

# Optische Spin-Polarisation im Triplett-Zustand von Naphthalin

M. SCHWOERER und H. SIXL

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 24 a, 952—967 [1969]; eingegangen am 19. März 1969)

Naphthalene, which is excited into the lowest triplet state by unpolarized UV-light shows a strong deviation from the Boltzman distribution within the three magnetic sublevels, which is observed by ESR. We call this deviation optical spin polarization. In the mixed crystal  $C_{10}D_8$ : 0.2%  $C_{10}H_8$ , where the undeuterated Naphthalene acts as trap at 4.2 °K, the optical spin polarization exceeds the thermal spin polarization such that a steady state inversion between two of the magnetic sublevels appears. This results in an emissive ESR-transition (stimulated emission of micro-waves). The time dependence of the spin polarization after switching on or off the UV-light is described by a superposition of two exponential functions with different rate constants. — The optical spin polarization is due to spin selection rules for the intersystem crossing process (ISC). These involve primarily the molecular symmetry. — The experimental results of the present paper are these selection rules for the pumping processes: The metastable triplet state is populated via the spin component  $\tau_x$ . The depopulation rate constants of the three spin components  $\tau_x$ ,  $\tau_y$  and  $\tau_z$  are  $k_x=0.65 \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_y=0.4 \text{ sec}^{-1}$  and  $k_z=0.15 \text{ sec}^{-1}$ . The spin lattice relaxation probabilities are of the order of  $1 \text{ sec}^{-1}$ . The latter are dependent on the direction of the magnetic field and on the concentration of the populated triplet states. — These results are compared with a theory of ISC.

Bei der Entstehung und dem Zerfall des phosphoreszierenden Triplettzustands (Spin  $S=1$ ) von Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ) erfolgen mehrere *Interkombinationsprozesse*. Um dies näher zu erläutern, ist in Abb. 1 ein vereinfachtes Energieniveauschema der  $C_{10}H_8$ -Moleküle im  $C_{10}D_8$ -Wirtsgitter angegeben. Neben dem Singulett- und Triplettssystem ist in  $10^5$ -facher Vergrößerung die Zeeman-Aufspaltung des  $^3B_{21}$ -Zustands bei einer speziellen Orientierung des

Magnetfelds dargestellt. In den folgenden Untersuchungen erfolgt die Anregung der Moleküle immer durch unpolarisierte Einstrahlung in die tiefste Singulett-Absorptionsbande. Somit beginnt die Folge der Interkombinationsprozesse beim energetisch tiefsten angeregten Singulett-Zustand  $^1B_{3u}^{1,2}$  und endet schließlich wieder im  $^1A_g$ -Grundzustand. Dazwischen liegen folgende Prozesse:

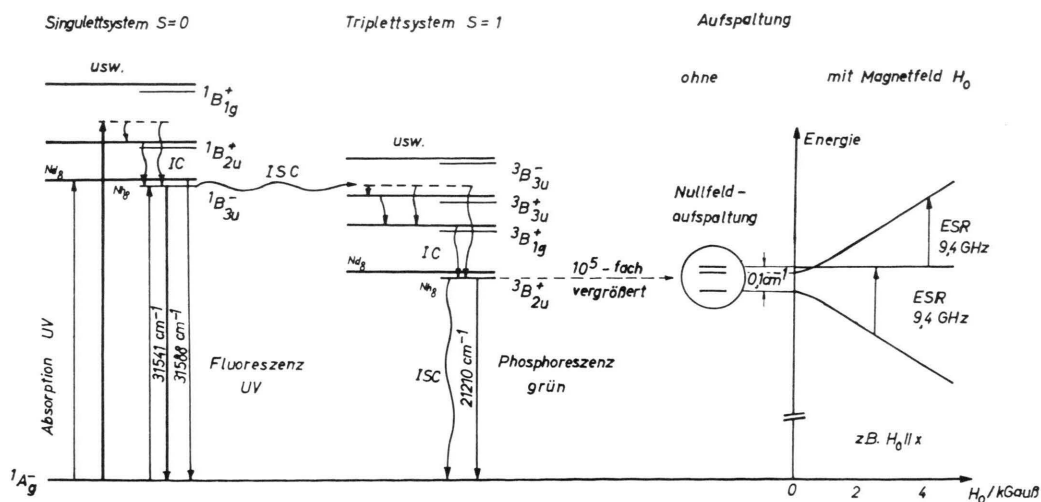


Abb. 1. Vereinfachtes Energieniveauschema der reinen Elektronenanregungszustände von Naphthalin- $D_8$ : Naphthalin- $H_8$ -Mischkristallen.  $\sim\sim\sim$ : strahlungslose Prozesse (IC=Innere Konversion, ISC=Intersystem Crossing),  $\longrightarrow$ : strahlende Prozesse (Fluoreszenz, Phosphoreszenz).

<sup>1</sup> A. JABLONSKI, Z. Phys. 94, 38 [1935].

<sup>2</sup> B. STEVENS u. E. HUTTON, Mol. Phys. 3, 71 [1960].



1. Die *Bevölkerung* des metastabilen Triplettzustands erfolgt strahlungslos und wird mit Intersystem-Crossing (ISC) bezeichnet<sup>3</sup>.

2. Die *Entvölkerung* erfolgt teilweise strahlend (Phosphoreszenz) und teilweise strahlungslos (ISC) (vgl. I. c. 4, 5).

Über diese Singulett-Triplett-Übergänge lassen sich detaillierte Aussagen aus ESR-Messungen machen: Wie wir schon kurz mitgeteilt haben, treten unter geeigneten Voraussetzungen ( $T = 4,2^\circ\text{K}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Konzentration  $c = 0,2\%$ ) einzelne ESR-Linien stationär in stimulierter Emission und andere in verstärkter Absorption auf<sup>6, 7</sup>. Das bedeutet, daß sich das Spinsystem nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Der Triplettzustand wird durch verschieden starke Be- und Entvölkerung der einzelnen Zeeman-Komponenten stationär „optisch gepumpt“.

In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse der ESR an Naphthalin bei  $4,2^\circ\text{K}$  dargestellt. Das sind:

1. Die Intensitäten der ESR-Übergänge während stationärer Bevölkerung des Triplett-Zustands (Stationäre Messungen, Kap. IV).

2. Der zeitliche Verlauf der Intensitäten vom Moment des Ein- oder Ausschaltens des Anregungslichts bis zum Erreichen der stationären Werte (*Dynamische Messungen*, Kap. V).

Beide Resultate zusammen ergeben nach einer quantitativen Analyse der Bewegungsgleichungen des Systems dessen Geschwindigkeitskonstanten (Kap. VI). Das sind:

1. Die Bevölkerungswahrscheinlichkeiten  $s_i$  der drei Triplettkomponenten.

2. Die Zerfallskonstanten  $k_i$  der drei Triplett-Komponenten zum Grundzustand.

3. Die Elektronen-Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$ , welche ihrerseits eine Funktion der Konzentration der Triplettzustände sind.

Schließlich zeigt ein Vergleich der gefundenen Werte der  $s_i$  und  $k_i$  mit einer Theorie von VANDER WAALS und DE GROOT<sup>8</sup>, daß diese allgemeiner formuliert werden muß (Kap. VII).

Zum Verständnis der Experimente werden vorher die bekannten Grundlagen der Feinstruktur erläutert (Kap. I). Ferner werden die Geschwindigkeitskonstanten genau definiert (Kap. II).

## I. Die Zeeman-Zustände der Moleküle

### 1. Spin-Hamilton-Operator

Der Spin-Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_S$  eines Moleküls im Triplettzustand ist<sup>9, 10</sup>:

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

Dabei sind:

$S$  = Spinquantenzahl = 1,

$\mathbf{H}_0$  = äußeres Magnetfeld,

$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix}$  = Vektoroperator des Spins,

$\mu_B$  = Bohrsches Magneton,

$\mathbf{g}$  =  $g$ -Tensor,

$D$  und  $E$  = Linearkombinationen aus den Komponenten des Feinstruktur (FS)-Tensors<sup>9</sup>,

$x, y, z$  = Hauptachsen des FS-Tensors.

Für den Triplettzustand von  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  in  $\text{C}_{10}\text{D}_8$  erhält man folgende Konstanten<sup>11</sup>:

$$\begin{aligned} D/hc &= +0,994 \text{ cm}^{-1}, & E/hc &= -0,0154 \text{ cm}^{-1}, \\ g_{xx} &= 2,0024, & g_{yy} &= 2,0027, & g_{zz} &= 2,0023. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Hauptachsen stimmen mit den Molekülachsen überein (Abb. 2). Aus (1) erhält man die Energie als Funktion des Magnetfelds und die Spinfunktionen.

### 2. Energie

Im Nullfeld ( $H_0 = 0$ ) erzeugt die Spin-Spin-Wechselwirkung die Nullfeldaufspaltung in drei Niveaus:

$$\varepsilon_x = D - E, \quad \varepsilon_y = D + E, \quad \varepsilon_z = 0. \quad (3)$$

Im äußeren Magnetfeld ist die Energie eine Funktion vom Winkel zwischen  $H_0$  und den Molekülachsen. Sie läßt sich exakt berechnen (siehe z. B.<sup>12</sup>).

<sup>3</sup> M. KASHA, Discussions Faraday Soc. **9**, 14 [1950].

<sup>4</sup> E. H. GILMORE, G. E. GIBSON u. D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **20**, 829 [1952].

<sup>5</sup> R. E. KELLOGG u. R. G. BENNETT, J. Chem. Phys. **41**, 3042 [1964].

<sup>6</sup> M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Magnetic Resonance and Relaxation, Coll. Ampere, Ljubljana 1966, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1967.

<sup>7</sup> M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Letters **2**, 14 [1968].

<sup>8</sup> J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, Proceedings of an International Symposium, Beirut 1967, Cambridge University Press 1967, S. 101 ff.

<sup>9</sup> A. CARRINGTON u. A. MCLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1967, Kap. 8.

<sup>10</sup> H. SEIDEL, M. SCHWOERER u. D. SCHMID, Z. Phys. **45**, 2735 [1966].

<sup>11</sup> M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. **3**, 177 [1967].

<sup>12</sup> T. AZUMI, O'DONNELL u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **45**, 2735 [1966].

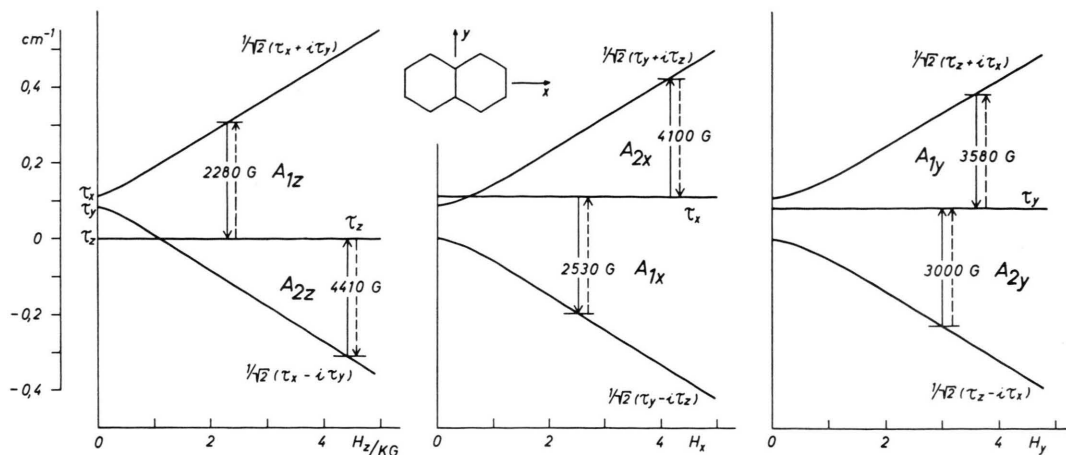


Abb. 2. Energiediagramme, Spinfunktionen und  $\Delta m_s = 1$  ESR-Übergänge für  $H_0$  parallel zur  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse.

Als wichtigen Spezialfall für die vorliegende Arbeit zeigt Abb. 2 die Zeeman-Energie bei den drei Hauptachsenorientierungen.

### 3. Spinfunktionen im Nullfeld

Bei  $H_0 = 0$  werden die zu den drei Niveaus gehörenden Spinfunktionen mit  $\tau_x$ ,  $\tau_y$  und  $\tau_z$  bezeichnet<sup>8, 12</sup>. Man findet

$$S_x \tau_x = 0, \quad S_y \tau_y = 0, \quad S_z \tau_z = 0. \quad (4a)$$

Das bedeutet: Jedes  $\tau_u$  ( $u = x, y, z$ ) ist eine Eigenfunktion zu  $S_u$  mit dem *Eigenwert* 0. Die Nullfeldspinfunktionen  $\tau_u$  besitzen keine Spinkomponente in  $u$ -Richtung. Also liegt der Spindrehimpuls im Nullfeld in einer der drei Koordinatenebenen. Zum Beispiel liegt im Zustand  $\tau_x$  der Drehimpuls in der  $xz$ -Ebene.  $\tau_x$  transformiert sich demnach wie eine Drehung um die  $x$ -Achse:  $B_{3g}$  in der Punktgruppe  $D_{2h}$  des Naphthalinmoleküls:

$$\text{Außerdem gilt: } S_u \tau_v = i \tau_w \neq 0. \quad (4b)$$

Im Nullfeld ist der Erwartungswert des Elektronenspins in *jeder* Richtung für jede Komponente Null. Also überstreicht der in einer Ebene liegende Drehimpuls mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Winkel von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$ .

Die totale Symmetrie der Triplettkomponenten  $|I_0, \tau_u\rangle$  erhält man aus dem direkten Produkt der Darstellung  $I_0$ , zu der die Elektronenbahnfunktion gehört mit der Darstellung  $I_u$ , zu der eine Rotation um die  $u$ -Achse gehört (Spinanteil):

$$\begin{aligned} |I_0, \tau_x\rangle &= |B_{2u} \times B_{3g}\rangle = |B_{1u}\rangle, \\ |I_0, \tau_y\rangle &= |B_{2u} \times B_{2g}\rangle = |A_{1u}\rangle, \\ |I_0, \tau_z\rangle &= |B_{2u} \times B_{1g}\rangle = |B_{3u}\rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

### 4. Spinfunktionen im äußeren Feld

Im äußeren Magnetfeld sind die zu den Zeeman-Niveaus gehörenden Spinfunktionen Linearkombinationen aus den  $\tau_x$ ,  $\tau_y$  und  $\tau_z$ . Wenn  $H_0$  parallel zu  $x$ ,  $y$  oder  $z$  liegt (Abb. 2), können die Mischungskoeffizienten geschlossen berechnet werden<sup>12</sup>. Wenn  $H_0 \gg D/g \mu_B$  ist, entstehen die sog. Hochfeldspinfunktionen, wie sie in Abb. 2 eingetragen sind:

$$\begin{aligned} H_0 \parallel x: \quad |\pm 1\rangle &= (1/\sqrt{2}) (\tau_y \pm i \tau_z); \quad |0\rangle = \tau_x, \\ H_0 \parallel y: \quad |\pm 1\rangle &= (1/\sqrt{2}) (\tau_z \pm i \tau_x); \quad |0\rangle = \tau_y, \\ H_0 \parallel z: \quad |\pm 1\rangle &= (1/\sqrt{2}) (\tau_x \pm i \tau_y); \quad |0\rangle = \tau_z. \end{aligned} \quad (6)$$

Man kann in diesem Fall den drei Zeeman-Niveaus die Quantenzahlen  $m_s = +1, 0, -1$  zuordnen.

Die Abweichungen von der Hochfeldnäherung (6) betragen je nach Magnetfeldorientierung bei der hier verwendeten Übergangsfrequenz von 9,4 GHz zwischen 2% und 10%.

### 5. ESR-Übergänge

Bei der Frequenz von 9,4 GHz erfolgen die  $\Delta m_s = 1$ -Übergänge bei den in Abb. 2 eingezeichneten Magnetfeldstärken. Die *Indizierung* der beiden  $\Delta m_s = 1$ -Übergänge kann je nach Zielsetzung der Arbeit entweder nach ihrer Lage im Magnetfeld (Hoch- und Niederfeldlinie<sup>13</sup>) oder nach den Hochfeldspinfunktionen (+ und -<sup>11</sup>) oder nach den *Nullfeldspinfunktionen* erfolgen. Für die vorliegende Arbeit ist letztere praktisch. Wir definieren:

<sup>13</sup> C. A. HUTCHISON u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **34**, 908 [1961].

$A_1(A_2)$ :  $\Delta m_s = 1$ -Übergänge zwischen zwei Niveaus, von den das energetisch *höhere* (*tiefer*)  $\tau_x$  enthält.

Die Definition ist nur sinnvoll bei Hauptachsenorientierungen. Sie zeichnet offenbar  $\tau_x$  aus. Das entspricht dem vorliegenden System.  $\tau_x$  wird sich als aktive Komponente bei der Be- und Entvölkerung herausstellen. Zur Indizierung der Richtung von  $H_0$  benutzen wir die Molekülhauptachsen. Beispiel:  $A_{1x}$  ist der Übergang zwischen  $m_s = -1$  und  $m_s = 0$  bei  $H_0 \parallel x$ .

## II. Geschwindigkeitskonstanten

### 1. Definitionen und Verknüpfungen

Abbildung 3 zeigt auf der linken Seite die drei Nullfeldkomponenten und rechts die drei Zeeman-Komponenten bei einer festen Orientierung und einem festen Wert von  $H_0$ . Für die Geschwindigkeitskonstanten der Be- und Entvölkerung jeder einzelnen Triplettkomponente führen wir die folgenden Größen ein (Abb. 3).

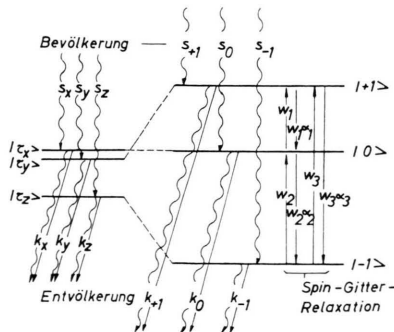


Abb. 3. Zur Bezeichnung der Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe Text).

Im Feld  $H_0 = 0$  sind:

$s_x, s_y, s_z$ : Die Wahrscheinlichkeiten der Bevölkerung der Komponenten  $\tau_x, \tau_y$  und  $\tau_z$  bei optischer Anregung des Singulett-Systems.

$k_x, k_y, k_z$ : Die Wahrscheinlichkeiten der Entvölkerung von  $\tau_x, \tau_y$  und  $\tau_z$  in den Grundzustand (Zerfallskonstanten).

Im Feld  $H_0 \gg D/g \mu_B$  sind:

$s_{+1}, s_0, s_{-1}$ : Die Bevölkerungswahrscheinlichkeiten der drei Zeeman-Komponenten  $|+1\rangle, |0\rangle$  und  $|-1\rangle$ .

$k_{+1}, k_0, k_{-1}$ : Die entsprechenden Zerfallskonstanten.

$w_1, w_2, w_3$ : Die Wahrscheinlichkeiten der Spin-Gitter-Relaxation.

Nach <sup>14</sup> gilt

$$\alpha_i = e^{|\Delta E_i|/kT} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7)$$

wobei  $\Delta E_i$  die Energiedifferenz zwischen den beiden betrachteten Niveaus ist.

Der Zusammenhang zwischen den Hoch- und Niederfeldwerten der  $k$  und  $s$  ist von der Orientierung von  $H_0$  abhängig und lautet unter Vernachlässigung der Abweichungen von den reinen Hochfeldfunktionen (siehe Kap. I.4) <sup>8, 12</sup>

für die Zerfallskonstanten:

$$\begin{aligned} H_0 \parallel x: k_0 &= k_x; & k_{+1} &= k_{-1} = \frac{1}{2} (k_y + k_z), \\ H_0 \parallel y: k_0 &= k_y; & k_{+1} &= k_{-1} = \frac{1}{2} (k_x + k_z), \\ H_0 \parallel z: k_0 &= k_z; & k_{+1} &= k_{-1} = \frac{1}{2} (k_x + k_y) \end{aligned} \quad (8)$$

und für die Bevölkerungswahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} H_0 \parallel x: s_0 &= s_x; & s_{+1} &= s_{-1} = \frac{1}{2} (s_y + s_z), \\ H_0 \parallel y: s_0 &= s_y; & s_{+1} &= s_{-1} = \frac{1}{2} (s_z + s_x), \\ H_0 \parallel z: s_0 &= s_z; & s_{+1} &= s_{-1} = \frac{1}{2} (s_x + s_y). \end{aligned} \quad (9)$$

Für die Relaxationswahrscheinlichkeiten können analoge Beziehungen nicht aufgestellt werden, da sie eine (bisher unbekannte) Funktion der Magnetfeldstärke sind.

### 2. Bekannte und unbekannte Werte

Von den sechs unabhängigen Größen  $s_i$  und  $k_i$  ( $i = x, y, z$ ) ist nur eine Kombination bekannt: Die optisch gemessene Zerfallszeit  $\tau_{\text{opt}}$ . Ihr reziproker Wert, die gesamte Zerfallswahrscheinlichkeit  $k$ , ist die Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten:

$$1/\tau_{\text{opt}} = k = \sum f_i k_i; \quad (10)$$

$f_i$  ist der Bruchteil der Moleküle, der sich in der  $i$ -ten Spinkomponente befindet <sup>8</sup>. Im Nullfeld ergab sich nach optischen Messungen <sup>15</sup>

$$\begin{aligned} \tau_{\text{opt}} &= 2,6 \text{ sec} \\ (0,2\% \text{ C}_{10}\text{H}_8 \text{ in C}_{10}\text{D}_8 \text{ bei } 4,2^\circ \text{K}). \end{aligned} \quad (11)$$

Die experimentelle Bestimmung der  $k_i, s_i$  und  $w_i$  ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Mit ihrer Hilfe können dann Theorien der Übergangswahrscheinlichkeiten nachgeprüft werden (Kap. VII).

Nicht möglich mit der einfachen ESR ist die Trennung der Zerfallswahrscheinlichkeiten in ihren strahl-

<sup>14</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1961, S. 267.

<sup>15</sup> H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23 a**, 315 [1968].



lenden Anteil  $k^{\text{Dipol}}$  (Phosphoreszenz) und den strahlungslosen Anteil  $k^{\text{ISC}}$ , da beide immer in ihrer Summe auftreten:

$$k_i = k_i^{\text{Dipol}} + k_i^{\text{ISC}}. \quad (12)$$

### III. Experimentelles

#### 1. Kristalle

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde das aus früheren Arbeiten gut bekannte System  $\text{C}_{10}\text{D}_8 : \text{C}_{10}\text{H}_8$  (Naphthalin in perdeuteriertem Naphthalin) benutzt (vgl. l. c. <sup>6, 11, 15-17</sup>). Die Ausgangssubstanzen der Mischkristallzucht, Naphthalin- $\text{D}_8$  von der Firma Merck, Sharp & Dohme, Canada, Naphthalin- $\text{H}_8$  von der Firma Ges. für Teerverwertung Duisburg, wurden in 20 bzw. 200 Durchgängen zonen-gereinigt (Zonenhöhe 0,5 bis 0,8 cm, Gesamtlänge 60 cm). Anschließend wurden sie im gewünschten molaren Verhältnis gemischt und in abgeschmolzenen Glasröhren aus der Schmelze zu Einkristallen gezogen. Für die Messungen wurden folgende molare  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Konzentrationen verwendet: 0,2%, 0,6%, 1%, 2%, 10%.

#### 2. Kryostat und Kristallorientierung

Die für alle Messungen notwendige Temperatur von 4,2°K wurde durch Eintauchen des Kristalls in flüssiges Helium erreicht. Der dazu notwendige Kryostat wurde früher beschrieben<sup>11</sup>. Die etwa 1 mm dicken Kristallplättchen wurden so auf Schablonen montiert, daß das statische Magnetfeld längs aller drei Molekülhauptachsen  $x$ ,  $y$  und  $z$  orientiert werden konnte<sup>11</sup>.

#### 3. Optik

Die Anregung der Moleküle in den Triplettzustand erfolgte mittels einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 (Osram). Aus ihrem Spektrum wurde die 313 nm-Linie ausgefiltert [2 mm UG 11 Filterglas (Schott) und 20 mm gesättigte  $\text{NiSO}_4 + \text{CoSO}_4$ -Lösung]. Dadurch erfolgt die Anregung des tiefsten Singulett-Anregungszustands des Wirtskristalls und der Gastmoleküle (vgl. Abb. 1).

Das Anregungslicht kann mit einem Computerelektronic 5 FS-Photoverschluß unterbrochen werden. Die Öffnungs- und Verschlusszeit beträgt etwa 8 msec.

#### 4. Spektrometer

Bei dem verwendeten konventionellen Varian X-Band-Spektrometer V 4502 (9,4 GHz) wurde die Brücke so abgewandelt, daß die Klystronleistung mit Hewlett-Packard-Präzisionsdämpfern bis 100 db gedämpft werden konnte ( $5 \cdot 10^{-11}$  Watt). Das Magnetfeld wurde mit 100 kHz moduliert.

Die stationären Signale wurden direkt auf den Schreiber gegeben. Zur Messung der Intensität unmittelbar nach An- und Ausschalten des Lichts ist man jedoch auf hohe Mikrowellendämpfung (80 db) und kleine Zeitkonstanten (0,01 sec) angewiesen. In diesen Fällen wurden die Signale einem Mittelwertrechner (CAT 1000) eingespeist. Da die Messung dabei ständig wiederholt wird, mußte der Photoverschluß mit dem CAT synchronisiert werden. Dazu wurde der elektronische Photoverschluß von einem Steuerimpuls aus dem CAT ausgelöst.

### IV. Stationäre Messungen

#### 1. Experimentelle Ergebnisse

Bei allen im folgenden beschriebenen Messungen lag das Magnetfeld  $H_0$  in einer der drei Molekülhauptachsen  $x$ ,  $y$  oder  $z$ . Wir haben also immer eines der Niveauschemas von Abb. 2 realisiert und diskutieren nur die Spektren dieser so orientierten Moleküle, die wir mit A bezeichnen. Die anders orientierten B-Moleküle (Naphthalin hat 2 Moleküle pro Einheitszelle), siehe z. B. <sup>11</sup>, interessieren hier nicht.

#### Intensitäten

Abbildung 4 zeigt die Spektren von  $\text{C}_{10}\text{D}_8 : \text{C}_{10}\text{H}_8$  Mischkristallen bei den  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Konzentrationen  $c = 0,6\%$  und  $c = 0,2\%$ . Das Magnetfeld  $H_0$  liegt parallel zur  $y$ -Achse. Die Hyperfeinstruktur wurde durch Übermodulation unterdrückt. (Bezüglich der Hfs siehe <sup>11, 18, 19</sup>.) Die optische Anregung ist stationär.

Man erkennt aus den Spektren folgendes:

Bei  $c = 0,6\%$  gibt es nur Absorptionslinien. Die Intensitäten der  $A_{1y}$ - und der  $A_{2y}$ -Linien sind verschieden.

Bei  $c = 0,2\%$  ist die  $A_{1y}$ -Linie invertiert. Der Übergang erfolgt stationär in stimulierter Emission. Dasselbe gilt für eine der B-Linien.

Dasselbe gilt auch für alle anderen Magnetfeldrichtungen bei  $c = 0,2\%$  und 4,2°K: Bei stationärer optischer Anregung erfolgt immer ein  $\Delta m = 1$ -Übergang in Emission und der andere in Absorption:

Übergang	$H_0 \parallel x$	$H_0 \parallel y$	$H_0 \parallel z$
$A_1$	Emission	Emission	Emission
$A_2$	Absorption	Absorption	Absorption

<sup>16</sup> E. F. SHEKA, Opt. Spectr. USSR **5**, 360 [1961].

<sup>17</sup> M. A. EL SAYED, M. T. WAUK u. G. W. ROBINSON, Mol. Phys. **5**, 205 [1962].

<sup>18</sup> H. SIXL, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1968.

<sup>19</sup> P. EHRET, G. JESSE u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23a**, 195, 1740 [1968].

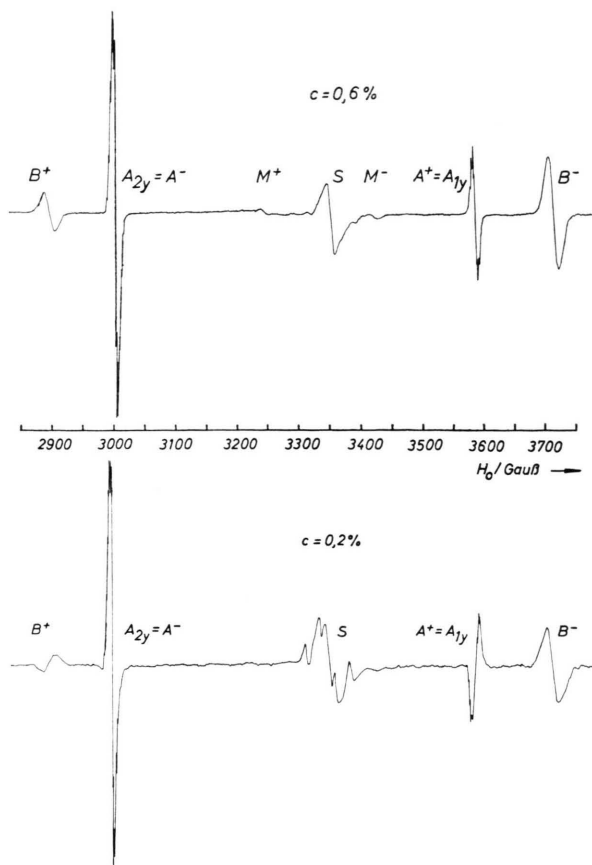




Abb. 4. ESR-Spektren von Naphthalin-D<sub>8</sub> : Naphthalin-H<sub>8</sub>-Mischkristallen.  $H_0$  liegt parallel zur  $y$ -Achse der A-Moleküle. Bezüglich  $M$  siehe <sup>11</sup>. Die Resonanz  $S$  bei  $g=2$  wird durch Verunreinigungen hervorgerufen. C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>-Konzentration  $c=0,6$  und  $0,2\%$ . Modulationsamplitude: 15 Gauß, Mikrowellen-

dämpfung: 74 db. Absorption , Emission 

Die ausgezogenen Pfeile in Abb. 2 markieren den emissiven oder absorptiven Charakter der Übergänge während konstanter Einstrahlung.

Tabelle 1 zeigt für zwei Konzentrationen die stationären Intensitätsverhältnisse  $A_1^s/A_2^s$  (=Verhältnis der Höhen der differenzierten Signale). Emission ist dabei negativ gerechnet. Die Messungen erfolgten außerhalb der Mikrowellen-Sättigung.

$c$	$H_0 \parallel x$	$H_0 \parallel y$	$H_0 \parallel z$
0,2%	-0,4	-0,2	-0,1
2%	+1,7	+0,6	+0,9

Tab. 1. Stationäre Intensitätsverhältnisse  $A_1^s/A_2^s$  außerhalb der Sättigung.

Bei schrittweiser Erhöhung von  $c$  von  $0,2\%$  bis  $10\%$  erhält man für  $A_1^s/A_2^s$  die Werte der Abb. 5.

(Diese Werte wurden der bequemen Messung halber bei schwacher Sättigung aufgenommen und daher mit einem ' indiziert. Wegen leicht verschiedener Sättigung von  $A_1$  und  $A_2$  unterscheiden sich die  $A_1^{s'}/A_2^{s'}$  von den  $A_1^s/A_2^s$  bei kleinem  $c$  um

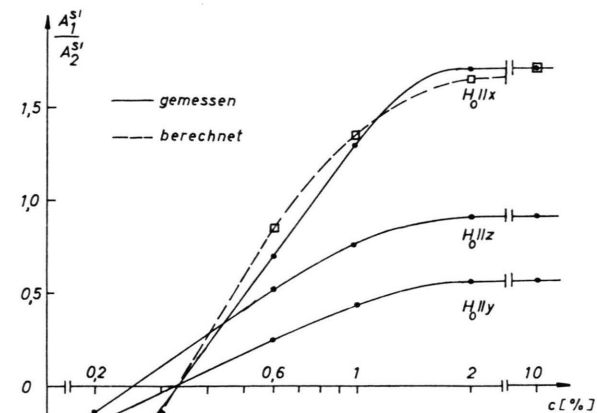


Abb. 5. Verhältnisse der Signalhöhen  $A_1^{s'}/A_2^{s'}$  in den drei Hauptachsenorientierungen als Funktion der Naphthalin-H<sub>8</sub>-Konzentration. Bezüglich der berechneten Kurve siehe Abschnitt VI. 4c. Modulationsamplitude: 2 Gauß, Sättigungsfaktor:  $f=1/4$ .

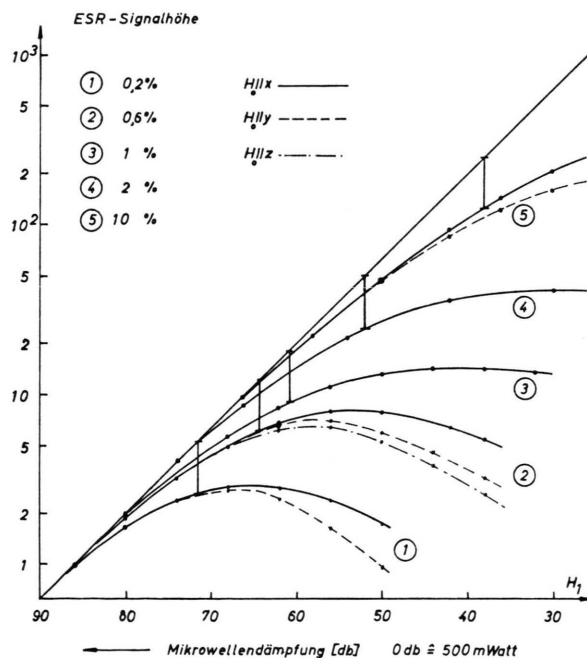


Abb. 6. Sättigung der  $A_2$ -Übergänge mit Mikrowellen  $c=0,2\%$ ,  $0,6\%$ ,  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $10\%$ . Modulationsamplitude: 2 Gauß.

maximal 50% und bei  $c > 2\%$  um maximal 10%.) – Aus Abb. 5 geht hervor, daß bei  $c > 0,35\%$  nur noch Absorptionslinien existieren und  $A_1^s/A_2^s$  bei  $c > 2\%$  konstant ist.

### Sättigung

Die in Abb. 6 eingetragenen Sättigungskurven zeigen die Intensität der  $A_2$ -Linien als Funktion der Mikrowellendämpfung bei einer Modulationsamplitude von 2 Gauß. Die  $A_1$ -Linien weichen von diesen im aufgetragenen Bereich nur geringfügig ab. Eine Abhängigkeit von der Modulationsamplitude tritt erst bei starker Sättigung ein. Die Sättigungskurven bei gleicher Konzentration stimmen für alle Hauptachsenorientierungen nur solange überein, bis etwa der Sättigungsfaktor  $f=1/2$  erreicht wird. Dann fallen die Signale in der Reihenfolge  $H_0 \parallel x$ ,  $H_0 \parallel y$ ,  $H_0 \parallel z$  immer stärker ab. Bei  $c = 0,2\%$  muß die Ausgangsleistung des Klystrons um 80 db gedämpft werden, um in den ungesättigten Bereich zu gelangen.

## 2. Qualitative Diskussion

Die stationären Messungen ergaben folgende Ergebnisse:

1. Die  $A_1$ -Übergänge erfolgen bei kleiner Konzentration stationär unter Emission. Bei höherer Konzentration geht diese in Absorption über.

2. Die zur Sättigung der  $A_1$ - und  $A_2$ -Linien notwendige Mikrowellenleistung steigt mit zunehmender Konzentration.

Daraus folgt, daß bei kleiner Konzentration  $c$  stationäre Inversion immer zwischen solchen Niveaupaares vorliegt, bei denen das energetisch höhere Niveau ganz oder teilweise durch  $\tau_x$  beschrieben wird (vgl. Kap. I.5). Diese stationäre Inversion wird bei großem  $c$  durch zu hohe Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit zerstört.

Wir nennen den beschriebenen Effekt nach TANIMOTO et al.<sup>20</sup> „Optische Spinpolarisation“. Über die polarisierenden Prozesse im Molekül und über die depolarisierende Spin-Gitter-Relaxation lassen sich aus den stationären Messungen nur folgende Aussagen machen:

Für den *polarisierenden Prozeß* gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Erstens, durch *selektive Entvölkerung* über die Nullfeldspinfunktionen  $\tau_y$  und  $\tau_z$  ( $k_y$  und  $k_z \neq 0$ ,  $k_x = 0$  und Bevölkerung über

alle drei Nullfeldspinfunktionen. Zweitens, durch *selektive Bevölkerung* über die Nullfeldspinfunktion  $\tau_x$  ( $s_x \neq 0$ ,  $s_y = s_z = 0$ ) und Entvölkerung über alle drei Nullfeldspinfunktionen  $\tau_x$ ,  $\tau_y$ ,  $\tau_z$ . In beiden Fällen bewirkt die ungleiche Be- bzw. Entvölkerung der einzelnen Triplett-niveaus nach Abb. 2, Abb. 3 und den Gln. (8) und (9) gepaart mit einer hinreichend langen Spin-Gitter-Relaxationszeit die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht, welche qualitativ zur Erklärung der Ergebnisse der stationären Messungen notwendig ist. Ob der erste, der zweite oder eine Kombination beider Fälle zutrifft, kann erst aus den im folgenden beschriebenen *dynamischen* Messungen entschieden werden.

Ebenso kann vorläufig über die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten  $w_i$  nur soviel gesagt werden, daß sie bei  $c = 0,2\%$  und  $4,2^\circ\text{K}$  so klein sind, daß sich während der Lebensdauer des Triplett-Zustands kein Boltzmann-Gleichgewicht einstellen kann.

## V. Dynamische Messungen

### 1. Experimentelle Ergebnisse

$C_{10}\text{H}_8$ -Konzentration  $c = 0,2\%$

Abbildung 7 a zeigt den Aufbau und Zerfall des  $A_{1x}$ -Emissions-Signals (vgl. Abb. 2) nach An- bzw. Ausschalten der optischen Anregung. Man beobachtet folgenden Signalverlauf: Unmittelbar nach *Anschalten* nimmt die Intensität der Emission schnell zu, erreicht etwa den dreifachen stationären Wert  $A_{1x}^s$  und stellt sich dann mit wesentlich langsamerer Geschwindigkeit auf  $A_{1x}^s$  ein. Dieser letzte Vorgang erfolgt exponentiell mit dem Exponenten

$$-K^{\text{an}}(A_{1x}) \cdot t. \quad (13)$$

Nach dem *Ausschalten* schlägt die Emission schnell in Absorption um und zerfällt dann langsam auf Null. Auch dieser letzte Vorgang erfolgt exponentiell mit dem Exponenten

$$-K^{\text{aus}}(A_{1x}) \cdot t. \quad (14)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $K^{\text{an}}$  und  $K^{\text{aus}}$  sind in Tab. 2 eingetragen. Sie sind von der Größenordnung der reziproken optischen Zerfallszeit  $\tau_{\text{opt}} = 2,6$  sec. Die Zeit vom Ausschalten bis zum Umschlag von Emission in Absorption ist sehr klein gegen die optische Zerfallszeit und wird im wesentlichen bestimmt durch die Spin-Gitter-Relaxation (vgl. Kap. VI).

<sup>20</sup> D. H. TANIMOTO, W. M. ZINIKER u. J. O. KEMP, Phys. Rev. Letters **14**, 645 [1965].

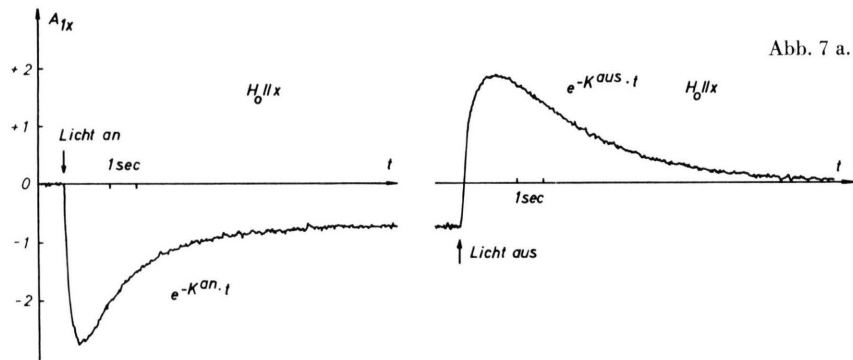


Abb. 7 a.

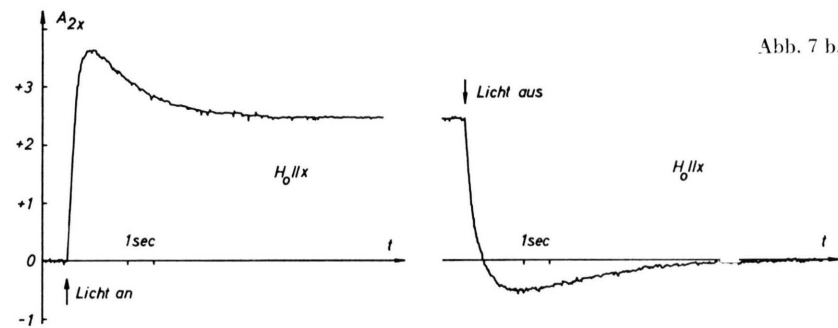


Abb. 7 b.

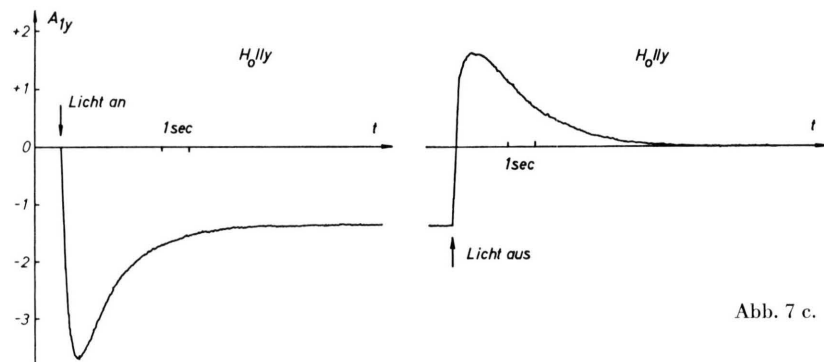


Abb. 7 c.

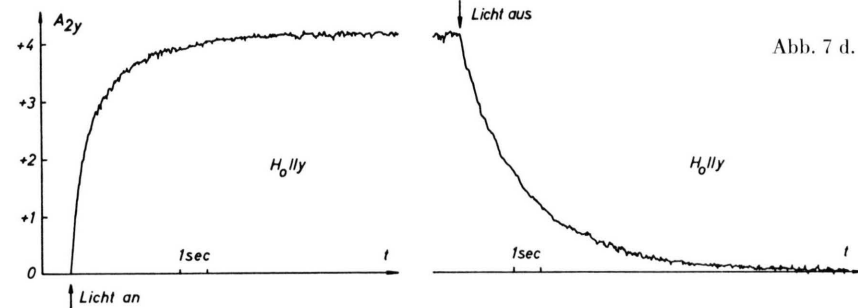


Abb. 7 d.

Abb. 7. An- bzw. Abklingen der ESR-Signale nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslichts.  $c=0,2\%$ . Mikrowellenleistung:  $10^{-9}$  Watt  $\triangleq$  86 db. Zeitkonstante: 0,01 sec. Registriert mit CAT. a:  $A_{1x}$ , b:  $A_{2x}$ , c:  $A_{1y}$ , d:  $A_{2y}$ -Übergang.

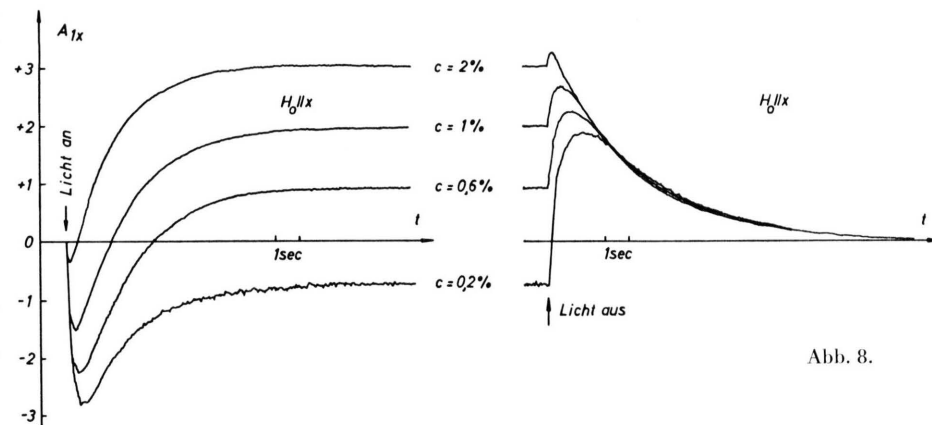


Abb. 8.

Abb. 8. Anwachsen bzw. Abklingen der  $A_{1x}$ -Linie bei An- bzw. Ausschalten des UV-Anregungslichts.  $c=0,2\%$ ,  $0,6\%$ ,  $1\%$ ,  $2\%$ . Mikrowellenleistung:  $10^{-9}$  Watt  $\triangleq$  86 db. Zeitkonstante: 0,01 sec, registriert mit CAT.

	$K^{\text{an}}(A_1)$	$K^{\text{aus}}(A_1)$	$K^{\text{an}}(A_2)$	$K^{\text{aus}}(A_2)$
$H_0 \parallel x$	0,60	0,25	0,60	0,25
$H_0 \parallel y$	0,65	0,45	0,60	0,35
$H_0 \parallel z$	0,65	0,20	—	0,23

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten in  $\text{sec}^{-1}$ , mit denen sich nach dem Anschalten und nach dem Überschlager der stationäre Wert der ESR-Intensität einstellt ( $K^{\text{an}}$ ) und mit denen die Intensität nach Ausschalten (und Umschlag bei  $H_0 \parallel x$  und  $z$ ) auf Null abfällt ( $K^{\text{aus}}$ ).

Wie der beschriebene  $A_{1x}$ -Übergang verhalten sich auch die Übergänge  $A_{1z}$  und  $A_{1y}$  (Abb. 7 c). Im Prinzip ebenso verhalten sich auch die Übergänge  $A_{2z}$  und  $A_{2x}$  (Abb. 7 b), natürlich mit dem Unterschied, daß jeweils Absorption durch Emission zu ersetzen ist und umgekehrt. Nach dem Ausschalten erfolgt also der Umschlag von Absorption in Emission. Die entsprechend definierten Konstanten  $K$  sind in Tab. 2 eingetragen. Die Intensität der Über- und Umschläge beim An- und Ausschalten sind bei  $A_2$ -Linien schwächer als bei  $A_1$ -Linien, wie ein Vergleich der Abb. 7 a mit 7 b zeigt.

Einzige Ausnahme ist die  $A_{2y}$ -Linie. Sie zeigt weder Überschlager beim Anschalten noch Umschlag beim Ausschalten, sondern zerfällt monoton exponentiell (Tab. 2).

Die unterbrochenen Pfeile in Abb. 2 markieren den emissiven oder absorptiven Charakter der Übergänge kurz nach Ausschalten des Anregungslichts.

### Konzentrationsabhängigkeit

Bei höheren Konzentrationen traten keine stationären Emissionslinien mehr auf. Instationär sind die  $A_1$ -Linien jedoch nach wie vor emissiv. Das zeigt am Beispiel der  $A_{1x}$ -Linie die Abb. 8. Unmittelbar nach Anschalten des Anregungslichts sind die ESR-Übergänge bei allen  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Konzentrationen emissiv. Sie stellen sich nach Erreichen eines Maximums der Emission exponentiell auf ihren stationären Wert der Absorption (bei  $c > 0,2\%$ ) ein. Nach Ausschalten nimmt zunächst die Absorption zu, ehe die Signale auf Null abfallen.

### 2. Qualitative Diskussion

Unter Vernachlässigung der Spin-Gitter-Relaxation läßt sich über die dynamischen Messungen bei  $c = 0,2\%$  qualitativ folgendes aussagen: Wenn ein ESR-Signal monoton exponentiell abfällt nach Ausschalten des Anregungslichts, dann müssen die Zerfallskonstanten der beiden Zeeman-Niveaus gleich

sein. Ist dies nicht der Fall, zerfällt z. B. das tiefere Zeeman-Niveau schneller in den Grundzustand als das höhere, dann und nur dann kann aus einem ehemaligen Absorptionssignal während des Zerfalls ein Emissionssignal werden. Dieser Vorgang ist in Abb. 9 schematisch dargestellt. Eine entsprechende Überlegung können wir für den Einschaltvorgang machen: Wenn selektive Bevölkung z. B. des Zeeman-Niveaus  $|0\rangle$  in Abb. 9 vorliegt, dann ist unmittelbar nach Einschalten des Lichts die Besetzungsdifferenz zum darunterliegenden Niveau  $|-1\rangle$  groß und das Emissionssignal daher auch groß. Erst durch die Spin-Gitter-Relaxation und durch Mikrowellenübergänge wird auch  $|-1\rangle$  besetzt, und das stationäre Signal wird wieder kleiner.

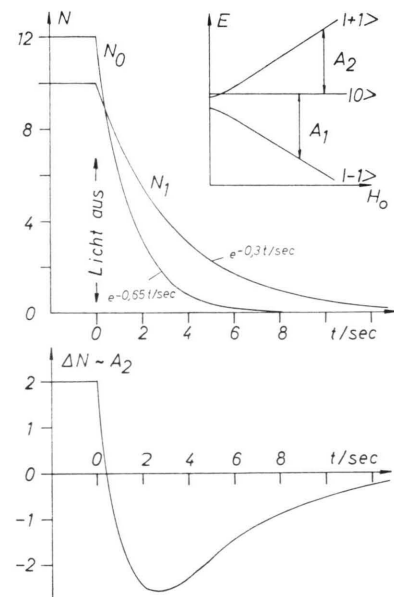


Abb. 9. Aus einer stationären Absorptionslinie wird bei verschiedenen Zerfallskonstanten der Zeeman-Niveaus ( $k_0 > k_{+1}$ ) während des Zerfalls eine Emissionslinie. Das Bild ist schematisch und vernachlässigt die Spin-Gitter-Relaxation.

$N_i$  ( $i = +1, 0, -1$ ): Besetzungszahlen der Zeeman-Niveaus.

Diese Überlegungen liefern qualitativ schon einen großen Teil der gewünschten Informationen:

Das Verhalten der ESR-Signale  $A_{1x}$ ,  $A_{2x}$ ,  $A_{1y}$ ,  $A_{1z}$ ,  $A_{2z}$  (siehe Abb. 7 a, b, c, d) unmittelbar nach Anschalten des Anregungslichts weist eine sofortige Überbevölkung aller Triplett-niveaus auf, in denen die Nullfeldspinfunktion  $\tau_x$  (siehe Abb. 2) enthalten ist. Also gilt für die Bevölkungswahrscheinlichkeiten  $s_x$ ,  $s_y$  und  $s_z$ :

$$s_x > s_y, s_z.$$



Nach *Ausschalten* des Anregungslichts klingt nur der Übergang  $A_{2y}$  monoton ab. Hier gilt also mit Gl. (8):

$$k_y = (k_x + k_z) = K^{\text{aus}}(A_y) = 0,4 \text{ sec}^{-1}. \quad (15)$$

Bei den anderen Übergängen erfolgt nach Ausschalten des Anregungslichts ein rascher Umschlag der Emissionslinien in Absorptionslinien und der Absorptionslinien in Emissionslinien (siehe Abb. 7 a, b, c und Abb. 2). Daraus folgt

$$k_x > k_y, k_z.$$

Die Ursache der stationären ESR-Emissionslinien  $A_1$  ist also die selektive Bevölkung der Triplettzustände über die  $\tau_x$ -Nullfeldspinfunktion. Die selektive Entvölkung über  $\tau_x$  wirkt der Entstehung der stationären Emissionslinien  $A_1$  entgegen. Die Tatsache, daß dennoch und trotz vorhandener Spin-Gitter-Relaxation ESR-Emissionslinien auftreten, beweist, daß die Selektivität der Bevölkung die der Entvölkung stark übertrifft. Das wird durch die Ungleichungen

$$\boxed{\begin{matrix} s_x \gg s_y, s_z \\ k_x > k_y = 0,4 \text{ sec}^{-1} > k_z \end{matrix}} \quad (16)$$

ausgedrückt.

Auch über die Relaxationswahrscheinlichkeit  $w$  kann eine qualitative Aussage gemacht werden:  $w$  ist von der Größenordnung der  $k_i$  oder größer. Wäre dies nicht der Fall, so müßten die Umschläge der  $A_1$ - und der  $A_2$ -Linien in Abb. 7 a und b gleich groß sein. Da die Relaxation jedoch versucht, thermisches Gleichgewicht herzustellen, wird die Absorption immer begünstigt.

Zur quantitativen Berechnung der verschiedenen „Konstanten“  $k_i$ ,  $s_i$  und  $w$  müssen die Bewegungsgleichungen gelöst werden. Es wird sich herausstellen, daß damit die Auswertung der Experimente nur näherungsweise gelöst werden kann, da erstens die Bewegungsgleichungen ohne weitere Annahmen wegen der Spin-Gitter-Relaxation nicht entkoppelt werden können und zweitens die „Konstanten“ nicht konstant sind.

## VI. Analyse der Dynamik

### 1. Bewegungsgleichungen und allgemeine Lösung

Mit den Bezeichnungen von Kap. II und Abb. 3 und mit

$b$  = Übergangswahrscheinlichkeit für ESR-Übergänge,

$N_0, N_1, N_{-1}$  = Besetzungszahlen der drei Zeeman-Niveaus  $|0\rangle, |+1\rangle, |-1\rangle$ ,

$N_0^s, N_1^s, N_{-1}^s$  = stationäre Besetzungszahlen,

$N_S$  = Zahl der  $C_{10}H_8$ -Moleküle

lauten die Bewegungsgleichungen des Systems im Hochfeld für eine beliebige Hauptachsenrichtung und während eines  $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$ -ESR-Übergangs:

$$\begin{aligned} \dot{N}_0 &= -(w_1 + w_2 \alpha_2 + k_0 + s_0 + b) N_0 \\ &\quad + (w_1 \alpha_1 + b - s_0) N_1 \\ &\quad + (w_2 - s_0) N_{-1} + s_0 N_S, \\ \dot{N}_1 &= (w_1 - s_1 + b) N_0 \\ &\quad - (w_1 \alpha_1 + w_3 \alpha_3 + k_1 + s_1 + b) N_1 \\ &\quad + (w_3 - s_1) N_{-1} + s_1 N_S, \\ \dot{N}_{-1} &= (w_2 \alpha_2 - s_{-1}) N_0 + (w_3 \alpha_3 - s_{-1}) N_1 \\ &\quad - (w_3 + w_2 + k_{-1} + s_{-1}) N_{-1} + s_{-1} N_S. \end{aligned} \quad (17)$$

Für die Lösung dieses Systems von gekoppelten Differentialgleichungen bieten sich zwei Vereinfachungen an:

$$1. \quad k_1 = k_{-1}, \quad s_1 = s_{-1}. \quad (18)$$

In Molekül-Hauptachsenorientierung erfolgen Be- und Entvölkung mit gleicher Wahrscheinlichkeit über die Komponenten mit  $m_s = +1$  und  $m_s = -1$  [vgl. (8) und (9)].

$$2. \quad N_{-1}(t) = \alpha_3' N_1(t) \quad \text{mit} \quad 1 < \alpha_3' < \alpha_3. \quad (19)$$

$\alpha_3'$  liegt also zwischen 1 und dem Boltzmann-Faktor  $\alpha_3$ , welcher bei  $H \parallel x$  (4100 Gauss) und  $4,2^\circ \text{K}$  1,3 beträgt. Der Grund für die Vereinfachung (19) ist folgender: Wegen der Symmetrie von  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  [vgl. (6), (8) und (9)] kann zwischen diesen Niveaus nicht optisch gepumpt werden.

Mit (19) kann nun  $N_{-1}$  oder  $N_{-1}$  aus den Gln. (17) eliminiert werden, wenn  $b$  im Experiment ausreichend klein gehalten wird. Es bleiben nur noch zwei gekoppelte lineare Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{N}_0 &= -(w_1 + w_2 \alpha_2 + k_0 + s_0 + b) N_0 \\ &\quad + [w_1 \alpha_1 + w_2 \alpha_3 - (1 + \alpha_3) s_0 + b] N_1 + s_0 N_S, \\ \dot{N}_1 &= (w_1 - s_1 + b) N_0 \\ &\quad - [w_1 \alpha_1 + k_1 + (1 + \alpha_3) s_1 + b] N_1 + s_1 N_S, \\ \dot{N}_{-1} &= \alpha_3' \dot{N}_1. \end{aligned} \quad (20)$$

Diese Gleichungen enthalten  $w_3$  nicht mehr.

Die allgemeine Lösung dieser Bewegungsgleichungen lautet

$$\begin{aligned} N_0(t) &= C_1 e^{r_1 t} + C_2 e^{r_2 t} + C_3, \\ N_1(t) &= D_1 e^{r_1 t} + D_2 e^{r_2 t} + D_3, \\ N_{-1}(t) &= \alpha_3' N_1. \end{aligned} \quad (21)$$

Sind die  $w_i$ ,  $s_i$ ,  $k_i$ ,  $b$  konstant, dann sind die Verhältnisse  $C_1/D_1$ ,  $C_2/D_2$  für alle Zeiten  $t$  festgelegt.  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $D_3$  ergeben sich aus den Anfangsbedingungen.

Die Exponenten  $r_1$  und  $r_2$  ergeben sich durch Lösung der Charakteristischen Gleichung<sup>21</sup>

$$r^2 + r[w_1(1 + \alpha_1) + w_2\alpha_2 + k_0 + k_1 + s_0 + 2s_1 + 2b] + k_0(w_1\alpha_1 + 2s_1 + b) + k_1(w_1 + w_2\alpha_2 + s_0 + b) + k_0k_1 + 3s_0(b + w_1) + 3s_1(b + 2w_1\alpha_1) = 0. \quad (22)$$

Zur Lösung machen wir noch folgende vereinfachende Annahmen:

$$w_1 = w_2 = w, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 1, 1 \quad [\text{vgl. (7)}]. \quad (23)$$

Ferner machen wir eine speziell dem vorliegenden System angepaßte Vereinfachung (vgl. Kap. V.2):

$$w > b, k_i, s_i. \quad (24)$$

Damit werden:

$$r_1 = -\frac{1}{3}(k_0 + 2k_1) - (s_0 + 2s_1), \quad r_2 = -(3,2w + 2b) - \frac{1}{3}(2k_0 + k_1). \quad (25)$$

Der Einfluß der Spin-Gitter-Relaxation drückt sich in der Lösung  $r_2$  aus. Wir definieren in Analogie zum  $S=1/2$ -System die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ :

$$T_1 = [w_1(1 + \alpha_1) + w_2\alpha_2]^{-1}. \quad (26)$$

Mit (23) wird bei 4,2 °K

$$T_1 = (3,2w)^{-1}. \quad (27)$$

Nach dieser allgemeinen Behandlung der Gleichungen müssen noch zwei spezielle Fälle untersucht werden: der stationäre Zustand und eine Bedingung dafür, daß nach Abschalten des Lichts eine Absorptionslinie in eine Emissionslinie umschlagen kann.

## 2. Stationärer Zustand

Der stationäre Zustand wird definiert durch

$$\dot{N}_1 = \dot{N}_0 = \dot{N}_{-1} = 0. \quad (28)$$

Mit den Voraussetzungen

$$\text{A: } s_0 \gg s_1 \quad \text{und} \quad k_{-1} > w_2(\alpha_2 - 1) \quad \text{oder} \quad (29 \text{ a})$$

$$\text{B: } s_1 \gg s_0 \quad \text{und} \quad k_0 > w_1(\alpha_1 - 1) + w_2(\alpha_3 - \alpha_2) \quad (29 \text{ b})$$

erhält man aus (20) mit (28) die stationären Bevölkerungszahlen  $N_i^s$ . Man findet, daß im Falle

A: Inversion zwischen  $| -1 \rangle$  und  $| 0 \rangle$

und im Falle

B: Inversion zwischen  $| 0 \rangle$  und  $| +1 \rangle$

vorliegt.

Für die ESR bedeutet dies, daß jeweils eine Emissions- und eine Absorptions-Linie vorliegt.

Für die Verhältnisse der Besetzungsdifferenzen erhält man

im Falle A:

$$\frac{N_{-1}^s - N_0^s}{N_0^s - N_1^s} = \frac{w_2(\alpha_2 - 1) - k_{-1}/\alpha_3}{w_1(\alpha_1 - 1) + k_{+1}} = \frac{1}{a} \cdot \frac{A_1^s}{A_2^s}, \quad (30 \text{ a})$$

im Falle B:

$$\frac{N_0^s - N_1^s}{N_{-1}^s - N_0^s} = \frac{w_1(\alpha_1 - 1) + w_2(\alpha_3 - \alpha_2) - k_0}{w_1(1 - \alpha_1/\alpha_3) + w_2(\alpha_2 - 1) + k_0} = \frac{1}{a'} \cdot \frac{A_1^s}{A_2^s}. \quad (30 \text{ b})$$

Die  $A_1^s/A_2^s$  sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse (Tab. 1) und  $a$  ist ein Korrekturfaktor, welcher die verschiedene Form der beiden Linien und die verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit (l. c.<sup>9</sup>) von  $A_1$  und  $A_2$  berücksichtigt.

## 3. Bedingung für eine ESR-Emission nach Abschalten des Anregungslichts

Für den ESR-Übergang  $| 0 \rangle \rightarrow | +1 \rangle$  erhält man aus der allgemeinen Lösung der Bewegungsgleichungen (21):

$$A(t) \sim N_0 - N_1 = (C_1 - D_1) e^{-r_1 t} + (C_2 - D_2) e^{-r_2 t}. \quad (31)$$

Nach Ausschalten des Anregungslichts klingt die Funktion  $e^{-r_2 t}$  rasch ab, da  $3,2w \gg k_i$ . Der langsamere abfallende Exponentialanteil  $e^{-r_1 t}$  bestimmt dann das verbleibende ESR-Signal. Es ist emissiv, wenn  $N_0 - N_1 < 0$ , also wenn  $C_1 < D_1$ . Die Ausrechnung<sup>21</sup> liefert:

$$\frac{D_1}{C_1} = \frac{w + \frac{1}{3}(k_0 - k_1) + \frac{1}{2}b}{w\alpha_1 + \frac{1}{2}b}. \quad (32)$$

Daraus folgt die Bedingung für eine Emission nach Abschalten des Anregungslichts und nach Abfall von  $e^{-r_2 t}$ :

$$3w(\alpha_1 - 1) < k_0 - k_1. \quad (33)$$

Diese Bedingung enthält die Mikrowellenübergangswahrscheinlichkeit  $b$  nicht mehr.  $D_1/C_1$  ist direkt das Verhältnis der Besetzungszahlen  $N_1/N_0$  nach Abklingen der Funktion  $e^{-r_2 t}$ .

<sup>21</sup> BRONSTEIN-SEMENDJAJAJEW, Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch, Frankfurt 1964, S. 391 ff.

Aus Gl. (32) erhält man:

$$\text{a) } w \gg k_i, b: N_1/N_0 = 1/\alpha_1 = \text{Boltzmann-Verteilung,} \quad (34)$$

$$\text{b) } w > k_i, b: N_1/N_0 = 1/\alpha_1 + (k_0 - k_1)/3 w_1 \alpha_1. \quad (35)$$

Im Gegensatz zum Fall a) bleibt bei b) das Verhältnis der Besetzungszahlen nicht konstant, wenn entweder  $\Delta k = k_0 - k_1$  oder  $w_1$  nicht konstant sind.

#### 4. Auswertung der Experimente

a) Zerfallskonstanten  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  und Relaxationswahrscheinlichkeiten  $w$  bei der  $C_{10}H_8$ -Konzentration  $c = 0,2\%$

Eine Schwierigkeit bei der Auswertung, insbesondere der dynamischen Experimente, ist, daß die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten  $w$  zeitabhängig sind (siehe Kap. VI.4.c). Damit werden die präexponentiellen Faktoren  $C$  und  $D$  in (21) zeitabhängig. Das macht sich bei den Besetzungsdifferenzen besonders stark bemerkbar.

Wir benutzen daher zur Auswertung:

1. Die Intensitätsverhältnisse (Tab. 1) zusammen mit den Gln. (30 a) und (30 b) und den experimentell ermittelten Werten für die Faktoren  $a$  (siehe Kap. VI.4.c),

2. die Tatsache, daß die  $A_{2x}$ - und  $A_{2z}$ -Linien nach Ausschalten des Anregungslichts von Absorption in Emission umschlagen zusammen mit den Ungleichungen (33) und

3. die Gl. (10) und den Wert für  $k_y$  (16).

Damit erhalten wir die Werte der Zerfallskonstanten  $k_i$ <sup>18</sup>:

$$\begin{aligned} k_x &= (0,65 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}, \\ k_y &= (0,40 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}, \\ k_z &= (0,15 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad (36)$$

und der Relaxationswahrscheinlichkeiten  $w_i^s$  während stationärer optischer Anregung bei  $c = 0,2\%$ :

$$\begin{aligned} w_x^s &= (1,4 \pm 0,2) \text{ sec}^{-1}, \\ w_y^s &= (0,8 \pm 0,2) \text{ sec}^{-1}, \\ w_z^s &= (0,7 \pm 0,2) \text{ sec}^{-1}. \end{aligned} \quad (37)$$

Aus (36) erhält man mit (8) die Abklingkonstanten der Zeeman-Komponenten:

$$\begin{aligned} H_0 \parallel x: \quad k_0 &= k_x = (0,65 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}, \\ k_1 &= k_{-1} = (0,28 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}; \\ H_0 \parallel y: \quad k_0 &= k_y = (0,40 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}, \\ k_1 &= k_{-1} = (0,40 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}; \\ H_0 \parallel z: \quad k_0 &= k_z = (0,15 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}, \\ k_1 &= k_{-1} = (0,53 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1}. \end{aligned} \quad (38)$$

Aus (37) erhält man ferner mit (27) die stationären Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  für  $c = 0,2\%$

$$\begin{aligned} T_1^x &= (0,22 \pm 0,05) \text{ sec}, \\ T_1^y &= (0,40 \pm 0,10) \text{ sec}, \\ T_1^z &= (0,45 \pm 0,10) \text{ sec}. \end{aligned} \quad (39)$$

Die Abschätzung der Fehlergrenzen in (36) und (37) erfolgte unter Berücksichtigung der Vernachlässigungen in der Rechnung (z. B., daß  $w$  eine Funktion der Konzentration der *angeregten* Moleküle ist (s. u.) also  $w^s > w$ ), der Ungleichungen (33) und der experimentellen Genauigkeit.

b) Bevölkerungswahrscheinlichkeit  $s_i$

Um eine Abschätzung der relativen Bevölkerungswahrscheinlichkeiten durchzuführen, benutzen wir die Tatsache, daß die  $A_{1x}$ -Linie stationär emissiv ist und somit gilt:

$$H_0 \parallel x: \quad N_{-1}^s - N_0^s < 0. \quad (40)$$

Daraus erhalten wir mit den Werten für  $w_i$ ,  $k_i$  und den Gln. (28) und (20):

$$s_x / (s_y + s_z) \geq 5. \quad (41)$$

Somit erfolgt mindestens 85% der Bevölkerung über  $\tau_x$ . Eine obere Grenze können wir nicht angeben.

c) Konzentrationsabhängigkeit

Wie schon mehrfach erwähnt, sind die Relaxationswahrscheinlichkeiten  $w_i$  nicht konstant: 1. Die  $w_i$  sind eine Funktion der Zahl der *angeregten* Moleküle und somit während der An- und Ausschaltvorgänge eine Funktion der Zeit  $t$ . — 2. Die  $w_i$  sind stark von der  $C_{10}H_8$ -Konzentration  $c$  abhängig, was bei hohen  $c$  dazu führt, daß keine stationären Emissionen mehr auftreten (vgl. Abb. 4 und 5).

$w(t)$ : Der Unterschied in den Exponentialfaktoren  $K$  bei An- und Ausschalten des Anregungslichts (Tab. 2) läßt sich nicht durch eine hohe Bevölkerungswahrscheinlichkeit erklären<sup>18</sup>. Vielmehr ist die Ursache eine zeitliche Änderung der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit:  $w$  nimmt nach An-

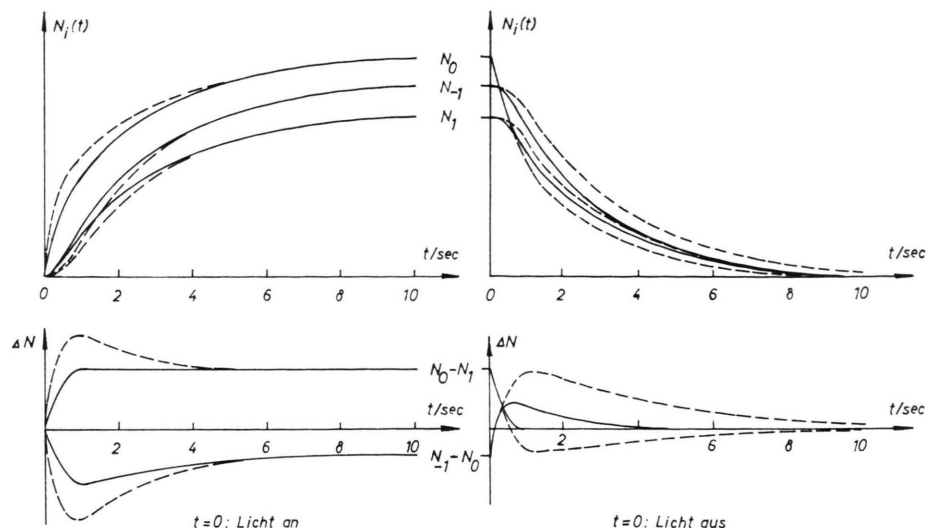


Abb. 10. Besetzung und Besetzungsdifferenzen der Triplett-niveaus für die Orientierung  $H_0 \parallel x$  berechnet mit den Werten:  $s_0$  beliebig,  $s_1 = s_{-1} = 0$ ,  $k_0 = 0,6 \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_1 = k_{-1} = 0,3 \text{ sec}^{-1}$ . Ausgezogene Linien:  $w^s = 1 \text{ sec}^{-1} = \text{konstant}$ . Die unterbrochenen Kurven geben qualitativ den Verlauf, wenn  $w$  mit steigender Zahl der angeregten Triplettzustände zunimmt.

schalten des Anregungslichts zu und nach Ausschalten wieder ab. Eine quantitative Abschätzung mit Hilfe der Gl. (35)<sup>18</sup> liefert folgendes Ergebnis: Nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslichts nimmt die Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit  $w$  schneller zu bzw. ab als die Funktionen

$$1 - \exp(-0,2 t/\text{sec}) \quad \text{bzw.} \quad \exp(-0,2 t/\text{sec}).$$

In Abb. 10 ist der berechnete zeitliche Verlauf der Besetzungszahlen der drei Triplett-niveaus nach An- und Ausschalten des Anregungslichts dargestellt. Dabei wurde der Fall  $H_0 \parallel x$  gewählt und für die ausgezogenen Kurven die Werte (37) und (38) benutzt. Jeweils darunter sind die Besetzungsdifferenzen  $\Delta N(t)$  aufgetragen, die proportional zur Intensität der ESR-Signale sind. Die unterbrochenen Linien geben qualitativ den Verlauf an, wenn man berücksichtigt, daß  $w$  mit steigender Triplettkonzentration zunimmt. Diese Kurven stimmen gut mit dem experimentell gefundenen ESR-Signalverlauf bei  $H_0 \parallel x$  überein.

Die Zeitabhängigkeit von  $w$  ist die Ursache dafür, daß es im vorliegenden System  $\text{C}_{10}\text{D}_8$ :  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  nicht möglich war, die Ergebnisse der dynamischen Messungen durch bloße Bestimmung der Exponenten auszuwerten.

$w(c)$ : Das stationäre Intensitätsverhältnis  $A_1^s/A_2^s$  wurde in den Gln. (30 a) und (30 b) berechnet und lautet für  $H_0 \parallel x$  mit  $w_1 = w_2 = w^s$ :

$$\frac{A_1^s}{A_1^s} = a_x \frac{N_{-1}^s - N_0^s}{N_0^s - N_1^s} = a_x \frac{0,11 w^s - k_1/\alpha_3}{0,11 w^s + k_1}. \quad (42)$$

$a_x$  ist eine spezifische Konstante für  $H_0 \parallel x$ , die von der Linienform und den Übergangswahrscheinlichkeiten abhängt. Für  $w \gg k$  wird  $A_1^s/A_2^s = a$ . Dieser Fall ist bei hohen Konzentrationen  $c$  realisiert, also kann  $a$  aus dem experimentellen Grenzwert für  $A_1^s/A_2^s$  bestimmt werden (Abb. 5): Man erhält

$$a_x = 1,7, \quad a_y = 0,6, \quad a_z = 0,9.$$

$A_1^s/A_2^s$  wurde nach (42) für  $H_0 \parallel x$  berechnet und in Abb. 5 eingetragen. Dabei wurde eine Abhängigkeit der stationären Relaxationswahrscheinlichkeit vom Quadrat der  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Konzentration  $w^s \sim c^2$  angenommen. Die erreichte gute Übereinstimmung bestätigt die bei der Rechnung verwendeten Annahmen:

$$w^s \sim c^2, \quad T_1 \sim c^{-2}. \quad (43)$$

#### d) Sättigung

Bei dem von uns gewählten Meßverfahren (100 kHz-Modulation) sind die Voraussetzungen (langsamer adiabatischer Resonanzdurchgang) für eine einfache Behandlung der Sättigungskurven (Abb. 6) nicht gegeben. Es lassen sich allerdings einige wichtige qualitative Aussagen machen. Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Produkts  $T_1 T_2$  erfolgt durch Vergleich der Mikrowellenleistung, die nötig ist, um den Sättigungsfaktor  $f = 1/2$  zu erreichen. Diese Stellen wurden in Abb. 6 durch einen senkrechten Strich markiert. Für inhomogen

verbreiterte Linien gilt <sup>22</sup>:

$$1/T_1 T_2 = \text{const} \cdot H_1^2 \quad (f = 1/2). \quad (44)$$

Mit der Definition des Dezibel (db) :

$$d(\text{db}) = 10 \log (H_1/H_1')^2$$

ergeben sich die in Tab. 3 zusammengestellten Werte. In der letzten Spalte wurde eine Abhängigkeit für  $1/T_1 T_2$  vom Quadrat der  $C_{10}H_8$ -Konzentration angenommen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den

$c$ [%]	$d(f = 1/2)$	$1/T_1 T_2 (\text{exp.})$	$1/T_1 T_2 = \text{const} \cdot c^2$
0,2	72 db	$t$	$t$
0,6	64 db	$6 t$	$9 t$
1	61 db	$13 t$	$25 t$
2	52 db	$100 t$	$100 t$
10	38 db	$1250 t$	$2500 t$
100	—	$300\,000 t^{23}$	$250\,000 t$

Tab. 3.

Werten aus den Sättigungskurven gut überein. Mit  $1/T_1 \sim c^2$  aus den Intensitätsverhältnissen (43) vermuten wir, daß die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  unabhängig von der Konzentration  $c$  ist. Diese Aussage muß jedoch durch weitere Experimente bestätigt werden.

## VII. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigten, daß bei ISC-Prozessen Auswahlregeln gelten. Was sind die physikalischen Ursachen dafür? Zu dieser Frage existieren mehrere ähnliche Theorien <sup>8, 12, 24</sup>, die sich mit der Spin-Bahn-Kopplung befassen. Theorien, welche magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigen <sup>25, 26</sup>, finden hier keine Anwendung, da sie nur Übergänge in die Niveaus  $|+1\rangle$  und  $|-1\rangle$  zulassen, was im Widerspruch zum Experiment steht. Wir werden im folgenden nach einigen allgemeinen Bemerkungen speziell die Theorie von van der Waals und de Groot mit dem Experiment vergleichen.

### 1. Zur Theorie des ISC

Die *Bevölkerung* des phosphoreszierenden Triplet-Zustands erfolgt vom tiefsten angeregten  $^1B_{3u}$ -Zustand ( $S_1^*$ ) über den ISC-Prozeß zu einem ange-

regten Triplet-Zustand  $T_i^*$ . Von  $T_i^*$  wird der  $^3B_{2u}$ -Zustand ( $T_1$ ) strahlungslos dergestalt bevölkert, daß der Spin seine Orientierung beibehält. Denn die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist viel länger als die Triplet-Triplett-Innere-Konversion. Die Aufhebung des Übergangsverbots für den  $^1B_{3u} \rightarrow T_i^*$ -Übergang ist so effektiv, daß dieser mit den Fluoreszenzübergängen konkurrieren kann.

Die *Entvölkerung* des  $^3B_{2u}$ -Zustands zum  $A_g$ -Grundzustand erfolgt teilweise strahlend (Phosphoreszenz) und teilweise strahlungslos. Diese Übergänge sind stark verboten: Die Lebensdauer des  $^3B_{2u}$ -Zustandes ist etwa  $10^7$ -mal größer als die des niedersten  $^1B_{3u}$ -Zustandes.

Dieser starke Unterschied zwischen  $S_1^* \rightarrow T_i^*$ - und  $T_1 \rightarrow S_0$ -strahlungslosen Übergängen wird durch Energierelaxation über Molekülschwingungen erklärt <sup>27</sup>. Diese Übergänge besitzen keinen Übergangsoperator ähnlich dem Dipoloperator  $e \mathbf{r}$  der Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Die Anregungsenergie „tunnelt“ von einem Singulett- zu einem Triplettanregungszustand auf Grund der Überlappung der Gesamtwellenfunktionen. Die Überlappung ist wesentlich größer zwischen  $S_1^*$  und  $T_i^*$  (nur kleiner Energieunterschied) als zwischen  $T_1$  und  $S_0$ , da die Überlappung der Gesamtwellenfunktionen nur groß ist, wenn auch die Überlappung der Schwingungsfunktionen groß ist. Der Franck-Condon-Faktor <sup>27</sup> ist für kleine Energiedifferenzen (kleine Schwingungsquantenzahlen  $n = 0, 1, 2$ ) sehr viel größer als für große ( $n > 5$ ) und spielt deshalb bei Intersystem-Crossing-Übergängen die entscheidende Rolle.

Zu den Hauptgründen der Aufhebung des Übergangsverbots zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität zählt die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Sie verursacht eine Mischung der Triplet- und der Singulett-Spinfunktionen und macht damit die Übergänge erlaubt. Die Wellenfunktion  $\psi_T$  eines beliebigen Triplettzustandes  $T$  des Moleküls ist dann:

$$\psi_T = \psi_T^0 + \sum \frac{\langle \psi_S^n | H_{LS} | \psi_T \rangle}{E_T - E_S^n} \psi_S^n. \quad (45)$$

Dabei ist  $\psi_T^0$  die Triplettfunktion in nullter Ordnung und  $\psi_S^n$  alle Singulettfunktionen ( $n = 1, 2, \dots$ ) der Zustände der Energie  $E_S$ .  $H_{LS}$  ist der Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

<sup>22</sup> A. M. PORTIS, Phys. Rev. **91**, 1071 [1953].

<sup>23</sup> D. HAARER u. H. C. WOLF, erscheint demnächst in Phys. stat. Sol.

<sup>24</sup> H. F. HAMEKA, The Triplet State <sup>8</sup>, S. 1.

<sup>25</sup> H. F. HAMEKA, J. Chem. Phys. **37**, 328 [1962].

<sup>26</sup> M. SHARNOFF, The Triplet State <sup>8</sup>, S. 165.

<sup>27</sup> W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **47**, 2411 [1967].



Unter Vernachlässigung der Molekülschwingungen (d. h., es sind nur totalsymmetrische Schwingungen zugelassen) sind nach Ref. <sup>8</sup> Matricelemente in (45) nur dann ungleich Null, wenn

$$\Gamma_S = \Gamma_T \times \Gamma_\tau \quad \text{gilt.} \quad (46)$$

$\Gamma$  sind die irreduziblen Darstellungen des Singulettzustands (S), der mit dem Übergang verknüpft ist, und des Triplettzustands, der sich aus Ortsanteil T und Spinanteil  $\tau$  zusammensetzt. (46) bedeutet, daß bei Intersystem-Crossing-Übergängen die Gesamtsymmetrie erhalten bleibt.

## 2. Vergleich mit dem Experiment und Erweiterung der Theorie

### Bevölkerung

Auf unser System angewendet, lautet (46):

$$\Gamma_\tau = \Gamma_S \times \Gamma_T = {}^1B_{3u} \times \Gamma_T. \quad (47)$$

Das Produkt der Darstellungen der beiden Ortsfunktionen muß also die Darstellung einer der drei Spinfunktionen [vgl. (5)] enthalten. Für  $\Gamma_T$  stehen zur Auswahl:  ${}^3B_{2u}$ ,  ${}^3B_{1g}$  oder  ${}^3B_{3u}$  <sup>28</sup> (Abb. 1). Von den neun Kombinationsmöglichkeiten erfüllt nur eine die Gl. (47):

$$B_{1g} = {}^1B_{3u} \times {}^3B_{2u}. \quad (48)$$

Danach wäre ein „erlaubter“ ISC-Übergang in die  $\tau_z$ -Komponente möglich. Dem widerspricht jedoch das Experiment eindeutig, da die  $\tau_x$ -Komponente bevorzugt bevölkert wird. Der Grund liegt sicherlich im großen Energieabstand

$$E({}^1B_{3u}) - E({}^3B_{2u}) = 10\,330 \text{ cm}^{-1}$$

(Abb. 1) <sup>29</sup>, der einen sehr kleinen Franck-Condon-Faktor zur Folge hat. Die Bevölkerung erfolgt also hier *nicht* wie z. B. bei Chinoxalin <sup>8, 30</sup> nach den Auswahlregeln (47).

Die Gln. (47) lassen sich jedoch erweitern, indem man die nichttotalsymmetrischen Schwingungen des Moleküls mitberücksichtigt. Intersystem-Crossing erfolgt dann, wenn

$$\Gamma_S = \Gamma_T \times \Gamma_\tau \times \Gamma_{\chi n} \quad (49)$$

erfüllt ist.  $\Gamma_{\chi n}$  ist die irreduzible Darstellung der Molekülschwingung, die beim Singulett-Triplett-Übergang angeregt wird.

Wegen des großen Franck-Condon-Faktors betrachten wir den Übergang zum energetisch nächsttieferen Triplettzustand  ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^3B_{3u}$  <sup>28, 29</sup> (siehe Abb. 1). Da die Bevölkerung selektiv über die  $\tau_x$ -Nullfeldkomponente  $B_{3g}$  erfolgt, erhält man mit (49) die Symmetrie der Molekülschwingung, die bei dem Übergang angeregt wird:

$$\Gamma(\chi_n) = B_{3g}.$$

Um den Energiesatz zu erfüllen, muß gelten:

$$E({}^1B_{3u}) - E({}^3B_{3u}) = \hbar \omega,$$

$\hbar \omega$ : Energie eines Molekülschwingungsquants ( $n=1$ ).

Der Energieabstand der betrachteten Zustände beträgt  $(730 \pm 70) \text{ cm}^{-1}$  <sup>29</sup>. Die Bestimmung der Energien der  $C_{10}H_8$ - bzw.  $C_{10}D_8$ -Schwingungen liefert für die  $B_{3g}$ -Schwingungsquants die Energien 778 bzw. 663  $\text{cm}^{-1}$  <sup>31</sup>. Die Energiewerte stimmen qualitativ sehr gut überein, wenn man berücksichtigt, daß die Bindungsverhältnisse in den angeregten Triplettzuständen verändert sind. Demnach ist folgende Möglichkeit der Beschreibung für den Mechanismus der Bevölkerung des Triplettzustandes im vorliegenden System sehr wahrscheinlich:

Die Anregung verläßt das Singulettssystem über das energetisch tiefste angeregte Niveau. Sie tritt in den nächst niederen Triplettzustand unter Abgabe eines Molekülschwingungsquants der Symmetrie  $B_{3g}$  ein, dabei wird der Spindrehimpuls in der  $yz$ -Molekülebene polarisiert. Die folgende Triplett-Triplett-Innere Umwandlung erfolgt unter Erhaltung der Spinpolarisation.

### Entvölkerung

Strahlende Übergänge über totalsymmetrische Schwingungen vom 1. Triplettanregungszustand zum Singulettgrundzustand erfolgen nur über die Nullfeld-Spinfunktionen  $\tau_x$  und  $\tau_z$  <sup>8, 12, 32</sup>. Phosphoreszenz über die  $\tau_y$ -Komponente wäre möglich, wenn dabei Molekülschwingungen angeregt würden, die sich wie  $B_{ig}$  ( $i=1, 2, 3$ ) transformieren. Die Phosphoreszenz erfolgt jedoch überwiegend über totalsymmetrische Schwingungen <sup>15</sup>. Mit der von mehreren Autoren beschriebenen Methode des optischen

<sup>28</sup> R. PARISER, J. Chem. Phys. **24**, 258 [1956].

<sup>29</sup> D. M. HANSON u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **43**, 4174 [1965].

<sup>30</sup> J. SCHMIDT, I. A. M. HESSELMANN, M. S. DE GROOT u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Letters **1**, 434 [1967] u. Mol. Phys. **15**, 17 [1968].

<sup>31</sup> H. LUTHER u. H.-J. DREWITZ, Z. Elektrochem. **547** [1962].

<sup>32</sup> C. K. JEN, L. C. AAMODT u. A. H. PISKIS, The Triplet State <sup>8</sup>, S. 143.

Nachweises der ESR<sup>30, 33, 34</sup> wurde im vorliegenden System gezeigt, daß die  $\tau_x$ -Komponente strahlt<sup>18</sup>. Dieser Befund stimmt mit dem experimentellen Ergebnis  $k_x > k_y > k_z$  überein, kann dieses aber nicht quantitativ erklären, denn der strahlungslose Anteil der Desaktivierung beträgt etwa 90%<sup>5, 27</sup>. Daraus folgt, daß auch für die strahlungslosen Übergänge, die über hohe Schwingungsanregungen des elektronischen Grundzustandes  $^1A_g$  erfolgen, Auswahlregeln existieren:

$$k_x^{ISC} > k_y^{ISC} > k_z^{ISC} \neq 0.$$

Diese Auswahlregeln wurden bislang nicht theoretisch behandelt.

Für ein beliebiges System läßt sich der genaue Weg der Be- und Entvölkerung des phosphoreszierenden Triplettzustandes nur vorhersagen, wenn

<sup>33</sup> M. SHARNOFF, J. Chem. Phys. **46**, 3263 [1967].

neben der Symmetrie der Elektronenzustände die energetische Lage aller Anregungsniveaus und die Quanten der Molekülschwingungen bekannt sind.

Um die vorliegenden Probleme zu klären, haben wir inzwischen begonnen, weitere Systeme zu untersuchen. Es zeigte sich, daß alle Systeme mit hinreichend „langer“ Spin-Gitter-Relaxationszeit Spin-Polarisationseffekte aufwiesen. Das überraschendste Ergebnis war dabei, daß auch bei *Triplet-Excitonen* in reinen Naphthalinkristallen bei etwa 300 °K ein  $\Delta m = 1$ -Übergang bei spezieller Orientierung emissiv, und einer absorptiv ist<sup>23</sup>.

Herrn Professor Dr. H. C. WOLF danken wir aufrichtig für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten im 3. Physikalischen Institut und für die stetige Förderung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Sachmitteln unterstützt.

<sup>34</sup> A. L. KWIRAM, Chem. Phys. Letters **1**, 272 [1967].

## Heat and Diffusion Fluxes in a Multicomponent Ionized Gas in a Magnetic Field

### I. General Expressions

R. S. DEVOTO \*

Institut für Plasmaphysik, 8046 Garching bei München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 967—976 [1969]; received 27 February 1969)

Ordinary and thermal diffusion as well as heat flux in a dilute, ionized, multicomponent monoatomic gas in a magnetic field are considered with the Chapman-Enskog-Burnett method. It is shown how, with certain modifications, the usual expressions for the properties of an un-ionized monatomic gas may be applied to this case. The expression for the diffusion flux is compared with the momentum equation suggested by Schlüter.

The importance of transport properties in determining the behaviour of an ionized gas has stimulated many theoretical studies of these properties, most often with the Chapman-Enskog-Burnett method<sup>1</sup>. Some expressions for the properties in electric and magnetic fields were given in the first edition of the book by CHAPMAN and COWLING<sup>1</sup>, and further work was done by COWLING in 1945<sup>2</sup>, but the first accurate expressions for the electron properties of

a fully-ionized gas in a magnetic field were given by LANDSHOFF in 1949<sup>3</sup>. A number of subsequent studies have confirmed his results<sup>4-8</sup> and extended them to the ion viscosity<sup>5-8</sup>, and to the a. c. electrical conductivity<sup>9</sup>, and have included the first subdominant (non-logarithmic) term in the expressions<sup>10, 11</sup>. A collection of numerical factors as well as a rule for extending the results for the electron properties in a steady magnetic field to the case of

\* National Science Foundation (USA) Postdoctoral Fellow, 1967—1968. Now at Department of Aeronautics and Astronautics, Stanford University, Stanford, California, USA.

<sup>1</sup> S. CHAPMAN and T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press, London 1958, pp. 322—338.

<sup>2</sup> T. G. COWLING, Proc. Roy. Soc. London A **183**, 453 [1945].

<sup>3</sup> R. LANDSHOFF, Phys. Rev. **76** [1949]; **82**, 442 [1951].

<sup>4</sup> L. SPITZER, JR. and R. HÄRM, Phys. Rev. **89**, 977 [1953].

<sup>5</sup> W. MARSHALL, AERE T.R 2419 Atomic Energy Research Establishment, Harwell (England) 1957. — Corrected in: R. W. VAUGHN-WILLIAMS and F. A. HAAS, Phys. Rev. Letters **6**, 165 [1961].

<sup>6</sup> S. I. BRAGINSKII, Soviet Phys.-JETP **6**, 358 [1958].

<sup>7</sup> S. KANEKO, J. Phys. Soc. Japan **17**, 390 [1962].

<sup>8</sup> B. B. ROBINSON and I. B. BERNSTEIN, Ann. Phys. New York **18**, 110 [1962].

<sup>9</sup> C. S. SHEN and R. L. W. CHEN, Plasma Phys. **6**, 389 [1964].

<sup>10</sup> Y. ITIKAWA, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1499 [1963]. (Corrected in Ref. <sup>11</sup>).

<sup>11</sup> R. H. WILLIAMS and H. DEWITT, to be published, 1968.