

Spin-Gitter-Relaxation im Triplett-Zustand von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin und zwei ähnlichen Mischkristallen

U. Konzelmann, D. Kilpper und M. Schwoerer

Physikalisches Institut, Teilinstitut 3, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **30a**, 754–770 [1975]; eingegangen am 25. März 1975)

Spin Lattice Relaxation in the Triplet State of Quinoxaline in Perdeuteronaphthalene and of two Similar Mixed Crystals

The spin lattice relaxation in the excited triplet state of three mixed crystals was investigated: Quinoxaline in perdeutero-naphthalene, quinoxaline in naphthalene (X-traps) and quinoxaline in durene. They differ by the depth of their traps, which are shallow (90 cm^{-1}), very shallow (60 cm^{-1}) and deep (6600 cm^{-1}), respectively. In order to identify the relaxation processes and the relaxation mechanism, the experiments were performed in the large magnetic field range between 0.2 T and 5.4 T. By use of a non-resonant optical method and by ESR and ODMR it could be shown that at high fields the direct process (emission of resonant phonons) is the only efficient process up to 4.2 K. At low fields Raman-processes are dominant. Thereby the spin lattice relaxation probability per unit time, w , increases with the ninth power of the temperature in the shallow trap systems and with the fifth power in the deep trap system. By the analysis of the very strong anisotropy of w it could be shown that the efficient relaxation mechanism in the shallow trap systems is a guest-host-interaction modulated by phonons.

1. Einleitung

ESR-Untersuchungen an Triplett-Zuständen organischer Molekülkristalle haben in den meisten der bisher untersuchten Substanzen gezeigt, daß selbst bei tiefen Temperaturen (in einigen Kristallen noch bei 4,2 K) das Spin-System im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter steht^{1, 2}. Es existiert jedoch für alle Kristalle eine Temperatur, unterhalb der die Optische Elektronenspin-Polarisation (OEP) vorliegt, bei der sich kein thermisches Gleichgewicht mehr einstellt^{3, 4}. Das gilt insbesondere für Mischkristalle, z. B. 0,1% Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin, bei denen die durch UV-Bestrahlung angeregten Triplett-Zustände lokalisiert sind. Die Ursachen der OEP sind selektive Be- und Entvölkerung der Zeeman-Zustände und die verschwindende Spin-Gitter-Relaxation: Letztere wird in der Regel bei tiefen Temperaturen langsamer als der Zerfall des Triplett-Zustands.

Am Beispiel des genannten Mischkristalls, der sich in letzter Zeit als Modellsubstanz für alle mit der OEP zusammenhängenden Probleme bewährt hat^{4–7}, und an zwei ähnlichen Systemen wird in der vorliegenden Arbeit die Spin-Phonon-Wechselwirkung experimentell untersucht. Da ihre wesentliche Eigenschaft eine – im Gegensatz zu den übrigen strahlunglosen Prozessen der Be- und Entvölkerung des

Triplett-Zustands – starke Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit ist^{8–12}, wurden die Messungen im charakteristischen Temperaturbereich von 1,5 K bis 4,2 K und in dem für solche Messungen großen Feldbereich von 0,2 T bis 5,4 T ausgeführt.

In den Kapiteln 2 und 3 werden für die Auswertung und Diskussion der Experimente notwendige Eigenschaften des Spins und der Dynamik eines Triplett-Zustands behandelt. Kapitel 4 beschreibt die experimentellen Methoden und Kapitel 5 die Kristalle. In Kapitel 6 folgen die experimentellen Ergebnisse und in Kapitel 7 eine qualitative Diskussion.

Eine nachfolgende Arbeit¹³ wird auf der Grundlage einer Modell-Rechnung die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxation, sowie deren Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit für Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin theoretisch diskutieren.

2. Der Spin im Triplettystem

Abbildung 1 zeigt das Termschema vom Chinoxalin Molekül. Die drei Nullfeld-Komponenten des Triplett-Zustands, T_x , T_y und T_z unterscheiden sich in sehr guter Näherung nur in ihren Spin-Anteilen t_x , t_y und t_z , aber nicht im Orts-Anteil ${}^3\Phi$:

$$\begin{pmatrix} T_x \\ T_y \\ T_z \end{pmatrix} = {}^3\Phi \cdot \begin{pmatrix} t_x \\ t_y \\ t_z \end{pmatrix}. \quad (1)$$

t_x bedeutet, daß der Spin in der yz -Ebene orientiert ist, dort aber keine Vorzugsrichtung besitzt (Abbildung 2); Entsprechendes gilt für t_y und t_z ^{14, 15}.

Reprint requests to Prof. Dr. M. Schwoerer, Physikalisches Institut (Teilinstitut 3) der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-Vaihingen, Pfaffenwaldring 57.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

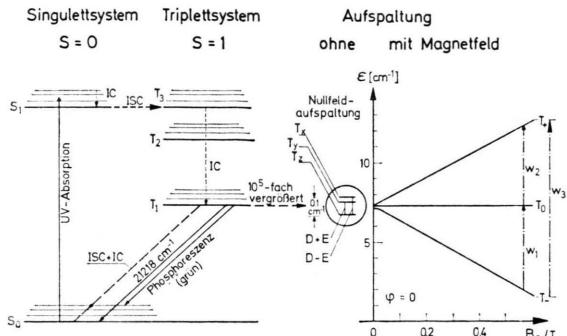


Abb. 1. Das Termschema des isolierten Chinoxalin. S_0, S_1 : Singlett-Zustände, T_1, T_2, T_3 : Triplet-Zustände. T_x, T_y, T_z : Nullfeldkomponenten von T_1 . D, E : Feinstruktur-Konstanten. T_+, T_0, T_- : Zeeman-Komponenten von T_1 . IC: Internal Conversion. ISC: Intersystem-Crossing, w_1, w_2, w_3 : Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten.

Die Nullfeld-Aufspaltung ist bestimmt durch die Feinstruktur-Parameter $7, D/h c = +0,0975 \text{ cm}^{-1}$ und $E/h c = -0,0185 \text{ cm}^{-1}$.

In einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 unterscheiden sich die drei Zeeman-Komponenten T_+, T_0 und T_- in sehr guter Näherung wieder nur in ihren Spin-Anteilen t_+, t_0 und t_- :

$$\begin{pmatrix} T_+ \\ T_0 \\ T_- \end{pmatrix} = {}^3\Phi \cdot \begin{pmatrix} t_+ \\ t_0 \\ t_- \end{pmatrix}. \quad (2)$$

t_+ bedeutet bei sehr hohem Magnetfeld ($\mathbf{B}_0 \rightarrow \infty$) eine totale Ausrichtung des Spins in Richtung von \mathbf{B}_0 ; t_+ ist also nur bei sehr hohem Magnetfeld identisch mit der Orientierungsquantenzahl $m_s = +1$.

Entsprechendes gilt für t_0 ($m_s = 0$) und t_- ($m_s = -1$). Bei mittlerem Feld jedoch sind die Zustände t_i ($i = +, 0, -$) Linearkombinationen der Nullfeld-Zustände:

$$t_i = \sum_u c_{iu} t_u \quad (3)$$

($u = x, y, z$). Die Mischungskoeffizienten c_{iu} lassen sich im Rahmen der Gültigkeit des phänomenologischen Spin-Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_s = g \mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S} + D \mathcal{S}_z^2 + E (\mathcal{S}_x^2 - \mathcal{S}_y^2) \quad (4)$$

exakt berechnen¹⁶. Dabei ist \mathbf{S} der Spin-Operator zum Gesamtspin $S=1$ und $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$ seine Komponenten in Richtung der Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors, die hier mit den Molekül-Achsen (Abb. 2) identisch sind. μ_B ist das Bohrsche Magneton und $g \approx 2,003$. \mathcal{H}_s und damit die Mischungskoeffizienten c_{iu} sind [wegen des Skalar-Produkts $(\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S})$] eine Funktion der Orientierung von \mathbf{B}_0 .

Damit sind auch die drei Zeeman-Zustände t_i eine Funktion der Orientierung des Moleküls im Magnetfeld.

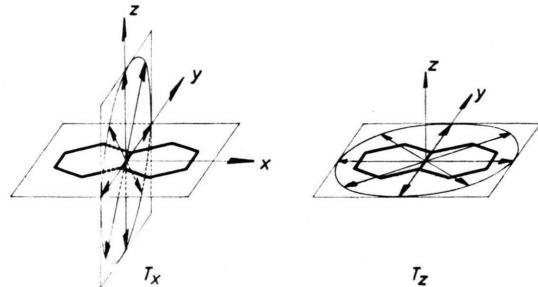


Abb. 2. Der Erwartungswert des Spins in den Nullfeld-Zuständen T_x und T_z .

Für jeden der drei Zustände t_i werden im folgenden der Betrag und die Orientierung des effektiven Spins $\mathbf{S}_{\text{eff},i}$ berechnet:

$$|\mathbf{S}_{\text{eff},i}| \equiv |\langle \mathbf{S} \rangle_i| = \sqrt{\langle \mathcal{S}_x \rangle_i^2 + \langle \mathcal{S}_y \rangle_i^2 + \langle \mathcal{S}_z \rangle_i^2}. \quad (5)$$

Die Richtung des Spins relativ zum Magnetfeld ist gegeben durch den Winkel Θ_i :

$$\cos \Theta_i = \frac{1}{|\langle \mathbf{S} \rangle_i|} (p \langle \mathcal{S}_x \rangle_i + q \langle \mathcal{S}_y \rangle_i + r \langle \mathcal{S}_z \rangle_i). \quad (6)$$

Dabei sind p, q und r die Richtungscosinus des Magnetfelds \mathbf{B}_0 relativ zu den Molekül-Achsen x, y und z .

$\langle \mathcal{S}_u \rangle_i$ ist (mit $u = x, y, z$) der Spin-Erwartungswert in Richtung der Molekülachse u . Mit Gl. (3) wird

$$\langle \mathcal{S}_u \rangle_i = \langle \sum_v c_{iv} t_v | \mathcal{S}_u | \sum_v c_{iv} t_v \rangle. \quad (7)$$

Durch Verwendung der Orthogonalität der drei Nullfeldfunktionen t_u und der Beziehungen $\mathcal{S}_u t_u = 0$ und $\mathcal{S}_u t_v = -\mathcal{S}_v t_u = i t_w$ ¹⁴ wird aus (7) :

$$\langle \mathcal{S}_u \rangle_i = (c_{iv}^* c_{iu} - c_{iv} c_{iu}^*), \quad (8)$$

oder explizit für alle drei Richtungen:

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle_i &= 2 (c_{iy}^{\text{real}} c_{iz}^{\text{im}} - c_{iy}^{\text{im}} c_{iz}^{\text{real}}), \\ \langle S_y \rangle_i &= 2 (c_{iz}^{\text{real}} c_{ix}^{\text{im}} - c_{iz}^{\text{im}} c_{ix}^{\text{real}}), \\ \langle S_z \rangle_i &= 2 (c_{ix}^{\text{real}} c_{iy}^{\text{im}} - c_{ix}^{\text{im}} c_{iy}^{\text{real}}). \end{aligned} \quad (9)$$

c^{im} ist der Imaginärteil und c^{real} der Realteil des jeweiligen Mischungskoeffizienten.

Als Beispiel sei der Naphthalin-Wirkstoffkristall gewählt: Er besitzt zwei Moleküle A und B in der Einheitszelle (Abbildung 3); damit existieren auch zwei verschiedenen orientierte Gast-Moleküle A und B. Das Magnetfeld sei parallel zu einer Hauptachse des

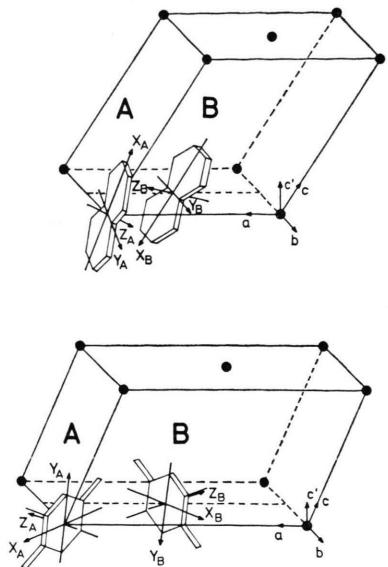


Abb. 3. Die Einheitszellen von Naphthalin und von Durool. Beide Kristalle besitzen 2 Moleküle pro Einheitszelle: A und B.

A-Moleküls orientiert. Damit liegt es jeweils schief in den B-Molekülen.

Für alle drei Hauptachsenorientierungen zeigt Abb. 4, als Funktion von \mathbf{B}_0 , den Betrag des effektiven Spins in den A-Molekülen (oben) und in den B-Molekülen (unten). Abbildung 5 zeigt für ein festes Feld Betrag und Richtung des effektiven Spins in den A-Molekülen (links) und in den B-Molekülen (rechts).

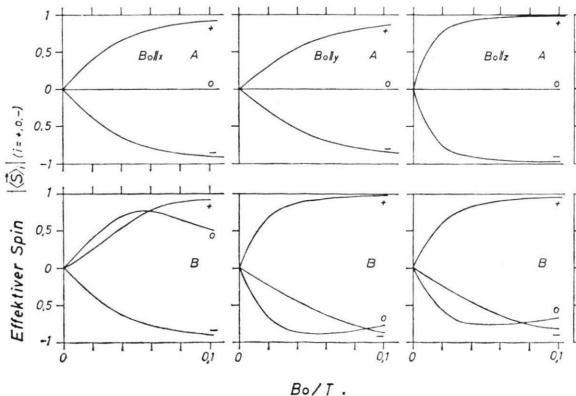


Abb. 4. Betrag des effektiven Spins der beiden verschiedenen orientierten Moleküle A und B von Naphthalin als Funktion des Magnetfelds \mathbf{B}_0 . Oben: A-Molekül, unten B-Molekül. Links: \mathbf{B}_0 parallel zur x-Achse des A-Moleküls; Mitte: $\mathbf{B}_0 \parallel y_A$. Rechts: $\mathbf{B}_0 \parallel z_A$.

Aus den Abb. 4 und 5 erkennt man folgendes: Betrag und Richtung des effektiven Spins unterschei-

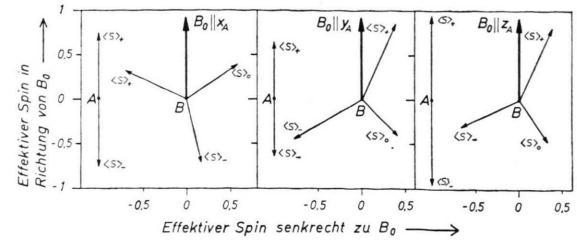


Abb. 5. Effectiver Spin $\langle S \rangle$ in den drei Zeeman-Komponenten T_+ , T_0 und T_- , jeweils für beide Moleküle A und B in Naphthalin, bei einem festen Feld $|B_0| = 0,05$ T. Alle Vektoren sind in die Zeichenebene gelegt. Links: \mathbf{B}_0 parallel zur x-Achse des A-Moleküls. Mitte: $\mathbf{B}_0 \parallel y_A$; rechts: $\mathbf{B}_0 \parallel z_A$.

den sich erheblich bei verschiedener Molekül-Orientierung. Aber im Gegensatz zur Feinstruktur geht dieser Unterschied bei hohem Feld ($B_0 \rightarrow \infty$) gegen Null. Eine Veränderung der Molekül-Orientierung bei festem Magnetfeld, z. B. eine Libration der Moleküle, beeinflußt also den Spin, wobei dieser Einfluß mit wachsender Feldstärke abnimmt.

3. Spin-Gitter-Relaxation

3.1. Mikroskopische Definition und Rategleichungen

Mikroskopisch wird die SGR definiert durch die Wahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) $w \uparrow$ für den Übergang des Moleküls in einen Spin-Zustand mit höherer Energie bei Abwesenheit eines äußeren Hochfrequenzfelds¹⁷. Bei einem Triplett-Zustand muß zwischen drei solchen Wahrscheinlichkeiten unterschieden werden (Abbildung 6): $w_1 \uparrow$ ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Zustand T_0 in den Zustand T_+ ($T_+ \leftarrow T_0$); $w_2 \uparrow$ ist die Wahrscheinlichkeit für den Übergang $T_0 \leftarrow T_-$ und $w_3 \uparrow$ die für den Übergang $T_+ \leftarrow T_-$.

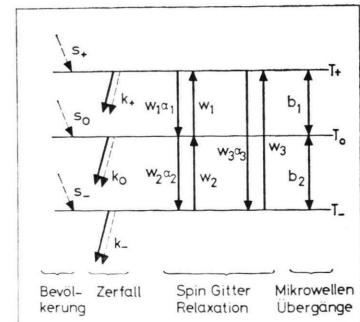


Abb. 6. Die kinetischen Konstanten des metastabilen Triplett-Zustands T_1 . w = Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten. $\alpha = e^{\Delta E/kT}$. k_i = Zerfallswahrscheinlichkeiten. s_i = Bevölkerungswahrscheinlichkeiten. $i = +, 0$ und $-$ indiziert die drei Zeeman-Komponenten.

Die Wahrscheinlichkeiten der inversen Übergänge (z. B. $T_+ \rightarrow T_0$) unterscheiden sich jeweils durch die Boltzmann-Faktoren. Z. B. ist

$$w_1 \downarrow \equiv w_{+ \rightarrow 0} = a_1 w_{+ \rightarrow 0} \equiv a_1 w_1 \uparrow \quad (13)$$

$$a_1 = \exp \{ \Delta \epsilon_1 / k T \}. \quad (13 \text{ a})$$

Dabei ist $\Delta \epsilon_1$ die Energiedifferenz der beiden Zustände T_+ und T_0 .

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_+ \\ N_0 \\ N_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_+ \\ s_0 \\ s_- \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -(k_+ a_1 w_1 \uparrow + a_3 w_3 \uparrow) \\ + a_1 w_1 \uparrow \\ + a_3 w_3 \uparrow \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + w_1 \uparrow \\ (k_0 + w_1 \uparrow + a_2 w_2 \uparrow) \\ + a_2 w_2 \uparrow \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + w_3 \uparrow \\ + w_2 \uparrow \\ -(k_- + w_2 \uparrow + w_3 \uparrow) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_+ \\ N_0 \\ N_- \end{pmatrix}.$$

N_i sind die Bevölkerungszahlen der Zeeman-Zustände T_i .

Alle im Kap. 4 näher beschriebenen experimentellen Methoden messen ein den Besetzungszahlen oder den Besetzungszahl-Differenzen proportionales Signal und berechnen dann unter Verwendung der bekannten Werte von s_i und k_i die Wahrscheinlichkeiten w_i . Es stellt sich jedoch heraus, daß es nicht möglich ist, alle drei w_i getrennt zu bestimmen. Daher werden von vornherein die Vereinfachungen gemacht:

$$w_1 \uparrow = w_2 \uparrow = w \uparrow, \quad a_1 = a_2 = a, \quad a_3 = a^2. \quad (15)$$

Sie sind hier sinnvoll, weil alle Messungen in Feldern durchgeführt werden, wo die Zeeman-Energie größer als die Feinstruktur ist. Daher bezeichnen wir $w \uparrow$ als $\Delta m_s = 1$ -Relaxationswahrscheinlichkeit und $w_3 \uparrow$ als $\Delta m_s = 2$ -Relaxationswahrscheinlichkeit.

3.2. Prozesse der Spin-Gitter-Relaxation

Die Theorie der SGR in Kristallen stammt von Waller¹⁸, Kronig¹⁹, van Vleck²⁰, Orbach²¹ und anderen. Ihre Grundkonzeption ist folgende: Die Phononen erzeugen am Ort des Spins ein oszillierendes elektromagnetisches Feld, welches in der Lage ist, einen Übergang zwischen zwei Zeeman-Zuständen zu induzieren. Als Kopplung kommt dabei jede Wechselwirkung des Spins in Frage, die von den elektronischen Ortskoordinaten abhängt, weil diese von den Phononen moduliert werden.

Die SGR hängt von der Temperatur T ab: So lange angenommen wird, daß 1. die Zahl der Gitter-Oszillatoren mit der Frequenz ω im Intervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ dem Debye-Ansatz genügt²²:

$$\varrho(\omega) d\omega = \frac{3 V}{2 \pi^2 v^3} \omega^2 d\omega, \quad (16)$$

und daß 2. die Phononen streng an das Helium-Bad der Temperatur T gekoppelt sind, so daß die Pho-

Der metastabile Triplettzustand kann durch Rategleichungen beschrieben werden, wenn neben der SGR auch noch die Bevölkerung durch die Bevölkerungswahrscheinlichkeit s_i und der Zerfall durch die Zerfallskonstante k_i für jede Komponente T_i berücksichtigt wird (Abbildung 6). Diese Rategleichungen lauten bei schwacher UV-Bestrahlung¹⁶:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_+ \\ N_0 \\ N_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_+ \\ s_0 \\ s_- \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -(k_+ a_1 w_1 \uparrow + a_3 w_3 \uparrow) \\ + a_1 w_1 \uparrow \\ + a_3 w_3 \uparrow \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + w_1 \uparrow \\ (k_0 + w_1 \uparrow + a_2 w_2 \uparrow) \\ + a_2 w_2 \uparrow \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} + w_3 \uparrow \\ + w_2 \uparrow \\ -(k_- + w_2 \uparrow + w_3 \uparrow) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_+ \\ N_0 \\ N_- \end{pmatrix}.$$

nenen mit sich selbst im Gleichgewicht sind und damit der Bose Einstein Statistik genügen, nach welcher die Energie eines Oszillators

$$\varepsilon = \langle n \rangle \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{\exp \{ \hbar \omega / k T \} - 1} \quad (17)$$

ist, kann die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit in der folgenden Formel dargestellt werden²³:

$$w \uparrow = a \omega_0^3 \frac{1}{\exp \{ \hbar \omega_0 / k T \} - 1} + b T^n + c \frac{1}{\exp \{ \Delta / k T \} - 1}. \quad (18)$$

Der erste Summand beschreibt den direkten Prozeß. Dabei werden Phononen mit der Frequenz ω_0 absorbiert, wobei ω_0 gleich der Larmor-Frequenz ist. Es handelt sich also um einen resonanten Prozeß. Bei kleinen Zeeman-Energien ($\hbar \omega_0 \ll k T$) wird das erste Glied in Gl. (18)

$$w_D \uparrow \approx a' T \omega_0^2. \quad (19)$$

Der direkte Prozeß steigt in diesem Falle also linear mit der Temperatur und quadratisch mit der Larmor-Frequenz. — Bei großer Zeeman-Energie ($\hbar \omega_0 \gg k T$) geht die induzierte Phononenabsorption $w_D \uparrow$ gegen Null. Es bleibt nur die spontane Emission:

$$w_D \downarrow \approx a \omega_0^3. \quad (20)$$

Die Wahrscheinlichkeit für die spontane Emission von Phononen ist konstant bezüglich der Temperatur und wächst mit ω_0^3 und damit mit $|\mathbf{B}_0^3|$.

Der zweite Summand in Gl. (18) beschreibt die Raman-Prozesse. Dabei handelt es sich um Zwei-Phononen-Prozesse: ein Phonon der Frequenz ω wird gestreut in ein Phonon der Frequenz $\omega \pm \omega_0$ unter gleichzeitigem Übergang eines Spins vom Zeeman-Zustand m_s in den Zustand $m_s \pm 1$.

Zu den Raman-Prozessen können alle Phononen beitragen, was sich in einem hohen Exponenten n bemerkbar macht: Typische Werte sind $n = 7$, $n = 9$ und $n = 5$ ²³. Sie hängen von der Multiplizität des untersuchten Systems und von der energetischen Lage höherer elektronischer Zustände ab.

Der dritte Summand in Gl. (18) beschreibt den Orbach-Prozeß; bei ihm wird das Spin-System durch ein Phonon in ein hohes Niveau im Abstand Δ angeregt und danach folgt eine Emission eines Phonons, wobei das Spinsystem in einen benachbarten Spinzustand übergeht.

Die Konstanten a , b und c bestimmen den Absolutwert der SGR bei fester Temperatur und den relativen Beitrag der einzelnen Prozesse. Sie sind abhängig vom Mechanismus der Spin-Phonon-Kopplung und bei anisotropen Systemen, wie sie hier vorliegen, von der Orientierung des äußeren Felds.

4. Experimentelle Methoden

Es ist nicht möglich, mit einer einzigen Methode den gesamten Feld- und Temperaturbereich zu untersuchen: ESR-Methoden haben ihre Begrenzung im Frequenzbereich und optische Methoden im spektralen Auflösungsvermögen von Zeeman-Aufspaltung und Feinstruktur. Daneben sind Puls-Anregungen mit nachfolgender Registrierung des Signal-Zeitverhaltens nur dann zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit w angebracht, wenn die Spin-Gitter-Relaxation schneller als der Zerfall des Triplett-Zustands ist ($w > k$); im Bereich vergleichbarer Ratekonstanten ($w \approx k$) ist eine stationäre Intensitätsmessung einfacher.

Aus diesen Gründen haben wir vier zum Teil erheblich verschiedene Methoden angewendet, die im folgenden beschrieben werden.

4.1. Blitz-Anregung der Phosphoreszenz

Aus den Untersuchungen der OEP^{4, 6, 7} ist bekannt, daß im Chinoxalin bevorzugt die Nullfeldkomponente T_x bevölkert wird, und daß die Phosphoreszenz bevorzugt von Molekülen im Zustand T_x emittiert wird: Ein UV-Blitz regt 95% aller überhaupt in den Triplett-Zustand angeregter Moleküle in den Zustand T_x an, und die Wahrscheinlichkeit der Phosphoreszenz aus diesem Zustand ist 98% der Gesamtphosphoreszenz. In einem äußeren Magnetfeld B_0 , das parallel zur x -Achse orientiert ist, herrschen für den Zustand T_0 genau die gleichen Ver-

hältnisse für T_x im Nullfeld, weil dort $T_x = T_0$ ist.

Nach dem UV-Blitz, der kurz gegenüber allen Relaxationszeiten ist, zerfällt also die Bevölkerungszahl N_0 nach Gl. (14) und mit den Vereinfachungen (15) exponentiell:

$$N_0(t) = N_0(0) \exp \{ -[k_0 + w \uparrow (1 + \alpha)] t \} = N_0(0) e^{-rt}. \quad (21)$$

Ebenso zerfällt auch die Phosphoreszenzintensität I , denn 98% der Phosphoreszenz entspringt dem Zustand T_0 . Es genügt also, unmittelbar nach dem UV-Blitz die Phosphoreszenzintensität ohne spektrale Zerlegung in die Zeeman-Komponenten als Funktion der Zeit zu messen. Die Zeitkonstante r des Phosphoreszenzzerfalls ist dann

$$r = [k_0 + w \uparrow (1 + \alpha)]. \quad (22)$$

Subtrahiert man das aus unabhängigen Messungen bekannte k_0 ^{7, 16} von der Zeitkonstanten r , so erhält man mit Gl. (13) die Wahrscheinlichkeit $w \downarrow$ für die Phononenemission:

$$r - k_0 = w \uparrow (1 + \alpha) = w \downarrow (1 + 1/a) = w \downarrow (1 + \exp \{ -\Delta \varepsilon / k T \}). \quad (22a)$$

Für große Zeeman-Aufspaltung ist $\Delta \varepsilon \gg k T$ und damit $\alpha \gg 1$. Dann wird

$$r \approx (k_0 + w \downarrow). \quad (23)$$

Bei hohem Magnetfeld und kleiner Temperatur mißt die Methode also direkt die Wahrscheinlichkeit $w \downarrow$ für spontane Emission von Phononen.

Die Methode funktioniert mit kleinem Fehler²⁵ auch noch, wenn B_0 nicht exakt parallel zur x -Achse, sondern in der ac-Ebene so orientiert ist, daß A und B magnetisch äquivalent sind. (Der Cosinus des Winkels zwischen B_0 und x beträgt dann 0,973.) Nur bei dieser Orientierung von B_0 wurde die Methode angewandt.

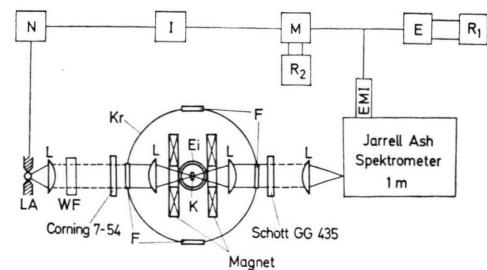


Abb. 7. Schema der Blitz-Apparatur. LA = Blitzlampe, L = Linsen, WF = Wasserfilter, F = Suprasilfenster, Kr = Kryostat, Ei = Einstek-Kryostat, K = Kristall, E = Elektrometer, R = Schreiber, M = Mittelwertrechner, I = Impulsgenerator, N = Lampennetzgerät.

Abbildung 7 zeigt schematisch den Versuchsaufbau²⁵: Die Kristalle wurden im Magnetfeld von der einen Seite mit dem UV-Blitz angeregt. Von der davon abgewandten Seite wurde die Phosphoreszenz gemessen. Die Kristall-Temperatur lag zwischen 1,3 K und 4,2 K.

Den Blitz (200 Wsec; 1,1 msec) erzeugte eine Xenon-Röhre aus Quarz (DG 7650, Heimann).

Der 0-0-Übergang der Phosphoreszenz wurde mit einem 1 m-Doppelmonochromator (Jarell-Ash) aufgelöst. Der Nachweis erfolgte über einen Sekundär-elektronen-Vervielfacher (EMI 6256) und einen Mittelwertrechner (hp 5480 A).

Das Feld erzeugte ein supraleitender Magnet (Suma 50/50-30/70-40, Siemens²⁶). Sein Kryostat enthält einen zweiten kleinen Einsteck-Kryostaten aus Quarz, in dem sich die Probe im Heliumbad befindet.

Die Temperatur wird über den Helium-Dampfdruck gemessen.

Abbildung 8 zeigt als Beispiel für eine Meßkurve die Phosphoreszenz-Intensität $I(t)$ bei $T = 1,8$ K und $|B_0| = 5,4$ T. Die Zerfallskonstante r wird aus dem Phosphoreszenz-Zerfall bestimmt, indem eine Exponentialfunktion $I = I_0 e^{-rt}$ an den Anfang der Zerfallskurve angepaßt wird. Es stellte sich jedoch heraus, daß fast alle Zerfallskurven auch für relativ lange Zeiten noch monoexponentiell waren.

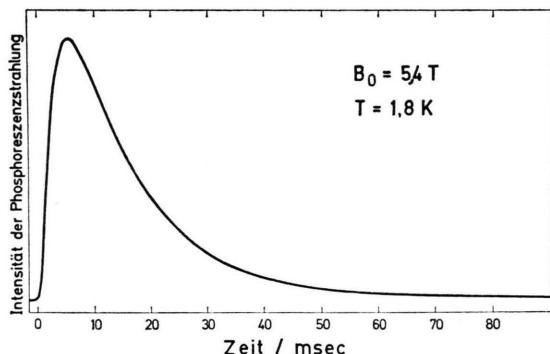


Abb. 8. Phosphoreszenz-Intensität (von Naphthalin X-Fallen) nach einer Blitzanregung mit 1 m sec Dauer.

4.2. Puls-Sättigung der ESR

Die im folgenden und im Abschnitt 4.4 beschriebenen ESR- und die im Abschnitt 4.3 beschriebenen ODMR-Messungen können bei jeder beliebigen *Magnetfeld-Orientierung* durchgeführt werden. Abbildung 9 zeigt je einen der beiden $\Delta m_s = 1$ ESR-Übergänge für alle drei Hauptachsenorientierungen.

Die Hyperfeinstruktur ist teilweise aufgelöst. Sie wurde von Vincent²⁷ analysiert. (Aus der Breite der

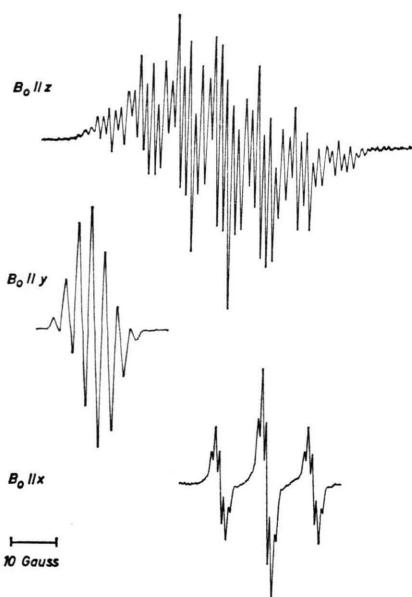


Abb. 9. $\Delta m_s = 1$ -ESR-Übergänge im Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin bei 9,4 GHz und 4,2 K.

Hyperfeinkomponenten folgt eine untere Grenze für die transversale Relaxationszeit: $T_2 \geq 10^{-6}$ sec.)

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit wird folgendermaßen verfahren: Ein ESR-Übergang wird mit einem starken Mikrowellenfeld gesättigt. Dabei wird das Gleichgewicht der Besetzung des gesamten Triplett-Zustands gestört: Die Besetzungsdifferenz der beiden „in Resonanz stehenden“ Terme wird kleiner. Durch eine zusätzliche 100-kHz-Magnetfeldmodulation wird dafür gesorgt, daß alle Hyperfeinkomponenten gesättigt werden. Dadurch wird kein Loch in die Linie gebrannt und eine Verfälschung der Ergebnisse durch Kreuzrelaxation und spektrale Diffusion verhindert. Dann wird das Mikrowellenfeld stufenförmig (in etwa 10 nsec) bis auf einen kleinen Wert abgeschaltet, der weit unterhalb des Sättigungsmaximums der betreffenden ESR-Linie liegt. Danach relaxiert der Triplett-Zustand in ein neues Gleichgewicht. Der Verlauf der Relaxation wird mit dem kleinen Mikrowellenfeld direkt nachgewiesen.

Abbildung 10 zeigt eine typische Relaxationskurve. Sie beginnt zum Zeitpunkt des Abschaltens des Sättigungsfeldes und zeigt die Erholung des ESR-Signals.

Um daraus w bestimmen zu können, müssen die zeitabhängigen Lösungen der Gln. (14) herangezogen werden. Sie bestehen aus einer Summe dreier

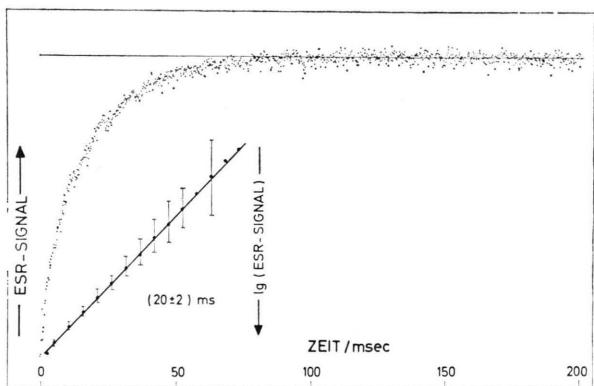


Abb. 10. Typische Meßkurven der Puls-Sättigungs-Methode. (Chinoxalin in N-d₈, ac-Ebene, T=2,63 K, B₀=0,255 T.)

Exponentielle Funktionen, deren Zeitkonstanten r verschieden sind und alle Konstanten s_i , k_i und w_i enthalten^{16, 28}.

Um übersichtliche Ergebnisse zu erhalten, führen wir folgende Vereinfachung ein:

$$w_i \gg k_i, s_i. \quad (24)$$

Diese Vereinfachung wird auch im Experiment hergestellt, indem wir die Methode nur bei Temperaturen anwenden, bei denen die Spin-Gitter-Relaxation schnell gegenüber dem Zerfall und dem Aufbau des Triplett-Zustands ist. Physikalisch bedeutet diese Vereinfachung, daß der Triplett-Zustand als stabil angenommen wird.

Mit der Vereinfachung (24) und Gl. (15) kann für zwei Spezialfälle die Lösung angegeben werden²⁸.

$$1. w_3 = 0: r_1 = -w \uparrow (1 + \alpha - \sqrt{\alpha}), \quad (25 \text{ a})$$

$$r_2 = -w \uparrow (1 + \alpha + \sqrt{\alpha}); \quad (25 \text{ b})$$

$$2. w_3 = w: r_1' = -w \uparrow (2 + \alpha), \quad (25 \text{ c})$$

$$r_2' = -w \uparrow (1 + \alpha + \alpha^2); \quad (25 \text{ d})$$

Es kann ferner gezeigt werden, daß für die hier gewählten Anfangsbedingungen die Amplitude der Lösung r_2' stets verschwindet.

Welche der drei verbleibenden Lösungen das Experiment beschreibt, muß durch unabhängige Intensitätsmessungen (ODMR) geklärt werden (siehe Kapitel 6). Die Frage ist aber von zweitrangiger Bedeutung, weil die Temperaturabhängigkeit von α im gewählten Temperaturbereich von 1,3 bis 4,2 K und im Frequenzbereich von 9,4 GHz vernachlässigbar gegenüber der Temperaturabhängigkeit von w selbst ist (siehe Kapitel 6); andererseits aber ist die Temperaturabhängigkeit und nicht der Absolutwert von w das Kriterium zur Analyse der SGR.

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur. Die ESR-Brücke (9,4 GHz) enthält einen PIN-Dioden Mikrowellendämpfer (hp 8735 B). Er wird von einem Pulsgenerator gesteuert und schaltet die Mikrowellen zwischen Sättigungsfeld und Nachweifeld. Brücke und AFC (Varian) arbeiten mit einem 500 mW-Klystron noch einwandfrei bis zu einer Gesamt-Mikrowellendämpfung von 100 db. Der Nachweis erfolgt nach der phasenempfindlichen Gleichrichtung des 100 kHz-modulierten Signals (B₀-Modulation) auf einem Mittelwertrechner (hp 5480 A). Die Eigenzeitkonstante der Apparatur beträgt 1 msec.

Der Kryostat²⁹ kühlte die Probe durch Eintauchen in flüssiges Helium. Die optische Anregung erfolgt mit einer Quecksilberhochstdrucklampe (HBO 200, Osram) und Filtern zur Transmission von 313 nm.

4.3. Puls-Sättigung der ODMR

Bei Feldern oberhalb etwa 0,1 T läßt sich die 0-0-Linie der Phosphoreszenz in ihre drei Zeeman-Komponenten spektral auflösen²⁴. Die Intensität I_i der Zeeman-Komponente T_i ist proportional zu deren Besetzungszahl N_i :

$$I_i = k_i^r N_i; \quad (26)$$

k_i^r ist die Wahrscheinlichkeit für spontane Emission. Bei der Puls-Sättigung der ODMR wird wie bei der Puls-Sättigung der ESR ein ESR-Übergang durch starke Mikrowelleneinstrahlung (hier: 35 GHz) bei gleichzeitiger Magnetfeld-Modulation (4 kHz) über die ganze Linienbreite gesättigt. Die Relaxation nach dem völligen Abschalten der Mikrowellen wird jetzt aber optisch durch die Messung der Intensitäten I_i der Phosphoreszenz-Zeeman-Komponenten nachgewiesen.

Der Vorteil dieser Methode ist der schnelle Nachweis der optischen Signale. Er ist nicht durch die Bandbreite eines 100 kHz-Verstärkers begrenzt. Ansonsten ist diese Methode der unter b) beschriebenen sehr ähnlich; insbesondere liefert sie die gleichen Meßgrößen r .

Helium-Kryostat, 35 GHz-Brücke und Monochromator (2 m, 4 Å/mm) werden von Schmidberger³⁰ beschrieben. Die optische Anregung erfolgt mit der 325 nm-Linie eines He-Cd-Lasers. Der optische Nachweis der Relaxationskurven erfolgt über einen SEV (6256 S, EMI) und ein Filter auf dem Mittelwertrechner. Die Mikrowellenpulse werden mit einem Ferrit-Mikrowellenschalter (50 db, 3 μsec, Control Data, Corp. A120) erzeugt. (Er dreht die Phase der Mikrowellen stark, was jedoch beim optischen Nachweis nicht weiter stört.)

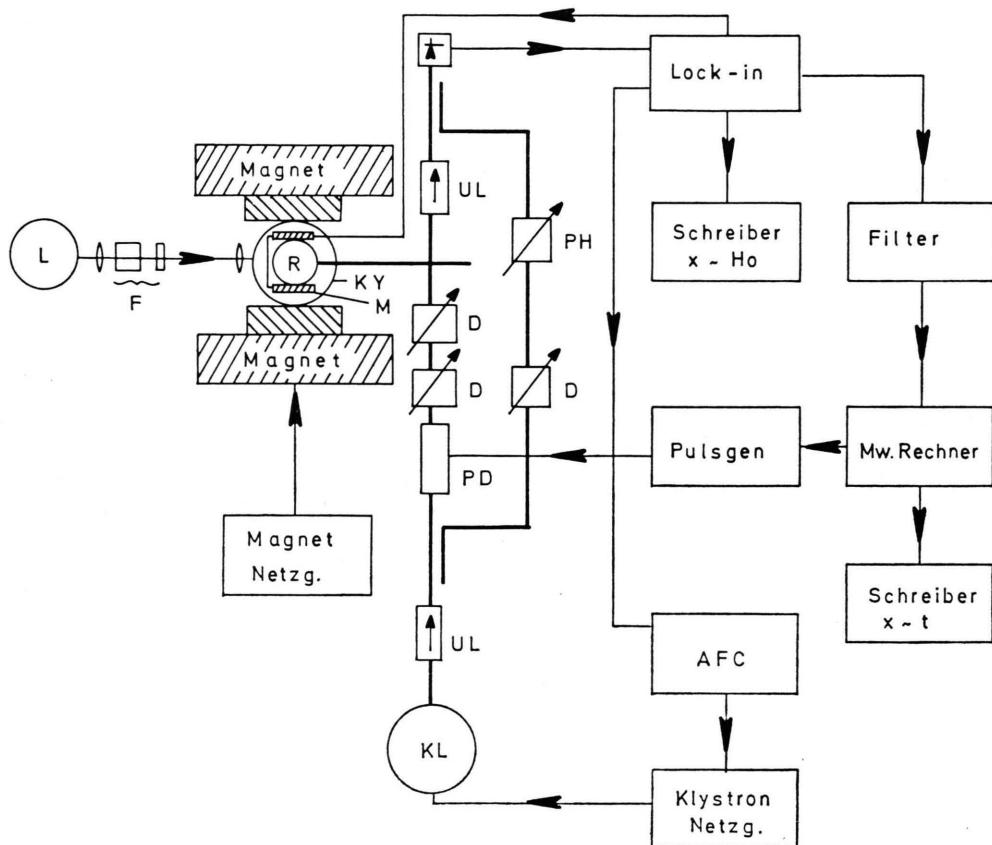


Abb. 11. Blockschaltbild der 9,4 GHz ESR-Apparatur. D = Mikrowellendämpfer, F = Filter (Wasserfilter + UG 11), KL = Klystron, KY = Kryostat, L = Lampe (HBO 200 W), M = Modulations-Spulen (20 Hz–100 kHz), PD = PIN-Dioden, PH = Phasen-Schieber, R = Resonator (9,39 GHz), UL = Uniline.

Abbildung 12 zeigt als Beispiel den 0-0-Übergang der Phosphoreszenz mit und ohne Sättigung eines ESR-Übergangs. Der Intensitätsunterschied ist klar erkennbar.

4.4. Stationäre Intensität der ESR

Die beschriebenen Methoden zur Messung von w funktionieren gut, wenn w groß ist. Kommt w in die Größenordnung der Zerfallskonstanten k_i , so werden diese Methoden schlecht. Hier bietet sich als neue Methode die Messung des Verhältnisses V der Intensitäten der beiden $\Delta m_s = 1$ ESR-Übergänge an:

$$V = \frac{S_-}{S_+} = \frac{N_- - N_0}{N_0 - N_+} \cdot \frac{b_{-0}}{b_{0+}}. \quad (27)$$

Dabei sind S_+ und S_- die Intensitäten und b_{-0} und b_{0+} die zugehörigen ESR-Übergangswahrscheinlichkeiten. Letztere lassen sich als Funktion der Orienta-

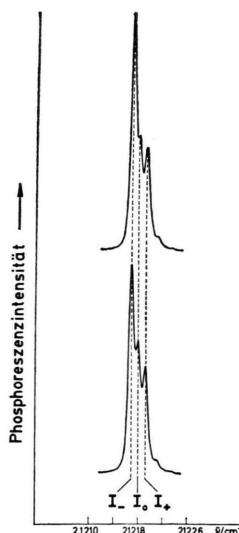


Abb. 12. 0-0-Linie der Phosphoreszenz von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin ($B_0 = 0,12$ T; $T = 1,27$ K). Oben ohne, unten mit Sättigung des $T_- \leftrightarrow T_0$ -Übergangs; dabei nimmt I_- ab und I_0 zu.

tierung des Magnetfelds nach der goldenen Regel unter Verwendung der Funktionen (3) berechnen:

$$b_{ik} = \text{const} |\langle t_i | \mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{S} | t_k \rangle|^2;$$

\mathbf{B}_1 ist der Einheitsvektor des magnetischen Hochfrequenzfelds.

Die Besetzungsunterschiede $N_- - N_0$ und $N_0 - N_+$ gehorchen, solange $w \gg k_i$ gilt, der Boltzmann-Verteilung; wenn aber diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist (OEP), sind die N_i eine Funktion von w_i , k_i , s_i . Diese Funktion folgt aus der stationären Lösung der Gleichungen (14). Für ein System mit bekannten Zerfallskonstanten k_u ($u = x, y, z$) im Nullfeld und mit bekannten Bevölkerungskonstanten s_u im Nullfeld lassen sich für jede Orientierung die Werte der k_i und s_i berechnen¹⁶:

$$k_i = \sum_u |c_{iu}|^2 k_u, \quad (28 \text{ a})$$

$$s_i = \sum_u |c_{iu}|^2 s_u. \quad (28 \text{ b})$$

Damit sind für jede beliebige Orientierung alle Konstanten in den Gln. (14) außer den w_i bekannt. Mit der Voraussetzung $w_3 = 0$ lässt sich somit V mit einem Computer berechnen.

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt (für eine spezielle Orientierung von \mathbf{B}_0) die Abbildung 13. Aufgetragen ist das gerechnete Flächenverhältnis V der beiden $\Delta m_s = 1$ ESR-Übergänge als Funktion der Temperatur mit dem Parameter der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit $w \uparrow$ für das Beispiel Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin.

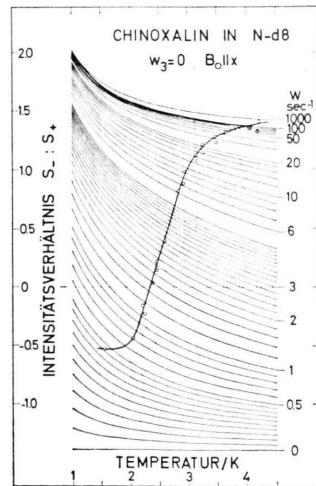


Abb. 13. Intensitätsverhältnis V der $\Delta m_s = 1$ ESR-Linien (9,4 GHz). Kurvenschar: Berechnet mit w als Parameter. \circ : experimentelle Werte (1% Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin).

Den Rechnungen wurden folgende Werte zugrunde gelegt⁴: $k_x = 12 \text{ sec}^{-1}$, $k_y = 1 \text{ sec}^{-1}$, $k_z = 0,4 \text{ sec}^{-1}$; $s_x = 95\%$, $s_y = 4\%$, $s_z = 1\%$.

In diese Schar von Isorelaxen wird das experimentelle Intensitätsverhältnis eingetragen und daraus w als Funktion von T bestimmt. Dabei müssen eventuelle Linienform-Unterschiede von Hoch- und Niederkomplexlinie korrigiert werden.

Die Methode eignet sich gut zur Messung der Temperaturabhängigkeit bei fester Orientierung und im Bereich der OEP. Sie eignet sich nicht zur Messung der Orientierungsabhängigkeit, da die Abstände der Isorelaxen bei vielen Orientierungen zu klein werden.

5. Kristalle

Alle Kristalle wurden im Stuttgarter Kristallabor hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden zonen gereinigt, im angegebenen Verhältnis gemischt und dann aus der Schmelze nach Bridgman gezogen. Folgende Kristalle wurden untersucht:

1. 1% Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin (N-d₈),
2. 1% Chinoxalin in Durol,
3. 0,5% Chinoxalin in Naphthalin.

Im Perdeutero-Naphthalin beträgt die Fallentiefe von Triplett-Chinoxalin 90 cm⁻¹ (siehe³¹) und im Durol 6600 cm⁻¹ (siehe³²). Im Naphthalin liegen Triplett-X-Fallen mit einer Fallentiefe von 60 cm⁻¹ vor³³. (Eine X-Falle ist ein gestörtes Wirtsmolekül in der unmittelbaren Nachbarschaft des Gastmoleküls³⁴.)

Die Meßproben waren Spaltstücke (die Kristalle spalten in der ab-Ebene) von etwa 1 mm Dicke und einer Fläche zwischen 0,2 und 1 cm².

6. Ergebnisse

6.1. Temperatur- und Feld-Abhängigkeit

a) Chinoxalin in Perdeutero-naphthalin

Abbildung 14 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit $w \downarrow$ von Chinoxalin in Perdeuteronaphthalin. Die Messungen wurden mit der Methode der Blitz-Anregung der Phosphoreszenz bei den Feldstärken 1,15 T, 2,32 T, 3,5 T und 5,4 T durchgeführt und nach Gl. (22 a) ausgewertet. Das Magnetfeld liegt in der ac-Ebene etwa parallel zu den x-Achsen (siehe Kapitel 4 a).

Bei hohem Feld (5,4 T) ist $w \downarrow$ fast unabhängig von der Temperatur und beträgt etwa 80 sec⁻¹.

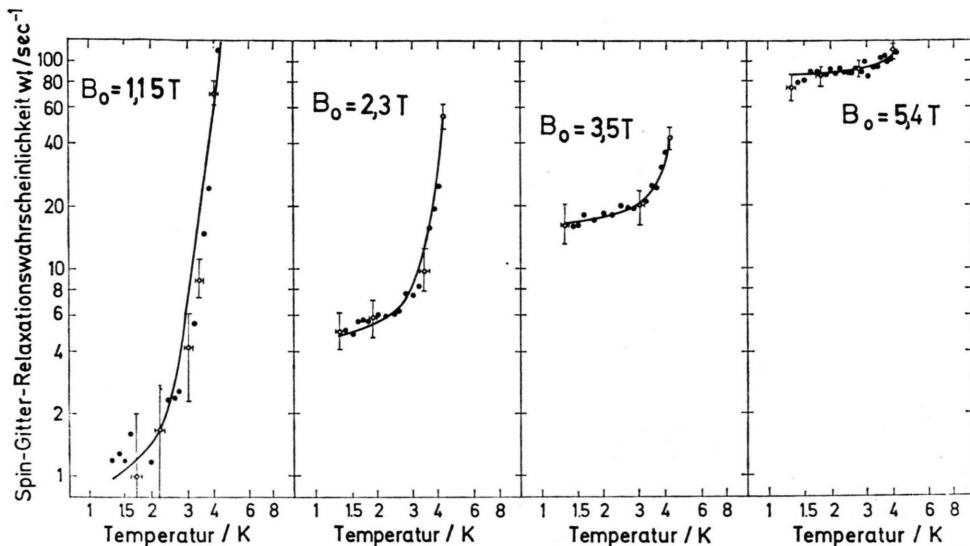


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin. Die Punkte sind experimentell erzielte Werte. Die durchgezogene Linie wurde nach Gl. (29) angepaßt. B_0 liegt in der ac -Ebene etwa parallel zu den x -Achsen der A- und B-Moleküle.

Bei kleinerer Feldstärke (1,15 T) beträgt $w\downarrow$ bei 1,5 K nur 1 sec^{-1} , steigt aber mit zunehmender Temperatur steil an und erreicht bei 4,2 K wieder etwa 100 sec^{-1} . Im Bereich des steilen Anstiegs ist $w\downarrow$ proportional zu T^9 . Bei mittlerem Feld (2,3 und 3,5 T) findet man eine Überlagerung der beiden Temperaturabhängigkeiten.

Abbildung 15 zeigt für denselben Kristall $w\downarrow$ als Funktion der Feldstärke $|B_0|$ bei den Temperaturen 2,0 K; 2,45 K; 2,9 K und 4,2 K. Bei tiefer Temperatur steigt $w\downarrow$ mit zunehmendem Feld an; für $B_0 > 2 \text{ T}$ ist $w\downarrow$ proportional zu B_0^3 . Bei hoher Temperatur fällt $w\downarrow$ mit steigendem Magnetfeld ab: bis zu einer Feldstärke von etwa 2,0 T findet man bei der kon-

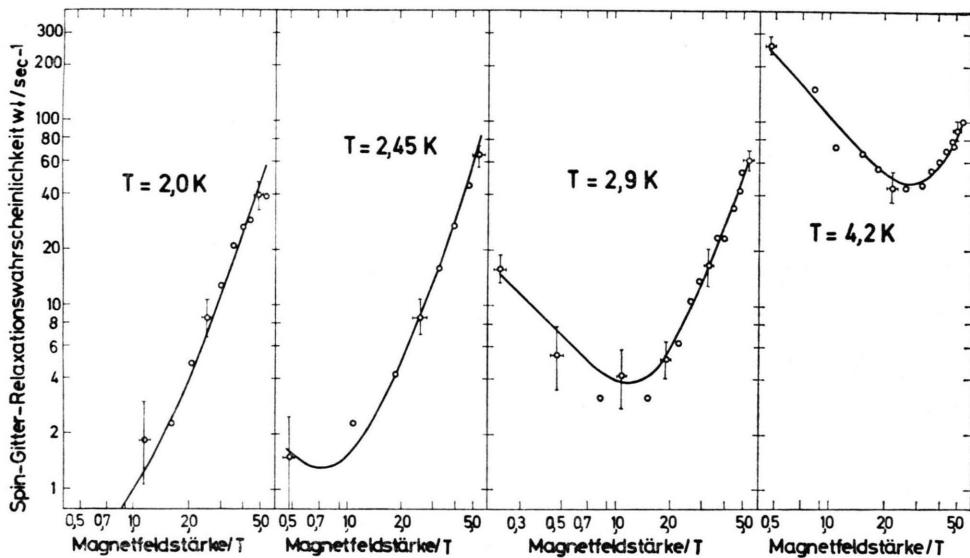


Abb. 15. Feldstärke-Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin. Die Punkte sind experimentell erzielte Werte; die durchgezogene Linie wurde nach Gl. (29) angepaßt. B_0 liegt in der ac -Ebene etwa parallel zu den x -Achsen der A- und B-Moleküle.

stanten Temperatur von 4,2 K eine Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit: $w \propto 1/B_0^m$ mit $m = 1,3 \pm 0,3$. Oberhalb von 3 T steigt auch bei dieser Temperatur die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit mit steigendem Feld wieder an. Der Abfall von $w \downarrow$ mit steigendem Feld erfolgt in dem Temperatur-Bereich, in dem $w \downarrow$ mit T^9 ansteigt. Das zeigt ein Vergleich mit Abbildung 14.

Insgesamt lassen sich die Messungen der Abb. 14 und 15 durch folgende Funktion anpassen:

$$w \downarrow = a' |\mathbf{B}_0^3| (1 - \exp \{-g \mu_B B_0/kT\})^{-1} + \beta (\exp \{g \mu_B B_0/kT\} - 1)^{-1} T^9. \quad (29)$$

Dabei sind $a' = 0,33 \text{ T}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ und $\beta = 0,00016 \text{ Grad}^{-9} \text{ sec}^{-1}$. Der Faktor $(\exp \{g \mu_B B_0/kT\} - 1)^{-1}$ vor T^9 berücksichtigt dabei im Rahmen der Fehlergrenzen den beschriebenen Abfall von $w \downarrow$ mit steigendem Feld. Die Funktion (29) ist in die Abb. 14 und 15 jeweils als ausgezogene Linie eingezeichnet.

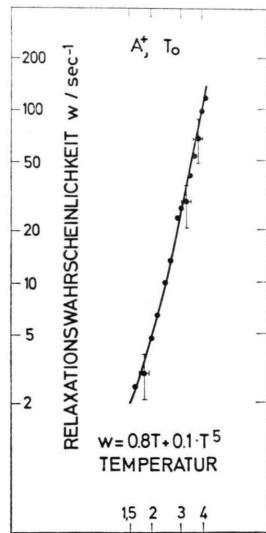


Fig. 16. Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin bei der ESR-Frequenz 9,4 GHz.

Die beschriebenen Ergebnisse werden mit den drei ESR-Methoden auch bei anderer Orientierung von \mathbf{B}_0 vollständig bestätigt: Abbildung 16 zeigt $w \uparrow$ als Funktion der Temperatur bei Chinoxalin in N-d8. \mathbf{B}_0 liegt parallel zur x-Achse. Die Ergebnisse wurden mit der Methode der stationären Intensität der ESR bei einer Resonanzfrequenz von 9,4 GHz erzielt, was einem mittleren Feld von 0,33 T entspricht.

Der Anstieg von $w \uparrow$ erfolgt auch hier mit der neunten Potenz von T . Die Konstanten a' und β sind von denen der Abb. 14 und 15 verschieden. Die Ursache dafür liegt in der verschiedenen Orientie-

itung von \mathbf{B}_0 (siehe Kapitel 6.2). Zur Erzielung der Ergebnisse der Abb. 16 mußte die Annahme $w_3 = 0$ gemacht werden. Sie wird von einem später zu beschreibenden Experiment bestätigt.

Ein weiteres Ergebnis, erzielt mit der Methode der Puls-Sättigung der ODMR bei einer Resonanz-Frequenz von 35 GHz, zeigt Abbildung 17. Für die Fälle A- und B- lag \mathbf{B}_0 in der ab-Ebene. Der Nachweis erfolgte über die Phosphoreszenz-Komponenten

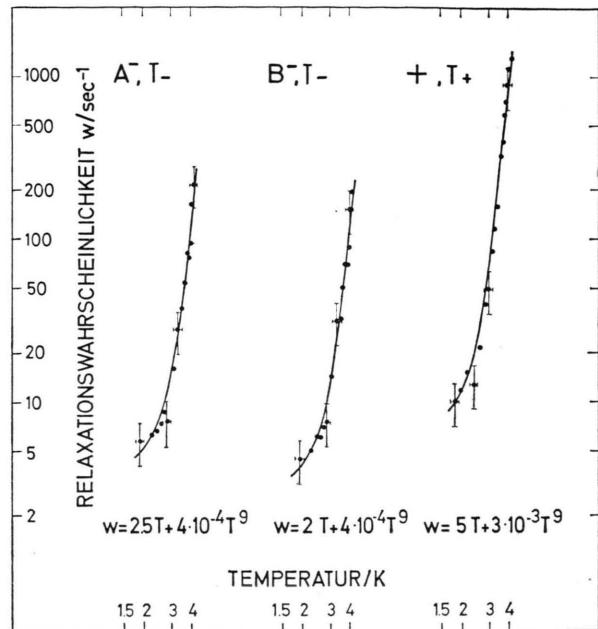


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin bei der ESR-Frequenz 35 GHz. Die Messungen wurden bei verschiedenen Orientierungen, an Hoch- und Niederkeld-ESR-Linien von A- und B-Molekülen (A-, B-, +) mit der Methode des gepulsten optischen Nachweises (ODMR) durchgeführt. T_- und T_+ indizieren das jeweilige Zeeman-Niveau, über das die magnetische Resonanz optisch nachgewiesen wurde.

$T_- \rightarrow S_0$ nach der Sättigung der ESR-Übergänge $T_0 \leftrightarrow T_-$ jeweils für die Moleküle A und B. Im Falle + lag \mathbf{B}_0 in der ac-Ebene. Der Nachweis erfolgte hier über $T_+ \rightarrow S_0$ nach der Sättigung von $T_+ \leftrightarrow T_0$. In beiden Fällen wurde $w_3 = 0$ angenommen. Auch hier, wie in allen anderen Messungen bei verschiedenen Orientierungen und Feldstärken findet man immer dieselbe Temperatur-Abhängigkeit.

Auch mit den ESR-Messungen kann durch Vergleich von w bei verschiedenen Resonanzfeldstärken eine Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke bestätigt werden: nimmt man an, daß im Bereich der

T^9 -Abhängigkeit die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit w proportional B_0^m sei, finden wir aus dem Mittelwert von insgesamt 300 Messungen

$$m = -(1,5 \pm 0,4).$$

Diesen Wert finden wir auch bei konstanter ESR-Frequenz (9,4 oder 35 GHz), wo wegen der Feinstruktur jeweils zwei Resonanzfeldstärken im Abstand von bis zu 0,2 T auftreten: Der jeweilige Hochfeld-ESR-Übergang relaxiert langsamer, obwohl die Zeeman-Energie $\hbar \omega_0$ dieselbe ist.

Bei der Auswertung aller ESR-Experimente wurde $w_3 = 0$ gesetzt. Diese Annahme bestätigt zumindest für eine Orientierung folgendes ODMR-Experiment: Abbildung 18 zeigt die ESR-, die ODMR- und die 0-0-Phosphoreszenz-Signale bei der Orientierung von \mathbf{B}_0 parallel zur b -Achse. Bei dieser Orientierung ist

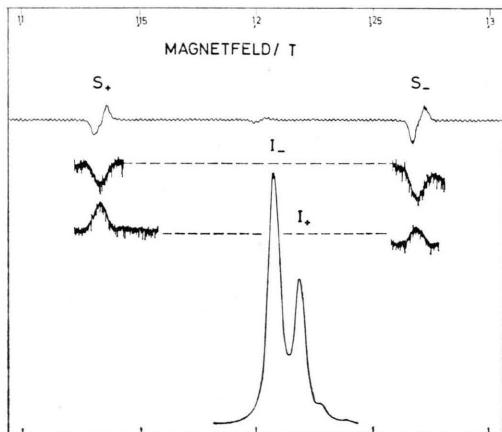


Abb. 18. Die ESR- (S_+ , S_-), ODMR- und Phosphoreszenzintensität (I_+ , I_-) von Chinloxalin in $N-d_8$ bei $T=4,2$ K im Q-Band (35 GHz) gemessen. Die mittlere Zeeman-Komponente I_0 ist bei dieser Orientierung ($\mathbf{B}_0 \parallel z_A$) nichtstrahlend. Die Zunahme von I_+ bei dem Resonanzdurchgang S_- zeigt, daß $w_3 \approx 0$ ist.

die mittlere Zeeman-Komponente dunkel. Das System befindet sich bei der Temperatur $T=4,2$ K annähernd im thermischen Gleichgewicht. Bei der Sättigung vom Übergang $T_0 \longleftrightarrow T_-$ nimmt die Intensität I_- vom Phosphoreszenz-Übergang $T_- \rightarrow S_0$ ab und die von $T_+ \rightarrow S_0$ (I_+) zu. Also nehmen die Besetzungszahlen N_- ab, N_0 zu und auch N_+ zu. Dieser Befund kann nur mit $w_3 \ll w$ erklärt werden. Bei $w_3 > w$ würde sich zwischen N_- und N_+ bei Sättigung von $T_0 \longleftrightarrow T_-$ wieder annähernd ein Boltzmann-Gleichgewicht einstellen und damit N_+ abnehmen.

β) Chinloxalin in Durol

Abbildung 19 zeigt $w(T)$ für Chinloxalin in Durol. Die Ergebnisse wurden mit der Methode der Puls-Sättigung der ODMR bei 35 GHz erzielt. Der wesentliche Unterschied zu den Ergebnissen im Perdeutero-Naphthalin ist die schwächere Temperaturabhängigkeit. Zwischen 2 K und 4,2 K ist w proportional zur fünften Potenz der Temperatur:

$$w \propto T^5.$$

Das gleiche Temperaturgesetz findet man bei Messungen im X-Band (9,4 GHz)²⁸.

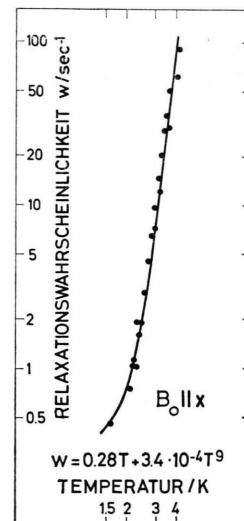


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinloxalin in Durol bei der ESR-Frequenz von 35 GHz.

γ) Chinloxalin in Naphthalin (X-Fallen)

Bei Chinloxalin-induzierten X-Fallen im Naphthalin werden die Ergebnisse beschrieben durch die Funktion

$$w \downarrow = a' B_0^3 (1 - \exp \{-g \mu_B B_0 / k T\})^{-1} + \beta T^9 \quad (30)$$

mit $a' = 0,37 \text{ T}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ u. $\beta = 0,00007 \text{ Grad}^{-9} \text{ sec}^{-1}$.

Im Gegensatz zum Perdeutero-Naphthalin wird hier der Abfall von $w \downarrow$ mit steigendem Beld bei hohen Temperaturen nicht beobachtet (Abbildung 20).

6.2. Anisotropie

α) Chinloxalin in Perdeutero-Naphthalin

Die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit ist stark von der Richtung des Magnetfelds abhängig.

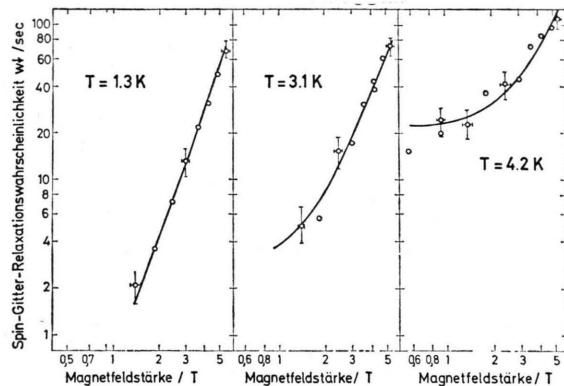


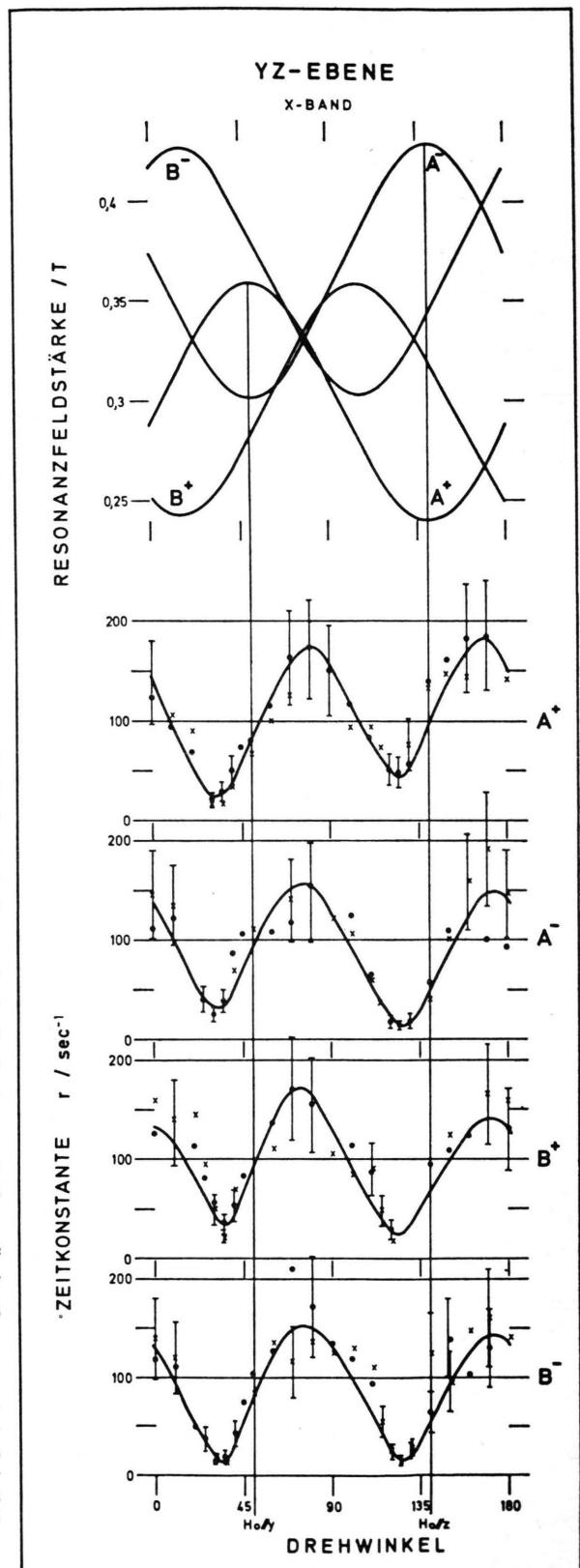
Abb. 20. Feldstärke-Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit $w\downarrow$ von Naphthalin-X-Fallen. Das Feld liegt in der ac -Ebene etwa parallel zu den x -Achsen der A- und B-Moleküle. Die Punkte sind experimentelle Werte, die Kurven wurden nach Gl. (30) berechnet.

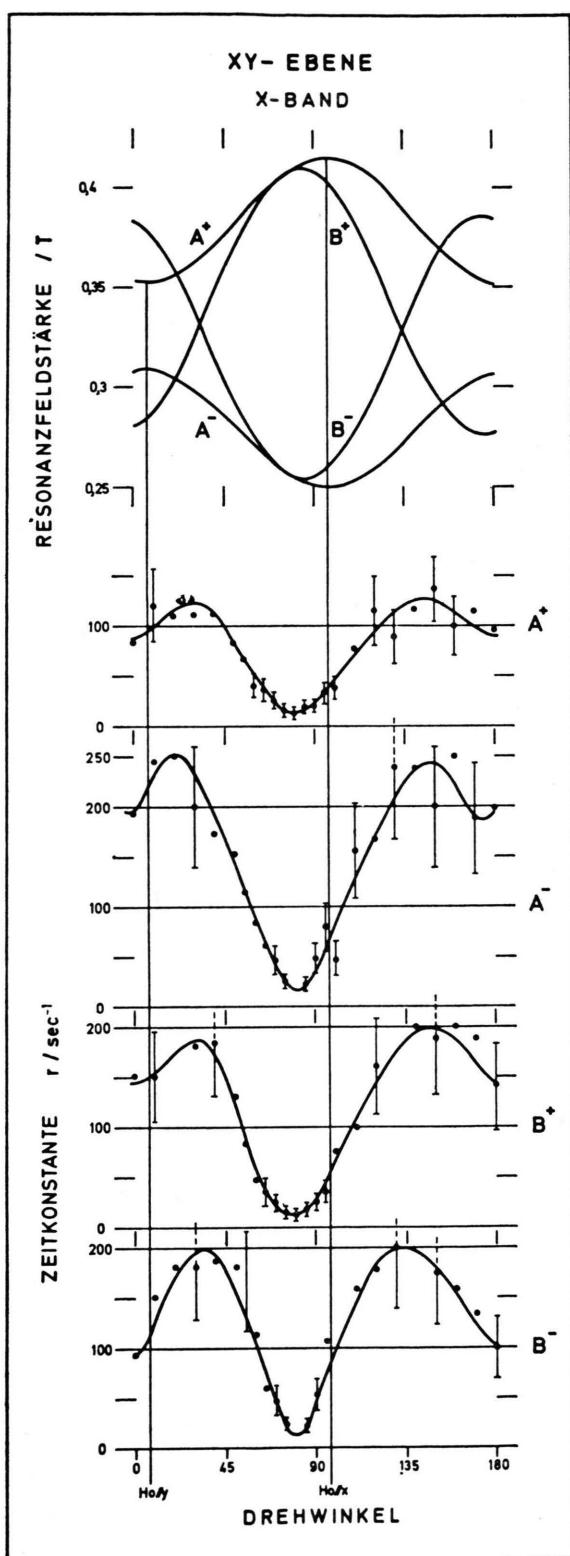
gig^{12, 11, 4}. Zur Messung dieser Anisotropie wählten wir die konstanten Temperaturen $T = 2,63$ K bei den 9,4-GHz-Messungen der Puls-Sättigung der ESR und 4,2 K bei den 35-GHz-Messungen der Puls-Sättigung der ODMR.

Abbildung 21 zeigt die Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit bei der Resonanzfrequenz 9,4 GHz und der Drehung des Magnetfelds in der $y z$ -Ebene der A-Moleküle. Aufgetragen ist hier – wie bei allen folgenden Anisotropiemessungen – stets direkt die gemessene Zeitkonstante r . Zusätzlich ist auch die Anisotropie der Resonanzfeldstärken der ESR-Übergänge aufgetragen. Diese Messung zeigt folgende Phänomene:

1. Die Minimalwerte der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten erscheinen bei einer Orientierung von \mathbf{B}_0 etwa 15° neben den Hauptachsen y und z . Die Lage der Extremalwerte von r fallen also nicht mit den Hauptachsen des Feinstrukturtensors zusammen.
2. A- und B-Moleküle zeigen die gleiche Anisotropie, obwohl sie verschieden orientiert, also magnetisch nicht äquivalent sind.
3. Die Anisotropie ist unabhängig davon, ob die Anregung über das Singulett-Band des Wirts oder direkt über die Singulett-Absorption des Gasts (Chinoxalin) erfolgte.

Abb. 21. Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin bei Drehung von \mathbf{B}_0 in der yz -Ebene der A-Moleküle. A^+ , A^- , B^+ , B^- bezeichnet die ESR-Übergänge, an denen die Zeit-Konstante r der Relaxation des ESR-Signals (9,4 GHz) nach dem Sättigungsimpuls gemessen wurde ($T=2,63$ K). Oben: die zugehörigen Resonanzfeldstärken.





Diese drei Phänomene zeigen auch die Messungen in allen anderen Ebenen. Ein weiteres Beispiel zeigt Abb. 22, wo \mathbf{B}_0 in der xy -Ebene der A-Moleküle gedreht wurde. Auch hier liegen eindeutig die Minima und Maxima der Relaxation der vier verschiedenen Übergänge bei der gleichen Orientierung von \mathbf{B}_0 .

Eine Messung in einer Kristallebene zeigt die Abbildung 23. Aus ihr erkennt man eine Symmetrie zur b -Achse. Die beschriebenen Anisotropie-Messungen bei 9,4 GHz werden von entsprechenden Experimenten bei 35 GHz vollauf bestätigt²⁸.

β) Chinloxalin in Durol

Äquivalente Anisotropie-Messungen im Durol zeigen einen wesentlichen Unterschied: dort liegen die Minima und Maxima der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit für A- und B-Moleküle bei verschiedenen Orientierungen von \mathbf{B}_0 (Abbildung 24). Im Durol ist also (bei fester Orientierung von \mathbf{B}_0) im allgemeinen $w_A \neq w_B$.

7. Diskussion

7.1. Direkter Prozeß

Für den Direkten Prozeß der Spin-Gitter-Relaxation gilt nach Gl. (18) und nach der Umrechnung mit Gl. (13) und der ESR-Resonanzbedingung

$$(w \downarrow)_{\text{theor}} = \alpha_{\text{theor}} B_0^3 (1 - \exp \{-g \mu_B B_0 / k T\})^{-1}. \quad (31)$$

Dabei sind²³

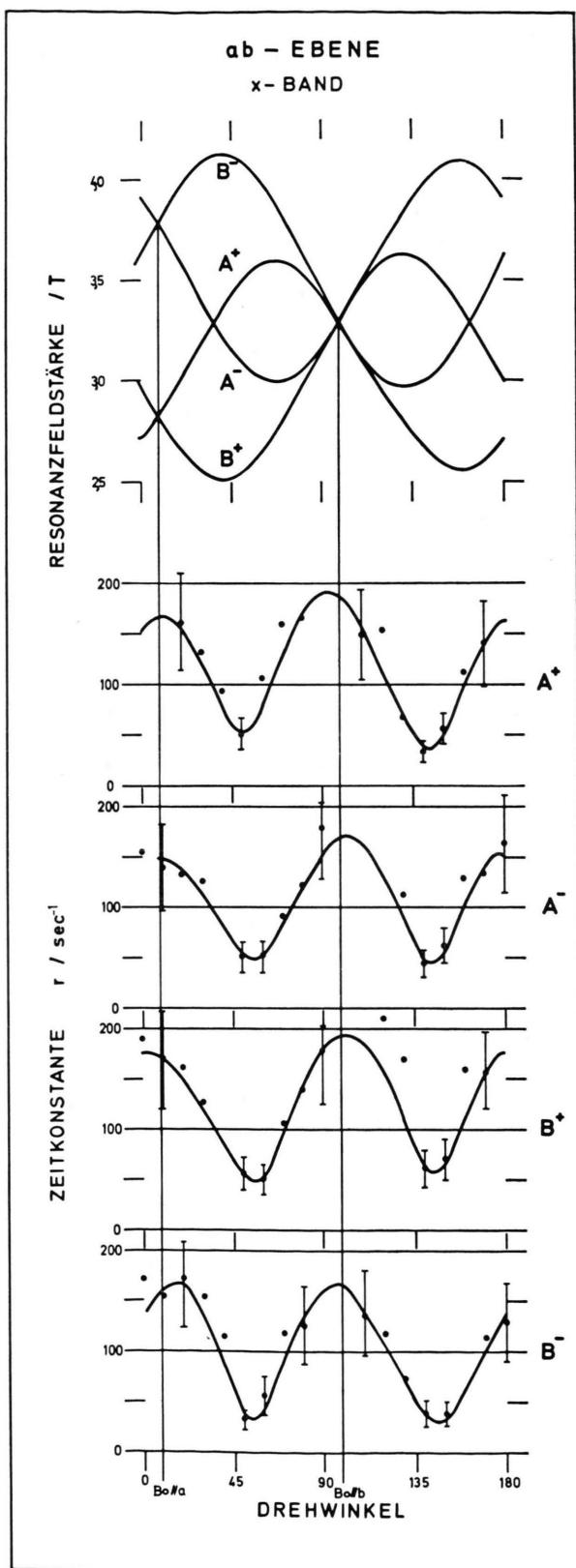
$$\alpha_{\text{theor}} = \frac{3}{2 \pi \hbar \rho v^5} \left(\frac{g \mu_B}{\hbar} \right)^3 |F_{ij}|^2, \quad (32)$$

$$F_{ij} = \langle T_i | \mathcal{F} | T_j \rangle. \quad (33)$$

ρ ist die Dichte, v die Schallgeschwindigkeit und \mathcal{F} der Operator der Spin-Phonon-Wechselwirkung.

Daß bei hohem Feld und kleiner Temperatur ($k T < g \mu_B B_0$) genau die Temperatur- und Feldabhängigkeit (31) gefunden wurde (wie dies Gl. (29) und (30) und die Abb. 14, 15 und 20 zeigen), beweist, daß in diesem Temperatur- und Feldbereich der Direkte Prozeß vorliegt. Besonders eindrucksvoll zeigt dies die Feldabhängigkeit.

Abb. 22. Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinloxalin in Perdeutero-Naphthalin bei Drehung von \mathbf{B}_0 in der xy -Ebene der A-Moleküle (9,4 GHz; 2,63 K).



Durch Vergleich von α_{theor} und α_{exp} könnte also auf den bisher unbekannten Mechanismus der Spin-Phonon-Kopplung, ausgedrückt im Operator \mathcal{F} , geschlossen werden. Dieser Schluß ist jedoch nicht durchführbar, weil Absolutberechnungen von w immer mit hohen Fehlern behaftet sind. Das liegt einerseits an der mit der 5. Potenz eingehenden Schallgeschwindigkeit und andererseits an dem nicht bekannten Wert der lokalen Gitterdistorsion.

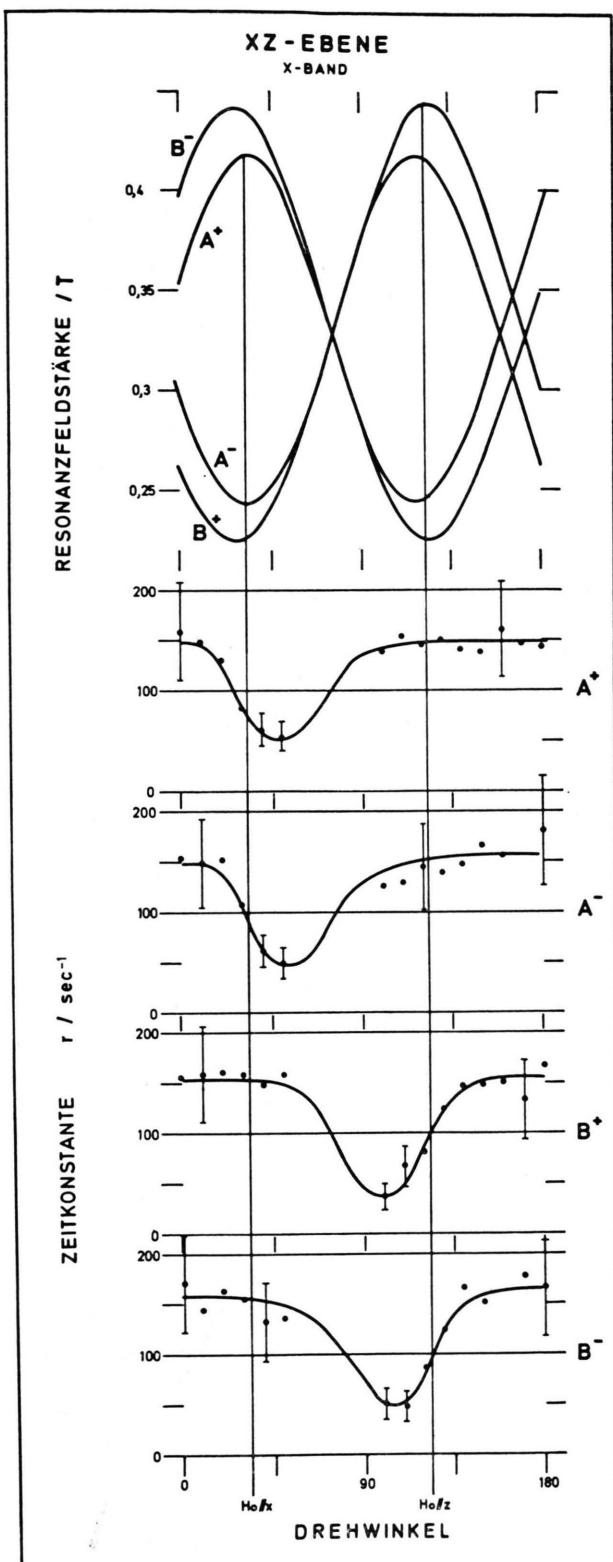
Der experimentelle Wert von w liefert also vorerst nur den Betrag des Matrixelements F_{ij} bei der speziellen Orientierung von \mathbf{B}_0 , wie sie in den Phosphoreszenz-Untersuchungen vorlag: mit $\varrho = 1,1 \text{ g/cm}^3$ und $v = 2,5 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$ wird $|F_{ij}|/h c \approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$. Aus diesem Absolutwert werden jedoch vorerst keine weiteren Schlüsse gezogen.

Schlüsse können aber aus Relativmessungen gezogen werden. Aus dem Vergleich von α_{exp} in den beiden Systemen Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin und Chinoxalin in Naphthalin (X-Fallen) folgt, daß die Spin-Phonon-Wechselwirkung in beiden Kristallen im Bereich des Direkten Prozesses von der gleichen Größenordnung ist. Als Wechselwirkungsmechanismen sind alle magnetischen Wechselwirkungen des Spins in Betracht zu ziehen, die von Gitterdistorsionen verändert werden. In den hier untersuchten Systemen und im hier untersuchten Temperaturbereich kommen dafür die Feinstruktur und die Spin-Bahn-Kopplung in Frage: Die Feinstruktur ist eine Funktion der Orientierung des Moleküls und die Spin-Bahn-Kopplung hängt – wenn auch schwach – vom intermolekularen Abstand ab. Die Feinstruktur ist in den beiden hier verglichenen Systemen gleich, die Spin-Bahn-Kopplung jedoch stark verschieden, weil die Elektronen im Stickstoff-Atom des Chinoxalin einen niederenergetischen $^1n \pi^*$ -Zustand erzeugen, der in der X-Falle, also dem reinen Kohlenwasserstoff, fehlt³⁵. Dies deutet darauf hin, daß die Feinstruktur-Modulation durch die phononeninduzierte Libration der Moleküle für den Direkten Prozeß der Spin-Gitter-Relaxation verantwortlich ist.

Wesentlich detailliertere Schlüsse könnten aus einer anderen Relativmessung gezogen werden: der Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxation im Bereich des Direkten Prozesses.

Diese Messungen waren uns bisher nicht möglich, weil die Methode der Blitz-Anregung der Phosphoreszenz nur bei einer Orientierung durchführbar war.

Abb. 23. Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin bei Drehung von \mathbf{B}_0 in der ab -Ebene (9,4 GHz; 2,63 K).



7.2. Raman Prozeß

Oberhalb einer Temperatur, deren Wert vom Magnetfeld abhängt ($kT > g\mu_B B_0$), wird die Spin-Gitter-Relaxation nicht mehr durch den Direkten Prozeß beschrieben, sondern folgt der Temperatur-Abhängigkeit $w \propto T^n$. Dabei ist $n = 9$ bei Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin und bei Chinoxalin in Naphthalin, während bei Chinoxalin in Durol $n = 5$ ist. In diesem Temperaturbereich hängt im System Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit vom Betrag der Feldstärke ab:

$$w \propto B_0^{-1.5}. \quad (35)$$

Außerdem hängt in diesem Temperaturbereich w stark von der Richtung des Magnetfelds ab. Die Besonderheit dieser Anisotropie ist im Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin, daß sie gleich ist für A- und B-Moleküle. Die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit ist in diesem System also eine Funktion der Richtung des Magnetfelds bezüglich des Kristalls und nicht bezüglich des Moleküls. Das ist nicht der Fall für die Feinstruktur.

Wir beschreiben in der folgenden qualitativen Diskussion die Spin-Gitter-Relaxation im Temperaturbereich der Gültigkeit von $w \propto T^n$ mit dem Modell der Raman-Prozesse. Dabei ergeben sich folgende Fragen: 1. Warum ist n verschieden in den verschiedenen Kristallen? Warum nimmt w mit steigendem Magnetfeld ab? 3. Läßt sich die Anisotropie, insbesondere die Gleichheit von A und B bei verschiedener Orientierung von \mathbf{B}_0 bezüglich der Molekül-Achsen erklären?

Für die Raman-Prozesse ist die theoretische Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit für einen Übergang $i \rightarrow j$ ²³

$$w_{ij} = \left| \sum_l F_{il} F_{lj} \right|^2 \left(\frac{C_9}{\omega_l^4} T^9 + \frac{C_7}{\omega_l^2} T^7 + C_5 T^5 \right). \quad (36)$$

Dabei sind $|l\rangle$ Zustände der Energie $\hbar\omega_l$, die beim Phononen-Streuprozeß virtuell angeregt werden. Liegen diese Zustände höher als die Phononen-Energie $\hbar\omega_{ph}$, was normalerweise beim Raman-Prozeß der Fall ist, dann ist das T^5 -Glied vernachlässigbar. Ist jedoch $\omega_l \gg \omega_{ph}$, so daß wegen der Energienenner die T^9 - und T^7 -Glieder verschwinden, so bleibt bei

Abb. 24. Anisotropie der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit von Chinoxalin in Durol bei Drehung von \mathbf{B}_0 in der zz -Ebene der A-Moleküle (9,4 GHz, 2,63 K).

Multiplett-Zuständen immer noch ein T^5 -Glied übrig^{36, 37}.

Das legt folgende Deutung der experimentellen Ergebnisse nahe: Der Zwischenzustand $|l\rangle$ ist im Falle der Systeme mit flachen Fallen (Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin und Chinoxalin in Naphthalin (X-Fallen) mit jeweils unter 100 cm^{-1} Fallentiefe) der Triplett-Zustand des Wirtskristalls und im Falle des Systems der tiefen Falle (Chinoxalin in Durol mit 6600 cm^{-1} Fallentiefe) der Triplett-Zustand der Falle selbst.

Für den Kristall Chinoxalin in Perdeutero-Naphthalin, für den das umfangreichste experimentelle Material vorliegt, wird in einer folgenden Arbeit versucht, diese Vorstellung soweit quantitativ zu verfolgen, daß eine explizite Berechnung der Anisotropie daraus folgt¹³. Die Grundideen dabei sind folgende: Die Fallenmoleküle sind an ihre Nachbar-

moleküle durch die schwache elektronische Wechselwirkung gekoppelt. Dadurch hat jede Falle eine kleine Beimischung exzitonischen Charakters. Diese ist aus Symmetriegründen gleich für die A- und B-Orientierung. Die Exzitonen-Beimischung besitzt also Kristallsymmetrie und hat im starren Gitter eine anisotrope Feinstruktur. Im nicht-starren Gitter wird die Orientierung der Moleküle durch die Anregung von Rotations-Phononen zeitabhängig. Auch sie besitzen die Kristallsymmetrie und induzieren Spin-Gitter-Relaxations-Übergänge. Wenn also die Spin-Gitter-Relaxation erst durch die Beimischung elektronischer Wirtszustände erlaubt wird, so kann sie nur Kristallsymmetrie besitzen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Mitteln des Sonderforschungsbereichs 67, Defektstrukturen in festen Stoffen, unterstützt.

- ¹ C. A. Hutchison Jr. u. B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **34**, 908 [1961].
- ² A. W. Hornig u. J. S. Hyde, *Mol. Phys.* **6**, 33 [1963].
- ³ M. Schwoerer u. H. C. Wolf, *Proc. XIV. Colloque Ampere* (1966), Ljubljana, ed. by R. Blinc, Amsterdam 1967, S. 544.
- ⁴ M. Schwoerer, *Proc. XVII. Congres Ampere*, Turku 1972, ed. by V. Hovi (1973), S. 143.
- ⁵ D. Antheunis, *Diss. Leiden* 1974.
- ⁶ J. Schmidt, D. A. Antheunis u. J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **22**, 1 [1971].
- ⁷ H. Sixl u. M. Schwoerer, *Z. Naturforsch.* **25a**, 1383 [1970].
- ⁸ P. L. Scott u. C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **127**, 32 [1962].
- ⁹ Eine Zusammenfassung von Original-Beiträgen wurde herausgegeben von: A. A. Manenkov and R. Orbach, *Spin Lattice Relaxation in Ionic Solids*, New York 1966.
- ¹⁰ M. Schwoerer, U. Konzelmann u. D. Kilpper, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 272 [1972].
- ¹¹ U. Konzelmann u. M. Schwoerer, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 143 [1973].
- ¹² J. P. Wolfe, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 212 [1971].
- ¹³ U. Konzelmann u. M. Schwoerer, erscheint demnächst.
- ¹⁴ M. S. de Groot u. J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **3**, 190 [1960].
- ¹⁵ J. H. van der Waals u. M. S. de Groot, *The Triplet State, Proc. of an Intern. Symp.*, A. B. Zahlen ed. (1967).
- ¹⁶ H. Sixl, *Dissertation*, Stuttgart 1967.
- ¹⁷ N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 [1947].
- ¹⁸ J. Waller, *Z. Physik* **79**, 370 [1932].
- ¹⁹ R. de L. Kronig, *Physica* **6**, 579 [1937].
- ²⁰ J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **57**, 426 [1940].
- ²¹ R. Orbach, *Proc. Roy. Soc.* **264A**, 458 [1961].
- ²² Siehe z. B.: Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York 1971, Kapitel 6.
- ²³ Siehe z. B.: A. Abragam u. B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford 1970, Kapitel 10.
- ²⁴ A. Hammer, M. Schwoerer u. H. Sixl, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 434 [1970].
- ²⁵ D. Kilpper, *Dissertation*, Stuttgart 1974.
- ²⁶ D. Kilpper u. M. Schwoerer, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1425 [1971].
- ²⁷ J. S. Vincent, *J. Chem. Phys.* **52**, 3714 [1970].
- ²⁸ U. Konzelmann, *Dissertation*, Stuttgart 1974.
- ²⁹ M. Schwoerer, *Dissertation*, Stuttgart 1967.
- ³⁰ R. Schmidberger, *Dissertation*, Stuttgart 1974.
- ³¹ H. Port u. U. Konzelmann, unveröffentlicht.
- ³² H. Port, *private Mitteilung*.
- ³³ M. Schwoerer u. H. Sixl, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 14 [1968].
- ³⁴ V. Zimmermann, M. Schwoerer u. H. C. Wolf, wird demnächst veröffentlicht: *Chem. Phys. Lett.* [1975].
- ³⁵ W. S. Veemann u. J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **18**, 63 [1970].
- ³⁶ R. Orbach u. M. Blume, *Phys. Rev. Letters* **8**, 478 [1962].
- ³⁷ R. Orbach u. H. J. Stapleton in *Electron Paramagnetic Resonance*, ed. by S. Geschwind, New York 1972, S. 166.