

Relaxation und optische Kernspinpolarisation der Protonen in optisch angeregten Anthracen-Kristallen

G. MAIER und H. C. WOLF

1. und 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1068—1076 [1968]; eingegangen am 4. April 1968)

The influence of optically excited metastable triplet states on the spin lattice relaxation time T_1 of protons in anthracene is investigated at room temperature. From the H_0 -field dependence of T_1 in the presence of excited triplets we calculate the hopping time of triplet excitons $\tau_c = (5 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ sec. Especially in the low field region a new type of dynamic nuclear polarisation is observed. Triplet excitons, which are excited using unpolarized light produce via optical exciton spin polarisation an optical nuclear spin polarisation. Polarisation factors of more than 1000 are observed. Preliminary experiments with anthracene-tetracene mixed crystals are able to separate relaxation and polarisation effects due to mobile excitons from effects, which don't need the mobility of excitons.

In vielen organischen Molekülkristallen gibt es metastabile elektronische Anregungszustände mit dem Gesamtspin $S=1$. Sie sind delokalisiert und werden als Triplett-Exciton-Zustände bezeichnet.

In den letzten Jahren wurde besonders die Beweglichkeit der Triplett-Excitonen im Kristall mit optischen Experimenten^{1–3} sowie mit der Elektronen-Spinresonanz^{4, 5} untersucht. Wegen ihrer großen Lebensdauer sind Triplett-Excitonen für Energie-Übertragungsprozesse von besonderer Bedeutung⁶.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluß von Triplett-Excitonen auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen in Anthracen-Kristallen berichtet. Die Beweglichkeit der Triplett-Excitonen im Kristall bewirkt eine Modulation der Wechselwirkung zwischen Protonen und Excitonen. Diese führt zu einer Relaxation der Protonen. Man kann deshalb Messungen der Protonen-Spin-Gitter-Relaxation zum Nachweis von Triplett-Excitonen und zur Messung ihrer Beweglichkeit verwenden.

Weiterhin wird über ein neues Verfahren zur dynamischen Kernspin-Polarisation berichtet, das als optische Kernspin-Polarisation (OKP) bezeichnet wird: Bestrahlt man einen Anthracen-Kristall mit dem unpolarisierten Licht einer Hg-Lampe, so erhält man eine dynamische Kernspin-Polarisation,

die besonders in kleinen Magnetfeldern von beträchtlicher Größe sein kann.

Über erste Ergebnisse wurde bereits kurz berichtet^{7, 8}.

I. Experimentelles

I. Kernresonanz-Apparatur

Die Protonen-Resonanz-Messungen wurden mit einem üblichen Impuls-Spektrometer⁹ durchgeführt. Die Meßfrequenz betrug bei allen Messungen 60 MHz (bei 15 kG), die Dauer des 90°-Impulses einschließlich Totzeit des Empfängers 6 μ sec. Die Aufnahme des zeitlichen Verlaufs der Magnetisierung erfolgte mit der 90°–90°-Impulsmethode. Dabei sättigt ein erster 90°-Impuls die Probe, mit einem zweiten 90°-Impuls mißt man nach der Zeit t die Magnetisierung, die sich inzwischen wieder aufgebaut hat.

Die Registrierung der auf dem Oszilloskopenschirm erscheinenden Kernsignale erfolgte photographisch mit einem hochempfindlichen Gaevert Scopix Kleinbildfilm. Der entwickelte Film wurde mit Lichtkasten und Rasterplatte ausgewertet. Abb. 1 zeigt ein solches bei 60 MHz aufgenommenes Kernsignal.

Bei großen Gleichgewichtsmagnetisierungen M_0 (das heißt im hohen Feld H_0) wurde das Anwachsen der Magnetisierung von Null beobachtet, bei kleinen M_0 wurde die Abnahme der Magnetisierung an einer im hohen Feld vorpolarisierten Probe gemessen.

Die Magnetfeldvariation erfolgte durch Umschalten des Magneten vom Nachweisfeld (15 kG \triangleq 60 MHz)

- ¹ R. G. KEPLER, J. C. CARIS, P. AVAKIAN u. E. ABRAMSON, Phys. Rev. Letters **10**, 400 [1963].
- ² P. AVAKIAN u. R. E. MERRIFIELD, Phys. Rev. Letters **13**, 541 [1964].
- ³ H. STERNLICHT, G. C. NIEMAN u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **38**, 1326 [1963].
- ⁴ D. HAARER, D. SCHMID u. H. C. WOLF, Phys. Status Solidi **23**, 633 [1967].
- ⁵ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. **3**, 177 [1967].
- ⁶ H. C. WOLF, Advances in Atomic and Molecular Physics, Vol. 3, p. 119, Academic Press, New York 1967.
- ⁷ G. MAIER, U. HAEBERLEN u. H. C. WOLF, Phys. Letters **25 A**, 323 [1967].
- ⁸ G. MAIER, U. HAEBERLEN, H. C. WOLF u. K. H. HAUSSER, Phys. Letters **25 A**, 384 [1967].
- ⁹ U. HAEBERLEN, Dissertation, Stuttgart 1966.



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

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

This work has been 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.

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.

zum Relaxationsfeld. Eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Meßmethode ist, daß die Zeit, die für die Änderung des Magnetfelds benötigt wird, klein gegenüber der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der nicht-bestrahlten Probe ist¹⁰. Bei dem von uns verwendeten Magneten wird für die Feldänderung maximal 1 Minute benötigt, während T_1 auch in kleinsten Magnetfeldern nie kürzer als 2 Stunden war. Die obige Voraussetzung war also stets gut erfüllt.

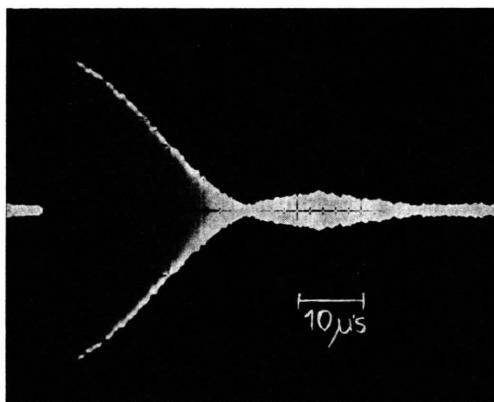


Abb. 1. Kernsignal der Anthracenprotonen.

2. Probenkopf

Der Probenkopf (Abb. 2) enthält zum Nachweis der Magnetisierung eine Einspulenanordnung mit einem auf die Protonen-Larmor-Präzessionsfrequenz von 60 MHz abgestimmten Serienschwingkreis, dessen Spule zugleich Halterung der zylindrischen Probe ist. Eine

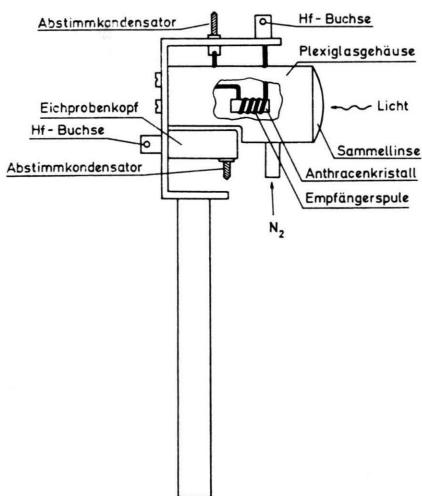


Abb. 2. Probenkopf.

¹⁰ R. HAUSSER, H. KOLB u. G. SIEGLE, Z. Angew. Phys. **22**, 375 [1967].

Sammellinse an der einen Seite des Probenkopfes gestattet, zusammen mit dem übrigen abbildenden System das Lichtbündel auf die Probe zu fokussieren. Damit bei der Justierung des Strahlengangs der Kristall von außen sichtbar ist, wurde das Probengehäuse aus durchsichtigem Plexiglas konstruiert. Um Oxidation der Anthracenprobe durch den Luftsauerstoff zu verhindern, wird während der Bestrahlung der Probenkopf von Reinststickstoff durchströmt.

Der Probenkopf ist zusammen mit der übrigen Beleuchtungseinrichtung auf einer optischen Bank aus Aluminium montiert, die nach Justierung des Strahlengangs in den Magnetspalt gebracht wird.

Ein Eichprobenkopf mit einer CuSO₄-Lösung dient zur Eichung der Verstärkung des Nachweiskanals und zur Resonanzeneinstellung des Nachweifeldes nach der Magnetfeldvariation.

3. Kristallographische Daten

Anthracen kristallisiert monoklin. Die Achsenlängen der Einheitszelle sind $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 6,04 \text{ \AA}$, $c = 11,17 \text{ \AA}$. Der Neigungswinkel zwischen der a -Achse und der c -Achse beträgt $116,5^\circ$. Die (ab) -Ebene ist Spaltebene. Die c' -Achse steht senkrecht auf der (ab) -Ebene. Die Einheitszelle des Kristalls enthält zwei Moleküle, die durch Spiegelung an der (ac) -Ebene ineinander übergehen¹¹.

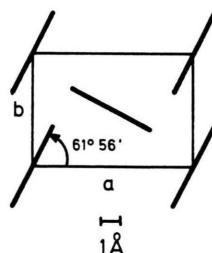


Abb. 3. Schnitt durch die (ab) -Ebene der Anthraceneinheitszelle.

4. Präparation der Meßproben

Zur Herstellung der Anthracenproben standen Einkristallrohlinge zur Verfügung, die aus heißchromatographiertem und bis zu 200-mal zonengereinigtem Ausgangsmaterial nach der Bridgeman-Technik aus der Schmelze gezogen wurden.

Um die Richtung der Hauptachsen zu bestimmen, wird aus dem Rohling ein Plättchen herausgebrochen, dessen Flächen (ab) -Spalt-Ebenen sind. Daran wird nach einer von NAKADA¹² beschriebenen Methode die Lage der a -Achse festgestellt: Das Plättchen wird dazu auf ein weißes Papier mit einer geraden Bleistiftlinie gelegt. Man beobachtet Doppelbrechung, die aber dann verschwindet, wenn die a -Achse parallel zu die-

¹¹ V. C. SINCLAIRE, J. MONTEATH ROBERTSON u. A. McL. MATHIESON, Acta Cryst. **3**, 251 [1964].

¹² I. NAKADA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 113 [1962].

ser Linie ist. Damit sind die Orientierungen der *a*- und *b*-Achsen des Plättchens und damit auch die des übrigen Rohlings bestimmt. Die Genauigkeit beträgt dabei $\pm 5\%$.

Aus dem Rohling wird nun mit Säge, Schaber und Schmirgelleinwand eine zylindrische Probe mit den Abmessungen $d = 5 \text{ mm}$, $l = 12 \text{ bis } 15 \text{ mm}$ herausgearbeitet und zwar so, daß in der Zylinderachse eine der Kristallachsen liegt.

Die Stirnfläche des Kristalls, die bestrahlt werden soll, muß speziell bearbeitet werden. Sie wird mit immer feinkörnigerer Schmirgelleinwand eben geschliffen und anschließend poliert.

Dabei hat sich folgendes Verfahren bewährt: Über eine Glasplatte wird ein nasses Fensterleder gespannt und darauf der Kristall mit angeneßter Wienerkreide solange gerieben, bis die Stirnfläche klar durchsichtig geworden ist. Um einer Oxydation der frisch polierten Fläche durch den Luftsauerstoff vorzubeugen, wird der Kristall danach sofort in die N_2 -Atmosphäre des Probenkopfes gebracht.

5. Optische Erzeugung von Triplett-Excitonen

Durch optische Untersuchungen an Anthracen-Einkristallen ist seit langem bekannt, daß Singulett-Excitonen, die man durch Einstrahlen von blauem Licht in die Singulett-Absorptionskante erzeugen kann, durch Interkombination strahlungslos in Triplett-Excitonen zerfallen. Die Zerfallsrate beträgt bei 25°C ungefähr 10^6 sec^{-1} ¹³ und ist temperaturabhängig, woraus geschlossen wurde¹⁴, daß die Interkombination zwischen einem vibronisch angeregten Singulett S_1 -Zustand und dem ersten angeregten Triplett T_2 -Zustand erfolgt (Abb. 4).

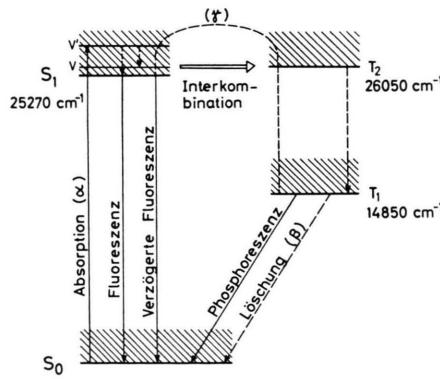


Abb. 4. Energiediagramm von Anthracen mit strahlenden und strahlunglosen Übergängen. Die Schraffierung bzw. V und V' deuten vibronisch angeregte Zustände an. Die Zeeman-Aufspaltung der Triplett-Terme ist nicht berücksichtigt.

¹³ S. Z. WEISZ, A. B. ZAHLEN, M. SILVER u. R. C. JARNAGIN, Phys. Rev. Letters **12**, 71 [1964].

Dieser T_2 -Zustand geht strahlungslos in den metastabilen Triplettzustand T_1 über, welcher strahlungslos oder strahlend (Phosphoreszenz) desaktiviert wird. Außerdem überwiegt bei Tripletkonzentrationen größer 10^{13} cm^{-3} ein zusätzlicher Desaktivierungsprozeß, der mit *Triplet-Triplet-Annihilation* bezeichnet wird: Dabei ergeben zwei Triplett-Excitonen ein vibronisch angeregtes Singulett-Exciton S_1 , das unter Aussendung eines Quants in seinen Grundzustand übergeht¹. Man beobachtet dabei Fluoreszenz mit der Lebensdauer des metastabilen Triplett-Excitons (ca. 10 msec) und bezeichnet diesen Prozeß daher als *verzögerte Fluoreszenz*.

Für die Konzentration n der Triplett-Excitonen kann eine Bilanzgleichung angegeben werden:

$$\frac{dn}{dt} = m \alpha I - \beta n - \gamma n^2. \quad (1)$$

Dabei sind:

- I die Lichtintensität in Quanten/sec cm^2 ,
- α der Absorptionskoeffizient in cm^{-1} ,
- m gibt den Bruchteil der Singulett-Excitonen an, die in Triplett-Excitonen zerfallen,
- β ist der monomolekulare Desaktivierungsfaktor, der bei $\gamma = 0$ gleich der reziproken Lebensdauer der Triplett-Excitonen ist,
- γ ist der Triplet-Triplet-Annihilationsfaktor.

Mit dieser Bilanzgleichung kann die stationäre Konzentration abgeschätzt werden.

Mit den Zahlenwerten

$\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ (bei 436 nm),	Ref. ¹⁵
$m = 0,01$,	Ref. ¹³
$\beta = 100 \text{ sec}^{-1}$,	Ref. ¹
$\gamma = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$,	Ref. ¹
$I = 10^{18} \text{ Quanten/sec} \cdot \text{cm}^2$	

ergibt sich für die vorliegenden Experimente als stationäre Triplett-Exciton-Konzentration

$$n = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

Dabei wurde als Lichtquelle eine HBO 500 W-Lampe verwendet, die bei 436 nm eine intensive Doppellinie besitzt. Bei einer Ausbeute von 5% (Raumwinkel- und Streuverluste) berechnet sich für diese Linie ein Lichtstrom von $2 \cdot 10^{17} \text{ Quanten/sec}$, der auf die $0,2 \text{ cm}^2$ große Stirnfläche der Anthracenprobe fokussiert werden kann.

¹⁴ J. ADOLPH u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **46**, 4248 [1967].

¹⁵ I. NAKADA, J. Phys. Soc. Japan **20**, 346 [1965].

II. T_1 -Messungen, Abhängigkeit von H_0

1. Unbestrahlter Kristall

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1,0}$ des unbestrahlten Anthracens bei 25 °C bei Feldern zwischen 0,125 und 15 kG zeigt Abb. 5. Diese Meßwerte sind von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld weitgehend unabhängig.

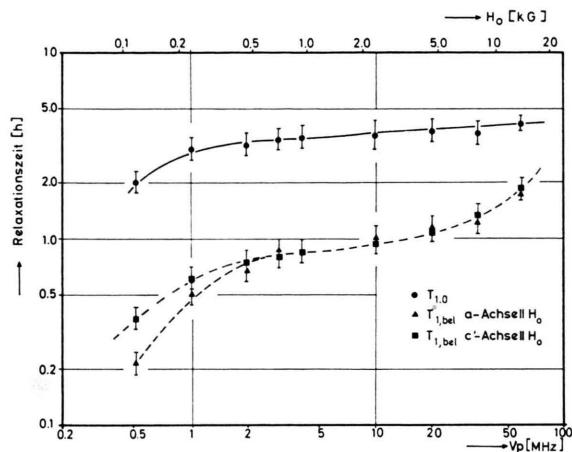


Abb. 5. Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen des unbeleuchteten ($T_{1,0}$) und des beleuchteten ($T_{1,bel}$) Anthracenkristalls in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke für zwei Orientierungen.

Die Relaxationsprozesse ohne Licht sollen hier nicht weiter diskutiert werden, da in dieser Arbeit in erster Linie *Bestrahlungseffekte* interessieren. Vermutlich ist für die Relaxation der Protonen ihre Kopplung an das Gitter über elektronenparamagnetische Verunreinigungen verantwortlich, deren Konzentration trotz Zonenreinigung immer noch von der Größenordnung

$$10^{16} \text{ bis } 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

ist.

2. Bestrahlter Kristall

Bestrahlt man den Anthracen-Kristall mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Lampe (HBO 500 W), dann ergibt sich eine erhebliche Verkürzung von T_1 . Die Meßwerte $T_{1,bel}$ sind in Abb. 5 angegeben. Nach Abschalten des Lichtes mißt man wieder die alten Werte $T_{1,0}$. Das Licht wurde in der kristallographischen b -Achse eingestrahlt. Der Effekt hängt von der Orientierung des Kristalls im Magnetfeld und von der Stärke des Magnetfeldes H_0 ab.

¹⁶ G. MAIER, Dissertation, Stuttgart 1968.

Durch Messung der Temperaturerhöhung des bestrahlten Kristalls einerseits und Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von $T_{1,0}$ andererseits konnte Erwärmung des Kristalls als Ursache für die T_1 -Verkürzung ausgeschlossen werden. Messungen mit verschiedenen Filtern zeigten, daß im wesentlichen nur die Hg-Linien bei 436 nm wirksam sind.

Daraus wird geschlossen, daß der Meßeffekt auf die Triplet-Excitonen zurückzuführen ist, die über die Singulett-Absorption erzeugt werden.

Die Relaxationsrate des bestrahlten Kristalls setzt sich additiv zusammen aus der Relaxationsrate $1/T_{1,0}$, die bereits im unbestrahlten Kristall vorliegt und aus $1/T_{1,exc}$, der Relaxationsrate, die auf die Wechselwirkung zwischen Exciton- und Kernspins zurückzuführen ist. Es gilt also

$$1/T_{1,bel} = 1/T_{1,0} + 1/T_{1,exc}. \quad (2)$$

Aus Gl. (2) wird $T_{1,exc}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 aufgetragen. Die so gewonnenen Werte sind im folgenden zu diskutieren.

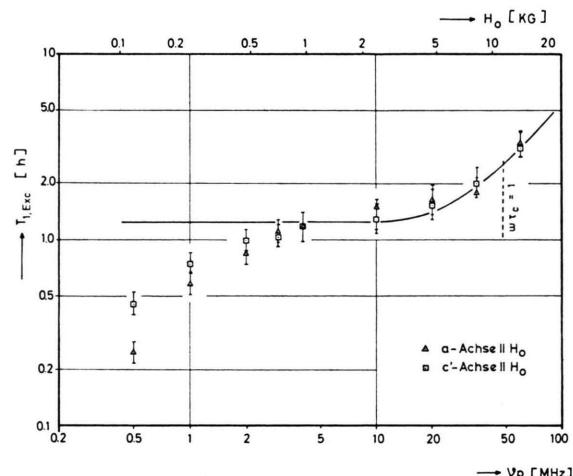


Abb. 6. Magnetfeldabhängigkeit von $T_{1,exc}$ berechnet nach Gl. (2) aus den Meßwerten in Abb. 5. Die durchgezogene Kurve wurde nach Gl. (3) berechnet und bei 60 MHz angepaßt.

III. Diskussion der Relaxationszeiten

1. Bereich oberhalb 4 MHz (≈ 1 kG)

Im Bereich höherer Felder erklären wir die Meßwerte $T_{1,exc}$ mit der Beweglichkeit der Excitonen. Die aus optischen Messungen bereits bekannte hohe Beweglichkeit der Triplet-Excitonen in Anthracen

erlaubt die Anwendung der von BLOEMBERGEN¹⁷ und SOLOMON¹⁸ entwickelten Theorie der Spin-Gitter-Relaxation in Flüssigkeiten auf das System Kern-Exciton. Wir nehmen dabei skalare Wechselwirkung (A IS-Kopplung) zwischen Proton und Exciton an. Überwiegend dipolare Wechselwirkung würde die im folgenden mitgeteilten Diskussionen jedoch nicht wesentlich ändern.

Im wesentlichen werden bei dieser Theorie für das Zweispinsystem in einem Magnetfeld H_0 Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Kern-Zeeman-Niveaus unter dem Einfluß einer zeitabhängigen Störung mit der Störungstheorie 1. Ordnung berechnet.

Für ein Hüpfmodell, bei dem das Exciton im Mittel nach τ_c Sekunden zu einem seiner nächsten Nachbarmoleküle springt, ergibt sich bei überwiegend *skalarer* Wechselwirkung für die Relaxationsrate der Kern-Exciton-Wechselwirkung⁽¹⁹⁾, S. 309)

$$\frac{1}{T_{1,\text{Exc}}} = \frac{10}{3} S(S+1) \cdot \frac{n}{N_{\text{Mol}}} \cdot \bar{A}^2 \cdot \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \cdot \tau_c^2}. \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- S der Excitonenspin,
- ω_S die Larmor-Präzessionsfrequenz des Excitons,
- ω_I die Larmor-Präzessionsfrequenz des Kerns,
- n die stationäre Excitonenkonzentration,
- N_{Mol} Zahl der Anthracenmoleküle pro cm³,
- \bar{A} die *mittlere* skalare Kopplungskonstante der Anthracenprotonen.

ω_I kann als klein gegen ω_S vernachlässigt werden und außerdem kann, wie ESR-Untersuchungen der Triplett-Excitonen in Anthracen ergaben⁴, ω_S in guter Näherung durch den Wert des freien Elektrons ω_e ersetzt werden.

Die mit Gl. (3) berechnete und für 60 MHz (15 kG) angepaßte Kurve ist in Abb. 6 eingetragen. Sie gibt den Verlauf der Meßpunkte zwischen 4 und 60 MHz gut wieder.

Aus der Bedingung $\omega_e \cdot \tau_c = 1$ erhält man für die Korrelationszeit den Wert

$$\tau_c = (5 \pm 1) \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$$

Mit diesem Wert für τ_c kann zusätzlich noch – am besten für $\omega_e \cdot \tau_c \ll 1$ – die Kopplungskon-

stante \bar{A} ermittelt werden. Mit $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $N_{\text{Mol}} = 4,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und dem bei 10 MHz (2,5 kG) gemessenen Wert für $T_{1,\text{Exc}} = 1,3^h$ erhält man aus Gl. (3) für \bar{A} :

$$|\bar{A}| = (9 \pm 5) \text{ G.}$$

2. Bereich unterhalb 4 MHz ($\approx 1 \text{ kG}$)

Unterhalb von 4 MHz (1 kG) findet man eine weitere Abnahme und zusätzlich eine Orientierungsabhängigkeit von $T_{1,\text{Exc}}$. Dieses Verhalten kann, wie die berechnete Kurve in Abb. 6 zeigt, nicht mehr im diskutierten Modell mit der Beweglichkeit der Triplett-Excitonen erklärt werden. Unterhalb von 4 MHz würde man in diesem Modell erwarten, daß $T_{1,\text{Exc}}$ unabhängig von der Magnetfeldstärke ist.

Zur Interpretation dieser Meßergebnisse braucht man einen anderen Relaxations-Mechanismus. In Abschnitt V wird gezeigt, daß dabei die Beweglichkeit der Excitonen offensichtlich nicht mehr nötig ist. Vielleicht handelt es sich um Kreuz-Relaxation zwischen Kern- und Excitonenspin. Diese Vermutung wird dadurch nahegelegt, daß sich im fraglichen Feldbereich die Zeeman-Terme der Triplett-Excitonen orientierungsabhängig schneiden. – Eine Diskussion dieser Niederfeld-Relaxation soll zurückgestellt werden, bis weitere Experimente vorliegen.

3. Vergleich mit anderen Experimenten

Stellt man an das Modell, mit dem diese Messungen interpretiert wurden, noch die zusätzliche Forderung, daß das Triplett-Exciton immer zu einem seiner nächsten Nachbarmoleküle springt, dann kommt man zu einem einfachen *Hüpfmodell* für die Bewegung der Triplett-Excitonen, für die sich der Diffusionskoeffizient D nach der Beziehung²⁰

$$D = a^2 / 2 \tau_c \quad (4)$$

berechnen läßt.

Mit $a = 5 \text{ Å}$, dem Abstand nächster Nachbarmoleküle in der (ab)-Ebene des Kristalls, und $\tau_c = 5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ ergibt sich

$$D = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Dieser Wert stimmt mit optisch bestimmten D -Werten gut überein^{1, 2, 21}. Dies kann als starkes Ar-

¹⁷ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948].

¹⁸ I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

¹⁹ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1964.

²⁰ N. WAX, Selected Papers on Noise and Stochastic Processes, Dover Publications, New York 1954.

²¹ D. F. WILLIAMS u. J. ADOLPH, J. Chem. Phys. **46**, 4252 [1967].

gument für die Richtigkeit des Hüpfmodells bei der Beschreibung der Tripletts-Exciton-Bewegung gewertet werden.

Die aus Gl. (3) berechnete Kopplungskonstante \bar{A} kann mit ENDOR-Messungen am Triplettzustand des Naphthalin-Moleküls verglichen werden²². Diese Werte liegen für die Ring-Protonen zwischen $|\bar{A}| = 1,9$ und $5,4$ G. Der für das Triplett-Exciton zu $|\bar{A}| = (9 \pm 5)$ G abgeschätzte Mittelwert erscheint also vernünftig.

IV. Optische Kernspinpolarisation (OKP)

1. Grundbeobachtung

Mißt man in einem kleinen H_0 -Feld (z.B. bei 250 G) den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung $M(t)$ eines bestrahlten Anthraceneinkristalls, dann findet man folgendes Verhalten (Abb. 7) :

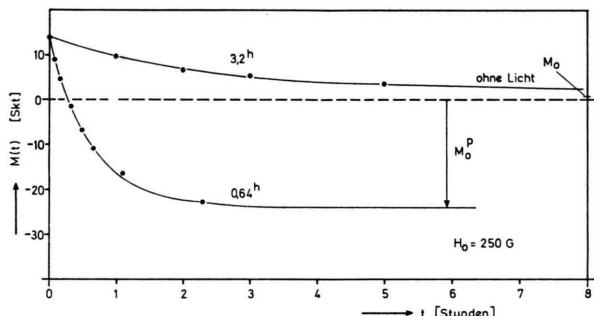


Abb. 7. Grundbeobachtung der OKP. Die obere Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung bei $H_0 = 250$ G eines bei $H_0 = 15$ kG vorpolarisierten Anthracenkristalls ohne Lichteinwirkung. Die untere Kurve zeigt denselben Vorgang bei Lichteinwirkung. Die hierbei sich einstellende Gleichgewichtsmagnetisierung M_0^p unterscheidet sich in Betrag und Vorzeichen von M_0 , dem Curieschen Wert.

Die Magnetisierung einer vorpolarisierten Probe nimmt sehr schnell ab, geht durch Null und relaxiert gegen einen Gleichgewichtswert M_0^p , der sich von M_0 , dem Curieschen Wert (in Abb. 7 ist das der asymptotische Endwert der oberen Magnetisierungskurve des nicht bestrahlten Kristalls), in Betrag und Vorzeichen unterscheidet.

Eine solche Abweichung der Gleichgewichtsmagnetisierung vom Curieschen Gesetz bezeichnet man allgemein als „dynamische Kernspinpolarisation“.

Da bei diesem Experiment bereits einfaches Bestrahlen mit unpolarisiertem Licht genügt, um eine

dynamische Kernspinpolarisation zu erzeugen, wurde dafür die Bezeichnung *Optische Kernspin-Polarisation* gewählt⁸.

2. Abhängigkeit von der Kristallorientierung und vom Magnetfeld

Der Polarisationswert der OKP

$$P = M_0^p / M_0 - 1, \quad (5)$$

der die relative Abweichung der Gleichgewichtsmagnetisierung M_0^p vom Werte M_0 des Boltzmann-Gleichgewichts (Curiesches Gesetz) angibt, hängt, wie Abb. 8 zeigt, von der Magnetfeldstärke und von der Kristallorientierung ab. Erhebliche Polarisatoren treten nur bei kleinen Feldern H_0 auf.

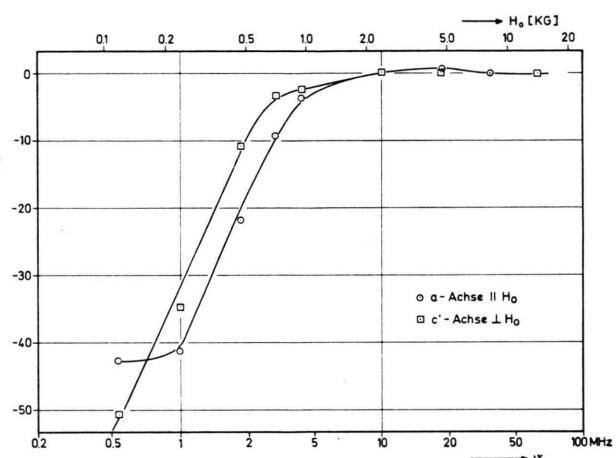


Abb. 8. Polarisationswert P der OKP in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke bei zwei Orientierungen.

In der Orientierung c' -Achse parallel H_0 konnte oberhalb 10 MHz (2,5 kG) keine OKP mehr beobachtet werden, während sich mit der a -Achse parallel H_0 bei 10 MHz ein Vorzeichenwechsel der OKP ergab. Oberhalb 20 MHz (5 kG) konnte jedoch auch in dieser Orientierung keine OKP mehr festgestellt werden. Der größte Wert wurde im Erdfeld (in Abb. 8 nicht mit eingetragen) zu $P = -1000$ (a -Achse H_0) bestimmt.

3. Abhängigkeit von der Lichtintensität

In Abb. 9 ist der bei 1 MHz (250 G) gemessene zeitliche Verlauf der Magnetisierung wiedergegeben. Parameter ist die Lichtintensität, wobei 100% Lichtintensität einer stationären Triplett-Exciton-Konzentration von ungefähr 10^{13} cm^{-3} entspricht. Man

²² P. EHRET, G. JESSE u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 23 a, 195 [1968].

findet bei allen Lichtintensitäten exponentielles Anwachsen der Magnetisierung. Sowohl Gleichgewichtswert M_0^p (negatives Vorzeichen!) als auch Zeitkonstante $T_{1,\text{bel}}$ hängen von der Lichtintensität ab.

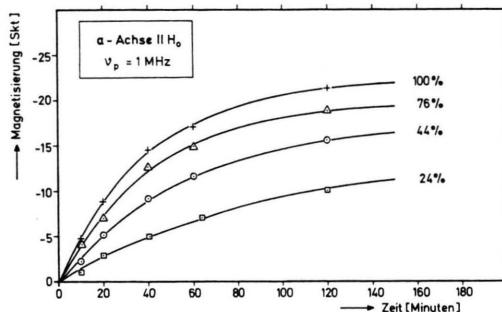


Abb. 9. OKP, zeitlicher Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Lichtintensität.

4. Qualitative Erklärung der OKP

Die Optische Kernspinpolarisation ist eine Folge der bereits bekannten optischen Spinpolarisation der Excitonen²³. Die durch Lichteinstrahlung zunächst erzeugten Singulett-Excitonen besitzen bei ihrem Zerfall in Triplett-Excitonen die 3 Zeeman-Niveaus im Triplett-Zustand nicht gleichmäßig, sondern nach Symmetrie-Auswahlregeln selektiv²⁴. Diese selektive Besetzung führt im allgemeinen zu einer Nicht-Boltzmann-Verteilung im Excitonensystem und damit zu einer Spinpolarisation der Triplett-Excitonen.

Die Excitonen-Polarisation überträgt sich durch die Exciton-Kern-Kopplung auf das System der Kernspins und erzeugt dort eine von Art und Stärke der Wechselwirkung abhängige dynamische Kernspinpolarisation.

Konkurrierende Prozesse sind die Spin-Gitter-Relaxation der Excitonenspins, die den resultierenden Wert der Triplett-Spinpolarisation beeinflußt und die direkte Kopplung der Kernspins ans Gitter. Nur wenn beide Prozesse hinreichend langsam gegenüber den polarisierenden Mechanismen sind, kann die Kern-Spinpolarisation beobachtet werden.

Damit ist die OKP qualitativ erklärt. Eine quantitative Diskussion ist erst möglich, wenn die Kinetik der Excitonen-Spin-Polarisation genauer untersucht ist.

Zur Erklärung der gemessenen Abhängigkeiten der OKP von Orientierung und Magnetfeld hat man zunächst von der Spinpolarisation der Excitonen auszugehen. Insbesondere kann das Verschwinden der OKP bei hohen Feldern nur durch ein Verschwinden der Exciton-Spinpolarisation erklärt werden. Bei einer eingehenderen Diskussion der OKP ist ferner auch der Einfluß der Kopplung zwischen Kern und Exciton (gemessen als $T_{1,\text{Exc}}$) sowie der Einfluß der Spingitter-Relaxation der Kerne ($T_{1,0}$) auf die OKP zu berücksichtigen. Das soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

5. Abhängigkeit der OKP von der Lichtintensität

An Hand der Meßergebnisse in Abb. 9 kann untersucht werden, inwieweit sich eine Verschiebung der monomolekularen bzw. bimolekularen Beiträge nach Gl. (1) zur Gesamtdezaktivierung des Triplett-Zustandes auf die Spinpolarisation der Triplett-Excitonen auswirkt.

Zu diesem Zweck wurden zunächst aus Abb. 9 und Abb. 7, obere Kurve, die Relaxationszeiten $T_{1,\text{bel}}$ und $T_{1,0}$ ermittelt und daraus mit Gl. (2) die Intensitätsabhängigkeit von $1/T_{1,\text{Exc}}$ berechnet. Das Ergebnis wird in Abb. 10 gezeigt. Da $1/T_{1,\text{Exc}}$ der Excitonenkonzentration n proportional ist, können in Abb. 10 zusätzlich die beiden Grenzfälle der monomolekularen ($n \sim I$) und der bimolekularen ($n \sim I^{1/2}$) Desaktivierung mit eingezeichnet werden.

Am Verlauf der Meßpunkte erkennt man, daß bei großer Lichtintensität die bimolekulare, bei kleiner

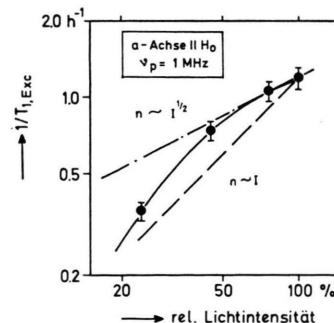


Abb. 10. Relaxationsrate $1/T_{1,\text{Exc}}$ in Abhängigkeit von der Lichtintensität I . Die beiden Geraden geben den theoretischen Verlauf von $1/T_{1,\text{Exc}}$ für die beiden Grenzfälle, bei denen die Desaktivierung der Triplett-Excitonen ausschließlich durch monomolekulare ($n \sim I$) bzw. bimolekulare ($n \sim I^{1/2}$) Prozesse erfolgt.

²³ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Coll. Ampere, Ljubljana 1966.

²⁴ J. H. VAN DER WAALS, The Triplet State, Cambridge University Press 1967.

die monomolekulare Desaktivierung überwiegen, deren relative Beiträge zur Gesamtdesaktivierung sich also mit kleiner werdender Lichtintensität stark verschieben.

Der Einfluß dieser Verschiebung auf die Spinpolarisierung der Triplett-Excitonen soll nun untersucht werden. Für die dazu notwendige quantitative Behandlung kann auf die bewährten Gleichungen des Zweispinsystems zurückgegriffen werden, die besonders im Zusammenhang mit Messungen des Overhauser-Effekts in Lösungen schon sehr oft mit Erfolg angewendet werden konnten.

Bei skalarer Wechselwirkung zwischen Kern- und Excitonenspin ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung eine Bloch-Gleichung (19, S. 308):

$$\frac{dM_0^P}{dt} = -\frac{1}{T_{1,\text{Exc}}} \left[M_0^P - M_0 - \frac{I(I+1)}{S(S+1)} \cdot (m_0^P - m_0) \right] - \frac{1}{T_{1,0}} \cdot (M_0^P - M_0). \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

- M_0^P, m_0^P die Gleichgewichtsmagnetisierung des Kern- bzw. Excitonenspinsystems,
- M_0, m_0 dieselben Größen bei vorliegender Boltzmann-Besetzung der Zeeman-Terme,
- I, S Kern- bzw. Excitonenspin,
- $1/T_{1,0}$ die Relaxationsrate des unbestrahlten Kristalls,
- $1/T_{1,\text{Exc}}$ die Relaxationsrate der Kern-Exciton-Wechselwirkung.

Für die stationäre Lösung von Gl. (6) erhält man als Zusammenhang zwischen Excitonen- und Kernspin-Polarisation (d. h. Abweichung vom thermischen Gleichgewicht) die Gl. (7):

$$m_0^P - m_0 = \frac{S(S+1)}{I(I+1)} (M_0^P - M_0) \cdot \frac{T_{1,0} + T_{1,\text{Exc}}}{T_{1,0}}. \quad (7)$$

$T_{1,0}$ und M_0 können aus der Messung in Abb. 7, $T_{1,\text{Exc}}$ aus Abb. 10 und M_0^P aus den Magnetisierungskurven in Abb. 9 ermittelt werden. Aus diesen Werten kann mit Gl. (7) $m_0^P - m_0$ für die verschiedenen Lichtintensitäten berechnet werden. Das Resultat in Abb. 11 zeigt, daß die Triplett-Spinpolarisation innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der eingestrahlten Lichtintensität und damit unabhängig davon ist, ob die Desaktivierung bevorzugt mono- oder bimolekular erfolgt.

Man kann daraus schließen, daß die Spinpolarisierung der Triplett-Excitonen in Anthracenkristallen unabhängig von den wirksamen Desaktivierungsprozessen ist.

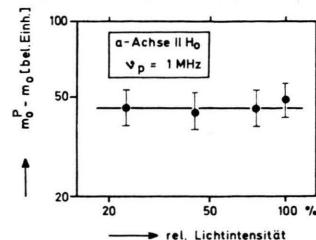


Abb. 11. Triplet-Spinpolarisation $m_0^P - m_0$ [Gl. (7)] in Abhängigkeit von der Lichtintensität.

V. Messungen an Anthracen-Tetracen-Mischkristallen

1. Ziel dieser Messungen

Tetracen-Moleküle wirken in Anthracenkristallen als Fallen für die Excitonen⁶. In Anthracen-Tetracen-Mischkristallen ist deshalb die Beweglichkeit der Triplett-Excitonen stark reduziert. Wir haben deshalb einige Messungen an Anthracen-Kristallen ausgeführt, die mit 10^{-5} Teilen Tetracen dotiert waren. Mit diesen Messungen kann geprüft werden, welchen Einfluß die Beweglichkeit der Triplett-Excitonen auf die gemessenen Relaxations- und Polarisationseffekte hat.

2. Relaxation

Abb. 12 enthält die Relaxationszeiten $T_{1,0}$, $T_{1,\text{bel}}$ und $T_{1,\text{Exc}}$ für den Mischkristall. Der Vergleich mit Abb. 5 zeigt, daß $T_{1,0}$ durch die Dotierung kaum geändert wurde. $T_{1,\text{Exc}}$ zeigt jedoch einen völlig an-

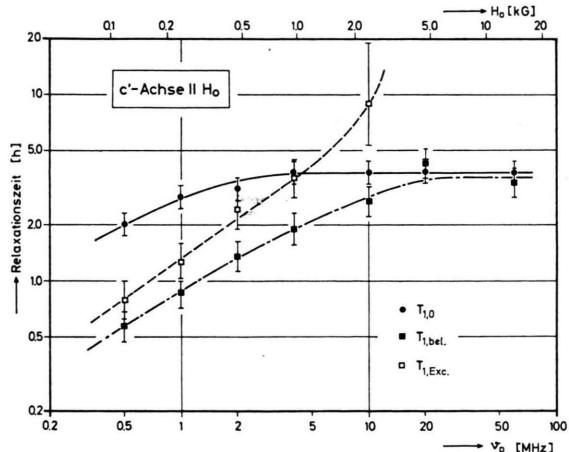


Abb. 12. Spin-Gitter-Relaxationszeiten eines unbeleuchteten ($T_{1,0}$) und eines beleuchteten ($T_{1,\text{bel}}$) Anthracen-Tetracen-Mischkristalls.

deren Verlauf als im reinen Anthracen-Kristall (Abb. 6). Insbesondere fällt auf, daß oberhalb 10 MHz kein Unterschied zwischen $T_{1,0}$ und $T_{1,\text{bel}}$ gefunden wird. Von den beiden im reinen Kristall beobachteten Relaxationsmechanismen durch Excitonen fehlt der Hochfeld-Mechanismus (Bereich oberhalb 10 MHz) ganz. Der Niederfeld-Mechanismus ist dagegen nach wie vor vorhanden. Damit ist bestätigt, daß für den Hochfeld-Mechanismus mit der Dispersionsstufe oberhalb 10 MHz die Beweglichkeit der Triplett-Excitonen entscheidend ist. Im Bereich unterhalb 10 MHz erfolgt die Spin-Gitter-Relaxation der Anthracen-Protonen offenbar über *Triplett-Excitonen, die an Tetracen-Molekülen lokalisiert sind*. Es ist anzunehmen, daß primär die Tetracen-Protonen relaxiert werden, und daß sich deren Relaxationszustand über Spindiffusion den Anthracenprotonen des Wirt-Kristalls mitteilt.

Eine ausführliche Untersuchung der hier vorliegenden Relaxationsmechanismen ist in Vorbereitung.

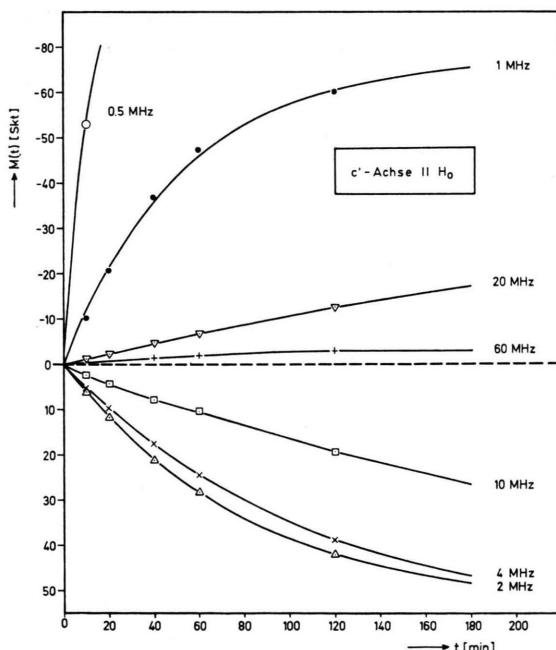


Abb. 13. Zeitlicher Verlauf der Magnetisierung des beleuchteten Anthracen-Tetracen-Mischkristalls. Parameter ist die Larmor-Präzessionsfrequenz der Protonen.

3. Optische Kernspin-Polarisation

In den Mischkristallen beobachtet man ebenfalls eine OKP. Den zeitlichen Verlauf der Magnetisierung des dotierten Kristalls bei einer Belichtung mit ca. 10^{17} Photonen/sec zeigt Abb. 13. Werte für die beobachtete Gleichgewichtsmagnetisierung M_0^P enthält Tab. 1.

H_0 [kG]	Erdfeld	0,12	0,25	0,50	1,0	2,5	5,0	15
$P =$	-3700	-680	-110	+44	+25	+5	-4	-1,1

Tab. 1. Magnetfeldabhängigkeit der OKP in dotiertem Anthracen (c' -Achse parallel H_0).

Es werden wesentlich höhere Werte der OKP gemessen als in reinem Anthracen. Die OKP verschwindet selbst bei hohen Feldern H_0 nicht. Sie wechselt zwischen 0,5 MHz und 60 MHz zweimal(!) das Vorzeichen.

Die für das reine Anthracen diskutierten Gründe für das Auftreten der OKP und für ihre Abhängigkeit von H_0 gelten auch hier. Eine quantitative Erklärung ist bis jetzt ebenso wenig möglich.

Die Unterschiede in der OKP zwischen reinem und dotiertem Kristall (höhere Polarisation im dotierten Kristall) müssen durch eine höhere stationäre Exciton-Spin-Polarisation im Mischkristall erklärt werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß auch für diese Vergrößerung der Exciton-Spin-Polarisation die Lokalisierung der Triplett-Excitonen an den Tetracen-Fallen verantwortlich ist. Desaktivierungsprozesse, die auf der Beweglichkeit der Triplett-Excitonen beruhen (besonders Triplett-Triplett-Anihilation), fallen im Mischkristall weg. — Auch hierüber kann genauer gesagt werden, wenn mehr experimentelles Material vorliegt.

Herrn Prof. Dr. H. O. KNESER danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. — Den Herren Prof. Dr. K. H. HAUSER (Heidelberg), Dr. U. HAEBERLEN und Dr. F. NOACK (beide Stuttgart) sind wir für Anregungen und Diskussionen dankbar. Die verwendeten Kristalle wurden uns vom Kristallzucht-Laboratorium des 2. Physikalischen Instituts freundlicherweise hergestellt. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit finanziell unterstützt.