad (5.4)$$

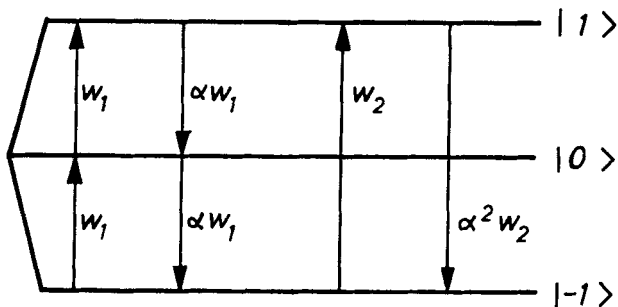
β_{13} , β_{23} und β_{33} sind die Richtungscosinus der molekularen x -, y - und z -Achsen zum Feld B_0 .

Die Summanden mit den Termen \hat{S}_z^2 , $\hat{S}_z^+ \hat{S}_z^-$ und $\hat{S}_z^- \hat{S}_z^+$ nennt man säkulare Terme. Sie liefern Energiebeiträge 1. Ordnung. Die übrigen Terme (Nichtsäkularterme) liefern Beiträge zur Relaxation ($\Delta m = 1$ und $\Delta m = 2$).

B. BERECHNUNG VON T_1

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 hängt mit den Übergangswahrscheinlichkeiten w in einem 3-Niveau-System (Fig. 14) im Falle von Boltzmann-Gleichgewicht zusammen durch die Gleichung

$$1/T_1 = w_1 + 2w_2. \quad (5.5)$$



Figur 14. 3-Niveau-System mit den möglichen Relaxations-Übergängen.

Damit wird nach 5.3 und 5.1

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} \left\{ |\langle m | \Delta \hat{H}_s | m \pm 1 \rangle|^2 \cdot \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + 2 |\langle m | \Delta \hat{H}_s | m \pm 2 \rangle|^2 \cdot \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (5.6)$$

Hierbei kennzeichnen die Indizes m die Spinzustände $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$.

Die explizite Berechnung der Matrixelemente in Gl. 5.6 erfolgt mit Hilfe von Gl. 5.4 und 5.2 für die verschieden orientierten Moleküle A und B . Sie liefert für die Drehung des Magnetfeldes in der Ebene $\vec{b} = 0$.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} D^2 \left\{ [\beta_{33}^2(1 - \beta_{33}^2)_A + \beta_{33}^2(1 - \beta_{33}^2)_B] \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (5.7)$$

(Hierbi sind alle Säkularterme in 5.4 für A - und B -Moleküle gleich, sie fallen energetisch zusammen, ebenso die $\Delta m = 2$ Terme.)

Die bei der Quadrierung der Matrixelemente auftretenden Interferenzglieder wurden wegen der statistischen Excitonenbewegung $= 0$ gesetzt.

Gl. 5.7 ermöglicht eine Berechnung von τ_c . Für $B_0 \parallel x^*$ wurde gemessen

$$T_1 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ sec.}$$

Daraus ergibt sich nach Gl. 5.7

$$\tau_c = (3 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Bei dieser Berechnung ist bemerkenswert, dass wegen der speziellen Wahl der Magnetfeld-Orientierung alle Säkularglieder verschwinden. τ_c wurde allein aus den Nichtsäkular- oder Relaxationsgliedern bestimmt.

C. BERECHNUNG VON T_2

Als Grundlage für die Berechnung von T_2 dient eine bei Abragam (16, S.292) abgeleitete Gleichung (siehe auch Ref. (17)). Unter den gleichen Voraussetzungen wie bei der Berechnung von T_1 ergibt sich bei Drehung von B_0 in der $\vec{b} = 0$ Ebene (hier liefern die Matrixelemente mit $\Delta m = 0$ und $\Delta m = 2$ keinen Beitrag (siehe Gl. 5.7)

$$\Delta\omega_1 \equiv \frac{1}{T_2} = \frac{1}{\hbar^2} D^2 \left\{ [\beta_{33}^2(1 - \beta_{33}^2)_A + \beta_{33}^2(1 - \beta_{33}^2)_B] \frac{10/4 \tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (5.8)$$

Bei Drehung von B_0 in den Ebenen $\vec{a} = 0$ und $\vec{c}' = 0$ muss man zusätzlich die $\Delta m = 0$ -Terme berücksichtigen. Die $\Delta m = 2$ -Terme sind klein und können vernachlässigt werden. Man erhält

$$1/T_2 = \Delta\omega_1 + 1/\hbar^2 D^2 \{[(3\beta_{33}^2 - 1)_A - (3\beta_{33}^2 - 1)_B]^2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 2\tau_c \quad (5.9)$$

$\Delta\omega_1$ ist in Gl. 5.8 angegeben.

Mit dem Wert $\tau_c = 3.6 \cdot 10^{-12}$ sec wurde T_2 für alle Drehungen berechnet und in Fig. 11 eingetragen. Hier liefern die Säkularglieder und die Nichtsäkularglieder den gleichen Wert von τ_c .

Säkular- und Nichtsäkularterme (Gl. 5.7) geben also zwei voneinander unabhängige Messwerte für die Korrelationszeit τ_c . Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung (Fig. 11) ist für alle Drehwinkel hervorragend, wenn man im gesamten Bereich eine nicht in Gl. 5.8 und 5.9 enthaltene Restlinienbreite von 1.8 G addiert. Dazu wird man gezwungen durch die Messung für $B_0 \parallel y^*$. Bei dieser Orientierung werden nach Gl. 5.4 T_2 und T_1 im Rahmen unserer Näherung unendlich, da die Säkular- und Nichtsäkularterme verschwinden. Im Experiment haben T_2 und T_1 dort zwar ihren Maximalwert, sind aber durchaus endlich. Es ist also anzunehmen, dass hier ein zusätzlicher Relaxationsmechanismus vorliegt, über dessen physikalische Natur noch nichts bekannt ist.

D. TEMPERATUR- UND FREQUENZABHÄNGIGKEIT

Die beobachtete Verkürzung der Relaxationszeiten um 30% zwischen Zimmertemperatur und 100 °K bedeutet eine entsprechende Verkürzung der Korrelationszeit bzw. Vergrößerung der Sprungrate W . Dies ist vermutlich auf die höhere Austauschwechselwirkung bei Kontraktion des Gitters zurückzuführen.

Einige orientierende Messungen bei den Frequenzen 24 und 9.4 GHz bei den Orientierungen $B_0 \parallel y^*$ zeigen eine Abnahme von T_1 und T_2 mit Abnahme der Messfrequenz. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz eines weiteren Relaxationsprozesses mit einer längeren Korrelationszeit. Mehr ist darüber noch nicht bekannt.

6. Vergleich der hier bestimmten Korrelationszeit mit anderen Messungen

Aus der hier gemessenen Korrelationszeit $\tau_c = 3.6 \pm 10^{-12}$ sec ergibt sich die Sprungrate

$$W = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}.$$

Daraus berechnet man den Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{2} l^2 W$ zu

$$D = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Hierbei ist ein zweidimensionales Diffusionsmodell zugrunde gelegt, da man aus optischen Messungen (18) weiss, dass der Diffusionskoeffizient in der *ab*-Ebene rund 10 mal grösser ist als senkrecht dazu. Die optisch gemessenen Diffusionskoeffizienten ($D_{aa} = 1.8$, $D_{bb} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$) stimmen mit unserem Wert überein, ebenso der durch Protonen-Relaxation (4) gemessene Wert $D = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$.

7. Messungen an Naphthalin-Kristallen

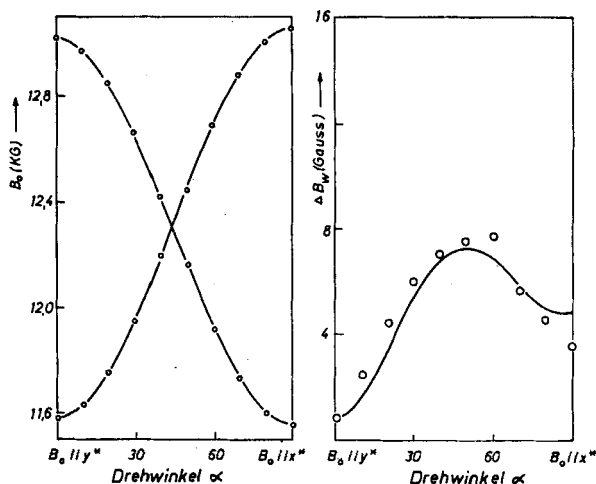
An Naphthalin-Kristallen wurden bei optischer Anregung in die Singulett-Absorption ebenfalls die ESR-Linien von Triplett-Excitonen beobachtet. Die Winkelabhängigkeit wurde in der gleichen Weise wie bei Anthracen gemessen und ausgewertet. Messbeispiele zeigen die Fig. 15 und 16.

Folgende Messergebnisse wurden erhalten:

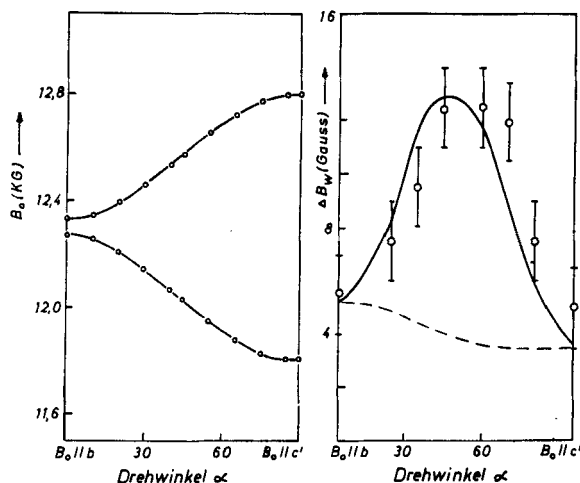
$$D^*/hc = -0.0028 \text{ cm}^{-1} (\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1})$$

$$E^*/hc = 0.0474 \text{ cm}^{-1} (\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1})$$

$$\alpha = 22.4^\circ \text{ (Azimutwinkel des } FS\text{-Tensors in der } ac\text{-Ebene)}$$



Figur 15. ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Naphthalin-Kristallen, 300 °K, 35 GHz; Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $\vec{b} = 0$. links: Lage der Linien; rechts: Linienbreite.



Figur 16. ESR-Linien von Triplett-Excitonen in Naphthalin-Kristallen, 300 °K, 35 GHz; Drehung des Magnetfeldes B_0 in der Ebene $\vec{a} = 0$. links: Lage der Linien; rechts: Linienbreite.

Daraus berechnen sich die molekularen Feinstruktur-Konstanten

$$D/hc = 0.0967 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/hc = -0.0159 \text{ cm}^{-1}.$$

Die ESR-Linien sind in den Hauptachsenorientierungen bezüglich des Feinstruktur-Tensors nahezu Lorentz-förmig und lassen sich sättigen. Ausserhalb dieser Orientierungen treten etwas stärkere Abweichungen von der Lorentz-Form auf als bei Anthracen, die Linien werden teilweise sehr breit und liessen sich im allgemeinen nicht mehr sättigen.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ebenso wie bei Anthracen bleibt eine unerklärte Restlinienbreite. Sie entspricht dem Messwert bei der Orientierung $B_0 \parallel y^*$ und beträgt hier 0.9 Gauss.

TABELLE 3 T_1 und T_2 -Werte für Triplett-Excitonen in Naphthalin, Zimmertemperatur, 35 GHz

	T_1 (sec)	T_2 (sec)
$B_0 \parallel x^*$	$6.6 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$
$B_0 \parallel y^*$	$6.7 \cdot 10^{-7}$	$7.7 \cdot 10^{-8}$

Aus den T_1 - und T_2 -Werten in Tab. 3 ergibt sich als Korrelationszeit

$$\tau_c = 9 \cdot 10^{12} \text{ sec}$$

und als Sprungrate

$$W = 5 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Korrelationszeit τ_c in Naphthalin ist also 2.5 mal grösser als in Anthracen. Dies entspricht auch den Messungen der Davydov-Aufspaltung im tiefsten Triplett-Zustand von Anthracen und Naphthalin.⁽³⁾

Triplett-Excitonen in Naphthalin zeigen bei Zimmertemperatur eine ausgeprägte Spin-Polarisation bei denjenigen Orientierungen des Magnetfeldes B_0 , für die T_1 lang ist (d.h. $B_0 \parallel y^*$). Über diese Messungen wurde bereits kurz berichtet.⁽⁷⁾

Die Messungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Herrn Dr. M. Schwoerer sind wir für zahlreiche Anregungen und Diskussionen zu grossem Dank verpflichtet.

REFERENCES

1. Avakian, P., Abramson, E., Kepler, R. G. and Caris, J. C., *J. Chem. Phys.* **39**, 1127 (1963).
2. Smith, G. C., *Phys. Rev.* **166**, 839 (1968).
3. Clarke, R. H. and Hochstrasser, R. M., *J. Chem. Phys.* **46**, 4532 (1967).
4. Maier, G., Haeblerlen, U. and Wolf, H. C., *Phys. Letters* **25A**, 323 (1967).
5. Avakian, P. and Merrifield, R. E., *Mol. Cryst.* **5**, 37 (1969).
6. Haarer, D., Schmid, D. and Wolf, H. C., *Phys. stat. sol.* **23**, 633 (1967).
7. Haarer, D. and Wolf, H. C., *Phys. stat. sol.* **33**, K 117 (1969).
8. Hutchison, C. A. and Mangum, B. W., *J. Chem. Phys.* **34**, 908 (1961).
9. Schwoerer, M. and Wolf, H. C., *Mol. Cryst.* **3**, 177 (1967).
10. Sing, S., Jones, W. J., Siebrand, W., Stoicheff, B. P. and Schneider, W. G., *J. Chem. Phys.* **42**, 330 (1965).
11. Mason, R., *Acta Cryst.* **17**, 547 (1964).
12. Sternlicht, H. and McConnell, H. M., *J. Chem. Phys.* **35**, 1793 (1961).
13. Haarer, D., Dissertation, Universität Stuttgart, 1969.
14. Haarer, D., Schwoerer, M., unveröffentlicht.
15. Slichter, C. P., "Principles of Magnetic Resonance", New York (1963).
16. Abragam, A., "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press (1961).
17. Kubo, R. and Tomita, K., *J. Phys. Soc., Japan* **9**, 888 (1954).
18. Ern, V., *Phys. Rev. Letters* **22**, 343 (1969).