

Optische Elektronenspin-Polarisation (OEP) in Triplett-Zuständen organischer Moleküle

H. SIXL und M. SCHWOERER

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 1383—1394 [1970]; eingegangen am 18. Juli 1970)

Stimulated microwave emission is observed in the ESR spectrum of 2-methyl-naphthalene and anthracene molecules in their triplet states at 4,2 °K. This is the consequence of a strong deviation from thermal equilibrium distribution within the three magnetic sublevels, a phenomenon called optical electron spin polarization (OEP). The OEP is due to spin selection rules either during the population or during the depopulation processes of the triplet states. In most cases both processes occur predominantly radiationless and are termed intersystem-crossing (ISC).

In the present paper we report in detail about the kinetics of population, depopulation and spin-lattice relaxation of the phosphorescent triplet states of 2-methyl-naphthalene and anthracene. In addition the kinetical constants, the fine structure constants and the orientation in the host crystal of eleven different metastable triplet state molecules are presented in a table.

As opposed to former investigations (quinoxaline, naphthalene, pyrazine) spin polarization in 2-methyl-naphthalene and anthracene is due to the selectivity of the depopulation mechanism. This is demonstrated by the time dependence of the ESR-signals after switching on and off excitation light. The evaluation of the experiments yields a common rule concerning the intrinsic zero-field decay rate constants of naphthalene, 2-methyl-naphthalene and anthracene:

$$k_x : k_y : k_z \approx 2 : 1 : 0,2$$

The selectivity of the population decreases in the sequence naphthalene, 2-methyl-naphthalene, anthracene.

Über die Existenz von Emissionslinien im ESR-Spektrum von isolierten Naphthalinmolekülen, die optisch in ihren phosphoreszierenden Triplettzustand angeregt wurden, berichteten das erste Mal 1966 SCHWOERER und WOLF¹: Bei 4,2 °K ist einer der beiden ESR-Übergänge mit $\Delta m_s = 1$ emissiv und der andere absorptiv. Das bedeutet, daß je nach Orientierung des Magnetfeldes bezüglich der Molekülachsen entweder das mittlere oder die beiden äußeren Zeemanniveaus überbevölkert sind. Diese Abweichung vom thermischen Gleichgewicht, die Optische Elektronenspin Polarisation (OEP), wird von der selektiven Bevölkerung der drei Triplettkomponenten und einer hinreichend langen Spin-Gitter Relaxationszeit verursacht.

Die Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der ESR-Signale nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslichts^{2,3} lieferten zusammen mit den stationären Intensitätsverhältnissen die relativen Bevölkerungswahrscheinlichkeiten, die Zerfallszeiten und die Spin-Gitter Relaxationszeiten im Magnet-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. C. WOLF,³ Physikalisches Institut der Universität, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12.

¹ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF in: Proc. of the XIVth Colloque Ampere 1966, ed. R. Bline (North-Holland, Amsterdam 1967) 87.

feld. Die Berechnungen ergaben übereinstimmend mit dem Experiment, daß die Dynamik der Bevölkerung und des Zerfalls im Magnetfeld über die Mischungskoeffizienten der Spinfunktionen in einem definierten Zusammenhang mit der Dynamik im Nullfeld steht.

Außer der Optischen Elektronenspin Polarisation⁴ kann durch Anlegen hoher magnetischer Felder bei tiefen Temperaturen⁵ auch eine starke Thermische Elektronenspin Polarisation erzeugt werden. Dabei liefern die Gesamt-Phosphoreszenz und die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Zeemankomponenten neben den verschiedenen feld-abhängigen Zerfallswahrscheinlichkeiten auch noch deren strahlende Anteile.

Die Anregung der Moleküle erfolgt durch unpolarisierte Einstrahlung in die tiefste Singulett-absorptionsbande. Die mit der Fluoreszenz konkurrierenden strahlunglosen Übergänge in das Triplettssystem sorgen für die Bevölkerung der phosphoreszierenden Triplettzustände und werden

² M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Lett. **2**, 14 [1968].

³ M. SCHWOERER u. H. SIXL, Z. Naturforsch. **24a**, 952 [1969].

⁴ H. SIXL u. M. SCHWOERER CHEM. PHYS. LETT. **6**, 21 [1970]

⁵ A. HAMMER, M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Lett. **5**, 434 [1970].



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.

als Intersystem-Crossing (ISC) bezeichnet⁶. Der Zerfall der Naphthalin- und Anthracen-Triplettzustände erfolgt ebenfalls überwiegend strahlungslos (ISC) und nur ein kleiner Anteil (weniger als 10%)⁷⁻⁹ gibt Anlaß zur Phosphoreszenz (Interkombination).

Die experimentelle Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten für die strahlenden und strahlungslosen Übergänge vom Singulett- zum Triplettzustand und vom Triplett- zum Singulettzustand ist eine wichtige Voraussetzung für das Verständnis der Energierelaxation und die Grundlage theoretischer Überlegungen⁷⁻¹⁴. Daneben kann die Optische Kernspin Polarisation (OKP) in Einkristallen nur mit der Kenntnis der Spin-Gitter-Relaxation und der Optischen Elektronenspin Polarisation (OEP) der Triplettexzitonen quantitativ behandelt werden. Mit den bestehenden Theorien zum Intersystem Crossing (ISC) und zur Interkombination ist man in der Lage, aus Symmetrievergleichungen Übergänge als verboten oder erlaubt zu erklären, solange

keine nicht totalsymmetrischen Molekülschwingungen bei den Übergängen ankoppeln.

Mit dem Ziel der Auffindung einer Systematik bei den Prozessen der Energierelaxation einfacher aromatischer Kohlenwasserstoffe haben wir nach Naphthalin³ eine Reihe von Kohlenwasserstoffen ESR-spektroskopisch untersucht und die drei Bevölkerungskonstanten, die drei Zerfallskonstanten und die Spin-Gitter Relaxationszeit bestimmt.

Im folgenden berichten wir ausführlich über ESR-Messungen der OEP im Triplettzustand von 2-Methyl-Naphthalin im Naphthalinkristall und von Anthracen im Fluorenkristall. Außerdem werden die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen an einer Reihe von verschiedenen Molekül-Triplettzuständen kurz beschrieben und schließlich alle Werte in einer Tabelle zusammengefaßt.

I. Energie und Spinfunktionen

Der Spin-Hamilton-Operator H_S der Moleküle im Triplettzustand ist^{15, 16}:

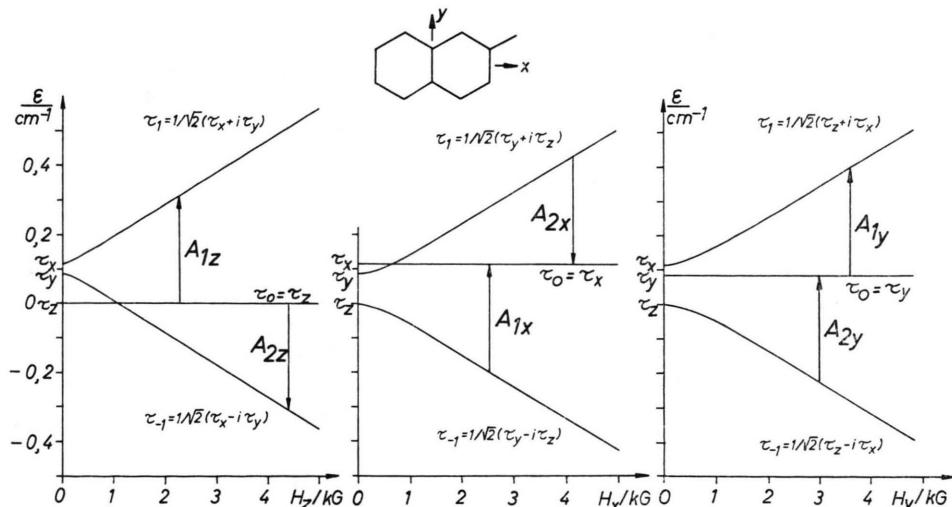


Abb. 1. Energiewerte und Hochfeld-Spinfunktionen für die drei Magnetfeldrichtungen H parallel zur x -, y - und z -Achse des 2-Methyl-Naphthalin-Moleküls. A_{ij} sind die $\Delta m = 1$ Übergänge bei 9,4 GHz. Die Pfeilrichtungen zeigen den emissiven bzw. absorptiven Charakter an.

⁶ M. KASHA, Disc. Faraday Soc. **9**, 14 [1950].

⁷ H. F. HAMEKA, The Triplet State, Proceedings of an International Symposium, Beirut 1967, Cambridge University Press 1967, 2.

⁸ B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **51**, 2396 [1969].

⁹ W. S. VEEMAN u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **18**, 63 [1970].

¹⁰ G. W. ROBINSON u. R. P. FROSCH, J. Chem. Phys. **38**, 1187 [1963].

¹¹ H. F. HAMEKA u. L. J. OOSTERHOFF, Mol. Phys. **1**, 358 [1958].

¹² B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, Chem. Phys. Lett. **3**, 327 [1969].

¹³ J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, Proceedings of an International Symposium, Beirut 1967, Cambridge University Press 1967, 101.

¹⁴ T. AZUMI, O'DONNELL u. S. P. McGLYNN, J. Chem. Phys. **45**, 2735 [1969].

¹⁵ A. CARRINGTON u. A. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1967, Kap. 8.

¹⁶ H. SEIDEL, M. SCHWOERER u. D. SCHMID, Z. Phys. **45**, 2735 [1966].

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

H: Äuferes Magnetfeld;

S: Vektoroperator des Spins mit den Komponenten S_x, S_y, S_z ;

D, E und **g**: Feinstrukturkonstanten und g -Tensor x, y, z : Molekülachsen.

Abb. 1 zeigt die Energiedifferenz in den drei Molekülachsenrichtungen.

Die Spinfunktionen τ sind für $H = 0(\tau_u)$ und für $H > D/g\mu_B(\tau_i)$ eingetragen. Die Abweichungen von den reinen Hochfeldfunktionen $\tau_i(m_s = +1, 0, -1)$ betragen je nach Feldrichtung an den Stellen der ESR-Übergänge zwischen 2% und 10%³.

II. Übergangswahrscheinlichkeiten

Abb. 2 zeigt eine Übersicht über die Konstanten der Bevölkerung, des Zerfalls und der Spin-Gitter Relaxation für Magnetfeld $H = 0$ und $H \neq 0$. Die

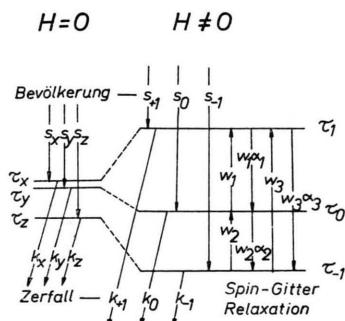


Abb. 2. Bezeichnung der Übergangswahrscheinlichkeiten: s_i : Bevölkerungskonstanten, k_i : Zerfallskonstanten, w_i : Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeiten.

Übergangswahrscheinlichkeiten s_i und k_i für die Bevölkerung und für den Zerfall der einzelnen Triplettzustände sind über die Übergangsmatrixelemente an die Spinfunktionen gekoppelt und deshalb wie diese abhängig von der Größe und Richtung des Magnetfeldes.

Allgemein gilt für die Spinfunktionen:

$$\tau_i = \sum_{u=1}^3 c_{iu} \tau_u \quad (2)$$

Die komplexen Koeffizienten c_{iu} werden mit H_S berechnet. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten

k_i und s_i ergibt sich³

$$k_i = \sum_{u=1}^3 |c_{iu}|^2 k_u, \quad s_i = \sum_{u=1}^3 |c_{iu}|^2 s_u, \quad (3)$$

wobei $u = x, y, z$ und $i = +1, 0, -1$.

Speziell im Hochfeld gilt für die Zerfallskonstanten (vergl. Abb. 2) bei

$$H||x: \quad k_0 = k_x, \quad k_1 = k_{-1} = (1/2)(k_y + k_z), \quad (4)$$

$$H||y: \quad k_0 = k_y, \quad k_1 = k_{-1} = (1/2)(k_x + k_z), \quad (4)$$

$$H||z: \quad k_0 = k_z, \quad k_1 = k_{-1} = (1/2)(k_x + k_y). \quad (4)$$

Der entsprechende Zusammenhang besteht auch für die Bevölkerungswahrscheinlichkeiten s_i .

Die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall aller drei Triplettzustände ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten für den Zerfall der einzelnen Komponenten:

$$k = \sum_{i=1}^3 f_i k_i; \quad (5)$$

f_i ist der Bruchteil der Moleküle, der sich im Zustand i befindet.

Übergänge zwischen den drei Niveaus werden durch die Spin-Gitter Relaxation mit den Übergangswahrscheinlichkeiten w_i verursacht (vergl. Abb. 2). Dabei gilt:

$$\alpha_i = \exp(|\Delta E|/k T). \quad (6)$$

Die beschriebenen Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen die Dynamik der Triplettbesetzung. Aus der Intensität der ESR-Signale, die proportional zur jeweiligen Besetzungsdifferenz ist, lassen sich die Zerfallszeiten

$$t_i(1/e) = 1/k_i, \quad (7)$$

die Bevölkerungsraten s_i und die Spin-Gitter Relaxationszeiten

$$T_1 = 1/3w \quad (8)$$

(unter der Annahme $w = w_1 = w_2, \alpha_i = 1$) bestimmen³.

III. Experimentelles

Die Messungen wurden bei 4,2°, 77° und 300°K durchgeführt. Das X-Band-Spektrometer (Varian) und der notwendige Kryostat wurden früher beschrieben¹⁷.

Zur Bestimmung der Feinstrukturkonstanten wurde die Mikrowellenfrequenz (9,385 GHz) mittels eines mit einer Schomandl-Dekade nachgefeinerten Hohlraumresonators der Firma Sanders gemessen.

¹⁷ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Molecular Crystals **3**, 177 [1967].

Die Magnetfeldmessung erfolgte mit einem AEG-Protonenresonanzgerät, dessen Frequenz mit einem Hewlett Packard-Frequenzzähler gemessen wurde.

Zur Messung des Signalverlaufs nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslichts wurden die Signale wiederholt in einen Mittelwertrechner (CAT 1000) eingegeben. Dadurch konnte das Signal-Rauschverhältnis um den Faktor 5 bis 10 verbessert werden.

Die Kristalle wurden im Stuttgarter Kristallabor hergestellt. Das Kristallmaterial wurde zonengereinigt, anschließend mit der Gastsubstanz im molaren Verhältnis von 0,2% gemischt und aus der Schmelze zu Einkristallen gezogen.

Alle in dieser Arbeit vorkommenden Substanzen sind in Abb. 3 zusammengestellt.

In Naphthalin wurde dotiert:

2-Methyl-Naphthalin, Chinoxalin, Chinazolin, Thionaphthen, Chinoxalin + 2-Methyl-Naphthalin.

In Fluoren wurde dotiert:

Anthracen, Carbazol*, Dibenzothiophen*, Phenanthren, Pyren, Acenaphthen, Anthracen + Pyren.

Die Achsenbezeichnung ist einheitlich für alle Moleküle gleich. x ist die lange Achse in der Molekülebene, z steht senkrecht auf der Molekülebene.

Bei allen im folgenden beschriebenen Messungen mit Ausnahme der Winkelabhängigkeit lag das Magnetfeld parallel zu einer der drei Molekülachsen x , y , z von einem der beiden Moleküle A oder B in der Einheitszelle.

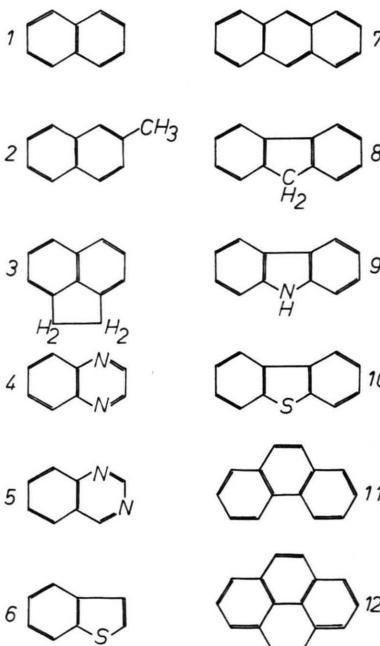


Abb. 3. Struktur der verwendeten Substanzen: 1. Naphthalin, 2. 2-Methyl-Naphthalin, 3. Acenaphthen, 4. Chinoxalin, 5. Chinazolin, 6. Thionaphthen, 7. Anthracen, 8. Fluoren, 9. Carbazol, 10. Dibenzothiophen, 11. Phenanthren, 12. Pyren.

Die Anregung der Moleküle in den Triplettzustand erfolgte mit einer Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 (Osram). Es wurde ein 70 mm Wasserfilter und ein 2 mm UG 11 Filterglas (Schott) verwendet.

Zur Messung der Ankling- und Zerfallskurven wurde ein Photoverschluß (Compur Electronic 5 FS — 5 msec) benutzt.

IV. Ergebnisse

A. 2-Methyl-Naphthalin in Naphthalin

1. Messungen

2-Methyl-Naphthalin stellt im Naphthalinkristall eine Falle für die Triplettenergie dar. Die Fallentiefe ist 280 cm^{-1} (s. 18). Aus der Winkelabhängigkeit der Feinstruktur-Aufspaltung ergibt sich, daß 2-Methyl-Naphthalin fast dieselbe Lage im Kristall einnimmt wie das Naphthalin-Molekül, das es ersetzt. Eine evtl. Abweichung der Orientierung liegt unter 5 Grad. Die Feinstrukturkonstanten wurden nicht bestimmt. In der Richtung H/x ist eine teilweise aufgelöste Hyperfeinstruktur beobachtbar.

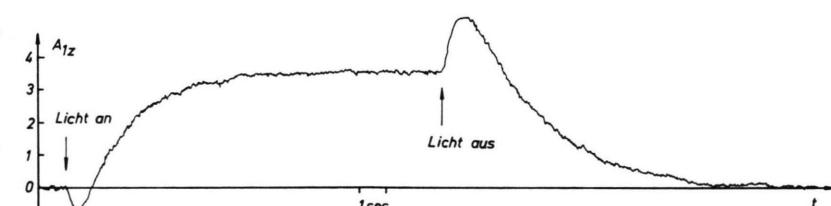


Abb. 4 a

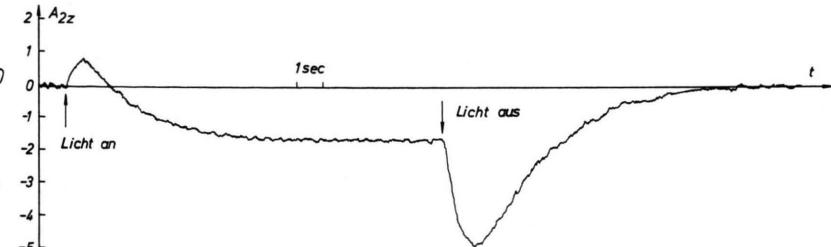


Abb. 4b

Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der (a) A_{1z} - und der (b) A_{2z} -ESR-Intensität nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslichts. Positive Werte von A bedeuten Absorption, negative bedeuten Emission von Mikrowellen. Mikrowellenleistung: 10^{-8} Watt . Registriert mit CAT.

* Diese Kristalle wurden uns freundlicherweise vom Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Molekulare Physik, Heidelberg, zur Verfügung gestellt.

18 H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23a**, 315 [1968].

Bei 4,2 °K und *stationärer* optischer Anregung erfolgen die beiden A_1 -ESR-Übergänge bei $H||x$ und $H||z$ in Absorption und die beiden A_2 -Übergänge in stimulierter Emission, s. Abb. 1. Bei $H||y$ sind beide ESR-Übergänge (A_1 und A_2) absorptiv. Die Pfeile in Abb. 1 markieren den emissiven oder absorptiven Charakter.

Abb. 4a zeigt den *Aufbau* und *Zerfall* des A_{1z} -Absorptionssignals nach An- bzw. Ausschalten des Anregungslights: Unmittelbar nach Anschalten ist die Linie jedoch zunächst emissiv, ehe sie sich anschließend mit wesentlich langsamerer Geschwindigkeit auf den stationären Wert A_{1z} einstellt. Nach dem Ausschalten wird zunächst die Absorption verstärkt, ehe sie schließlich auf Null abnimmt.

Wie der beschriebene A_{1z} -Verlauf verhalten sich auch die Übergänge A_{1x} und A_{1y} . Im Prinzip ebenso verhalten sich auch die Übergänge A_{2x} und A_{2z} (Abb. 4b) mit dem Unterschied, daß Absorption durch Emission zu ersetzen ist und umgekehrt. Die einzige Ausnahme ist die A_{2y} -Linie. Sie zeigt weder beim Anschalten noch beim Ausschalten einen Umschlag, sondern baut sich monoton einfach-exponentiell auf bzw. ab.

Nach Ausschalten des Anregungslights bleibt immer der absorptive bzw. emissive Charakter der Übergänge erhalten. Eine Umkehr von Emission in Absorption bzw. von Absorption in Emission wie bei Naphthalin wird nicht beobachtet^{2,3}. Das bedeutet, daß die Optische Elektronenspin-Polarisation sowohl bei stationärer Bestrahlung als auch nach Abschalten des Lichts allein durch die unterschiedlichen Zerfallsraten der Triplettzustände erzeugt wird.

2. Auswertung

Der Signalverlauf wird durch zwei Exponentialfunktionen beschrieben³:

$$A(t) = A \exp(-r_1 t) + B \exp(-r_2 t). \quad (9)$$

Die schneller abklingende Exponentialfunktion (Kurvenverlauf bis zum Umschlagen) wird im wesentlichen durch die Spin-Gitter Relaxationsübergänge und die Mikrowellenübergänge bestimmt³. Die langsamere (Kurvenverlauf nach dem Umschlagen) wird durch die Zerfallskonstanten der einzelnen Triplettzustände bestimmt. Beide Exponenten sind von der Mikrowellenleistung abhängig und werden nicht für die quantitative Auswertung verwendet.

In Abb. 5 ist der zeitliche Verlauf der Intensität der $H||x$ -Hochfeldlinie A_{2x} nach An- und Ausschalten des Anregungslights dargestellt. Neben 2-Methyl-Naphthalin (II) sind zum Vergleich die

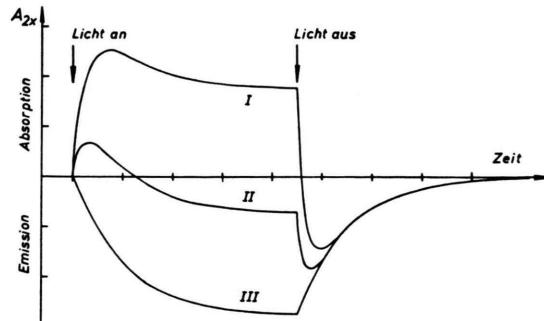


Abb. 5. Schematischer Verlauf der Intensität der A_{1z} -ESR-Linie nach An- und Ausschalten des Anregungslights, berechnet für die gleiche Gesamtzerfallszeit und mit dem folgenden Verhältnis der Zerfallskonstanten:

$$k_x : k_x : k_z = 2 : 1 : 0,2.$$

Die drei Fälle unterscheiden sich nur durch die Selektivität der Bevölkerung:

$$\text{I. } s_x = 80\% \quad \text{II. } s_x = 50\% \quad \text{III. } s_x = 33\%$$

entsprechenden Kurven von Naphthalin (I) und Anthracen (III) eingezeichnet. Die Kurven wurden auf gleiches r_2 und gleiche Amplitude B normiert. Für die Zerfallskonstanten wurde einheitlich das Verhältnis

$$k_x : k_y : k_z = 2 : 1 : 0,2$$

gewählt, das den gemessenen Werten entspricht (s. Tab. 1). Die drei Fälle unterscheiden sich nur durch die Selektivität der Bevölkerung:

- I-(Naphthalin) $s_x = 80\%, s_y = 20\%, s_z = 0\%$;
- II-(2-Methyl-N.) $s_x = 50\%, s_y = 30\%, s_z = 20\%$;
- III-(Anthracen) $s_x = 33\%, s_y = 33\%, s_z = 33\%$.

Während der Bestrahlung des Kristalls bestimmen die Bevölkerungskonstanten s_i und die Zerfallskonstanten k_i gleichermaßen den Charakter des stationären ESR-Signals. Der Einfluß der Bevölkerung geht natürlich nach Ausschalten des Anregungslights verloren.

In der Zeit vor dem Umschlagen $0 < t < T_1$ bestimmen allein die Bevölkerungsraten die Besetzung der Triplett niveaus. Es ergibt sich z. B. aus den A_2 -Linien:

$$H||z \quad (1/2)(s_x + s_y) > s_z, \quad 10)$$

$$H||x \quad (1/2)(s_y + s_z) < s_x, \quad$$

$$H||y \quad (1/2)(s_x + s_z) \approx s_y. \quad (11)$$

(11) gilt nicht exakt, da die Abweichungen von den reinen Hochfeldfunktionen an den Stellen der ESR-Übergänge etwa 20% betragen. Das wird im endgültigen Ergebnis berücksichtigt. Diese Tatsache erklärt u.a. auch die Ausnahmestellung³ von A_{2y} .

Der gleiche Kurvenverlauf der A_1 - bzw. A_2 -Übergänge bei $H||x$ und $H||z$ nach Anschalten des Anregungslichts, ehe der Zerfall oder die Spin-Gitter Relaxation die Bevölkerung nennenswert beeinflussen, führt zu der Gleichung:

$$\frac{s_1}{s_0} (H||x) \approx \frac{s_0}{s_{-1}} (H||z). \quad (12)$$

Mit den zu (4) analogen Gleichungen für die s_i erhält man mit den Gl. (11) und (12) und den Ungleichungen (10) das Ergebnis für die relativen Bevölkerungs-Wahrscheinlichkeiten:

$$s_x = (50 \pm 7)\% \quad s_y = (30 \pm 7)\% \quad s_z = (20 \pm 7)\%$$

Die Zerfallskurven sind fast identisch mit denen von 0,2% $C_{10}H_8$ dotiert im $C_{10}D_8$ Naphthalin-Kristall, wenn man von dem grundlegend verschiedenen Anfangsverhalten im Bereich $t < T_1$ absieht. Optische Untersuchungen¹⁹ ergaben eine insgesamt etwas kürzere Gesamtzerfallszeit $1/k$ als in Naphthalin^{3,4}. Diese konnte durch Lichtblitzanregung wie sie Van der Waals et al. am Beispiel von Chinoxalin in Durol²⁰ beschreibt, der τ_x -Komponente zugeschrieben werden:

$$k_x = (0,90 \pm 0,10) \text{ sec}^{-1} = 61\%, \quad t_x(1/e) = 1,1 \text{ sec},$$

$$k_y = (0,50 \pm 0,05) \text{ sec}^{-1} = 34\%, \quad t_y(1/e) = 2 \text{ sec},$$

$$k_z = (0,07 \pm 0,01) \text{ sec}^{-1} = 5\%, \quad t_z(1/e) = 14 \text{ sec}.$$

Die Auswertung der stationären Intensitätsverhältnisse ($A_{1z}/A_{2z} = -2,3$; $A_{1x}/A_{2x} = -5,5$; $A_{1y}/A_{2y} = +0,3$) nach Lit.²¹ liefert schließlich eine Abschätzung der stationären Spin-Gitter Relaxationszeiten $T_1 \cdot T_2$ liegt für alle drei Hauptachsenrichtungen $H||x, y$ und z zwischen 0,3 sec und 1 sec.

B. Anthracen und Pyren in Fluoren

1. Feinstruktur

Röntgen-Kristallographische Untersuchungen von BURNS und IBALL²² ergaben für Fluoren eine orthorhombische Kristallstruktur (D_{2h}) mit vier ebenen Molekülen in der Einheitszelle. Die Moleküle

bilden mit der b -Achse einen Winkel von $34^\circ 50'$. Die x -Molekülachse ist parallel zu der kristallographischen c -Achse.

Die Triplettzustände von Anthracen und Pyren liegen 9050 und 7000 cm^{-1} unter dem Fluoren Triplett-Exzitonenband.

Die Winkelabhängigkeit der $\Delta m = 1$ ESR-Linien der lokalisierten Anthracen und Pyren Triplettzustände bei Zimmertemperatur ist in Abb. 6 aufgezeichnet. Das Magnetfeld wurde dabei in der ab -Spaltebene des Fluorenkristalls gedreht. Die Pyren-ESR-Signale sind bei Raumtemperatur und bei $4,2^\circ\text{K}$ schwächer als die noch kurzlebigeren Anthracen ESR-Signale. Die großen Pyren-Moleküle bauen sich vermutlich nur in sehr kleiner Konzentration ($< 0,1\%$) in den Fluorenkristall ein.

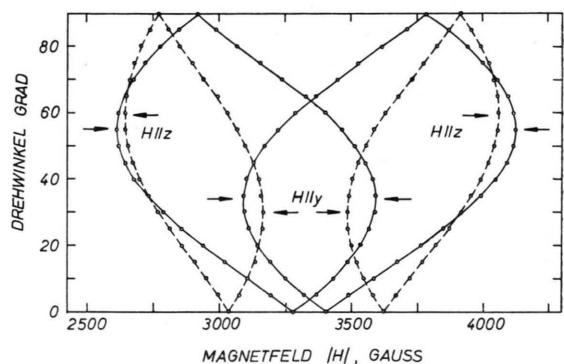


Abb. 6. Winkelabhängigkeit der Resonanzstellen mit $\Delta m = 1$ bei der Drehung von H in der ab -Ebene des Fluorenkristalls. 0° und 90° entsprechen $H||b$ bzw. $H||a$. Ausgezogene Linien: Anthracen, Unterbrochene Linien: Pyren.

Eine einheitlich orientierte Molekülsorte ergibt im Triplett-ESR-Spektrum zwei Resonanzstellen (s. Naphthalin³). Im Mischkristall Fluoren mit Anthracen und Pyren existieren bei einem vorgegebenen Winkel maximal 8 ESR-Signale, nämlich vier Anthracen- und vier Pyren-Signale. Die Substitution von Fluoren durch Anthracen und Pyren reduziert die Zahl der verschieden orientierten Moleküle aufgrund der höheren Symmetrie der Gastmoleküle von vier auf zwei.

Die Auswertung der Winkelabhängigkeit ergibt, daß Pyren nicht perfekt in einen Fluoren Gitterplatz paßt. Das entspricht den Messungen an Pyren-

¹⁹ H. SIXL, H. PORT unveröffentlicht.

²⁰ M. S. DE GROOT, I. A. M. HESSELMANN, J. SCHMIDT U. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **15**, 17 [1968].

²¹ H. SIXL, Diplomarbeit Stuttgart 1968.

²² D. M. BURNS U. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. London **A 227**, 200 [1955].

$d \cdot 10^{23}$. Die Pyren-Molekülebene ist gegenüber der b -Achse von Fluoren um 30 Grad geneigt. Das bedeutet eine Fehlorientierung von $4^\circ 50'$. Das Anthracen Untergitter stimmt innerhalb der Fehlergrenzen ($0,5^\circ$) mit dem Fluorengitter überein. Bei der Magnetfeldrichtung $H \parallel x$ zeigt das ESR-Spektrum von Anthracen eine teilweise aufgelöste Hyperfeinstruktur²⁴.

Eine Sättigung der ESR-Übergänge konnte bei 77° und 300°K auf Grund der kurzen Spin-Gitter Relaxationszeit ($T_1 < 10^{-5}$ sec) nicht erreicht werden.

Bei 300°K erhielten wir die folgenden Werte für die Feinstrukturkonstanten:

Für Anthracen: $D/hc = (0,0700 \pm 0,0003)$ cm $^{-1}$,
 $-E/hc = (0,0080 \pm 0,0003)$ cm $^{-1}$,

Für Pyren: $D/hc = (0,0658 \pm 0,0003)$ cm $^{-1}$,
 $-E/hc = (0,0316 \pm 0,0003)$ cm $^{-1}$.

2. Dynamik der Anthracen Triplettzustände

a) $T = 77^\circ\text{K}$: Alle ESR Übergänge sind absorptiv und klingen nach Abschalten des Anregungslights nach dem gleichen Exponentialgesetz ab. Es ergibt sich die folgende Zerfallskonstante bzw. Zerfallszeit der Triplettzustände:

$$k = 23 \text{ sec}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad t(1/e) = 43 \text{ msec.}$$

Im thermischen Gleichgewicht ist bei 77°K $f_i = 1/3$. Mit den Gln. (4) und (5) erhält man:

$$\begin{aligned} k &= (1/3)(k_1 + k_0 + k_{-1}) = \\ &= (1/3)(k_x + k_y + k_z) = 23 \text{ sec}^{-1} \end{aligned} \quad (13)$$

b) $T = 4,2^\circ\text{K}$: Bei kontinuierlicher optischer Anregung erhält man für das Auftreten von ESR-Emission und -Absorption dasselbe Bild wie für 2-Methylnaphthalin im Naphthalinkristall (siehe Abb. 1).

Die beiden A_{1x} - und A_{1z} -ESR-Übergänge sind absorptiv und die A_{2x} - und A_{2z} -ESR-Übergänge sind emissiv. Die Beträge der Intensitäten der Emissionslinie und der Absorptionslinie sind bei gleicher Magnetfeldrichtung $H \parallel y$ identisch. Sobald man sich der Orientierung $H \parallel y$ nähert, verschwinden die ESR-Signale vollständig.

Die stationären ESR-Intensitäten für die drei Hauptachsenrichtungen $H \parallel x, y$ und z verhalten

sich wie

$$A_{1z} : A_{1x} : A_{1y} = 5 : 1 : 0$$

Das Signal-Rauschverhältnis ist bei $H \parallel z$ und einer $0,3$ sec Zeitkonstante etwa 10.

Nach *Ausschalten* des Anregungslights bleibt der absorptive bzw. emissive Charakter der Übergänge erhalten wie in Abb. 4 Kurve III dargestellt ist. Der Signalverlauf läßt sich durch eine einzige Exponentialfunktion beschreiben. Das bedeutet (wie bei 2-Methyl-Naphthalin), daß die OEP sowohl bei stationärer Anregung als auch nach Abschalten des Anregungslights durch die unterschiedlichen Zerfallskonstanten der Triplettkomponenten erzeugt wird. Im Unterschied zu 2-Methyl-Naphthalin sind jedoch nur die langsamer zerfallenden Triplett niveaus (je nach Magnetfeld-Orientierung entweder das mittlere oder die beiden äußeren) besetzt, so daß der Zerfall des ESR-Signals mit $\Delta m = 1$ einfach exponentiell erfolgt.

Die individuellen Zerfallskonstanten k_x , k_y und k_z wurden aus der Winkelabhängigkeit des Zerfalls der ESR-Signale bei maximaler Mikrowellendämpfung bestimmt. Die Zerfallszeit der beiden ESR-Linien ist dann unabhängig von der Mikrowellenleistung und beträgt bei

$$\begin{aligned} H \parallel z: \quad t(1/e) &= 250 \text{ msec,} \\ H \parallel x: \quad t(1/e) &= 77 \text{ msec.} \end{aligned}$$

Mit den Gl. (4) erhält man für das Niveau $m = 0$ bei $H \parallel z$:

$$k_z = 1/250 \text{ msec} = 4 \text{ sec}^{-1}$$

und für die Niveaus $m = \pm 1$ bei $H \parallel x$:

$$(1/2)(k_y + k_z) = 1/77 \text{ msec} = 13 \text{ sec}^{-1}$$

Mit Gl. (13) erhält man unter Berücksichtigung der Spin-Gitter Relaxationszeit (s. u.) die Ergebnisse:

$$\begin{aligned} k_x &= (44 \pm 6) \text{ sec}^{-1} = 64\% ; \quad t_x(1/e) = 23 \text{ msec} ; \\ k_y &= (23 \pm 4) \text{ sec}^{-1} = 33\% ; \quad t_y(1/e) = 43 \text{ msec} ; \\ k_z &= (2 \pm 2) \text{ sec}^{-1} = 3\% ; \quad t_z(1/e) = 250 \text{ msec.} \end{aligned}$$

Die ESR-Signale stellen sich *nach Anschalten* des Anregungslights insgesamt schneller auf ihren stationären Wert ein als sie nach dem Ausschalten zerfallen. Das ist eine bekannte Erscheinung²¹, die durch eine kürzere Spin-Gitter Relaxationszeit bei Bestrahlung und evtl. durch zusätzliche Triplett-

²³ S. W. CHARLES, P. H. H. FISCHER u. C. A. McDOWELL, Mol. Phys. **20** 517 [1965].

²⁴ J.-P. GRIVET, Chem. Phys. Lett. **4**, 104 [1969].

Triplet Annihilation hervorgerufen wird. Die auftretenden relativ kurzen Zeitkonstanten erschweren die Bestimmung der Bevölkerungs-Wahrscheinlichkeiten. Das Fehlen von Überhöhungen oder von Umschlägen von Emission nach Absorption und umgekehrt unmittelbar nach Ausschalten des Anregungslichts zeigt, daß die Bevölkerung gleichmäßig über alle drei Triplettenkomponenten τ_x , τ_y und τ_z erfolgt:

$$\begin{aligned}s_x &= (33 \pm 10)\%, \quad s_y = (33 \pm 10)\%, \\ s_z &= (33 \pm 10)\%.\end{aligned}$$

Die Intensität der ESR-Signale ist (vergl. 3):

$$\begin{aligned}A_{ij} &\sim (3w(\alpha - 1) \pm \Delta k) / (k_0 k_1 + w(k_0 + 2k_1)) \quad (14) \\ i &= 1, 2; j = x, y, z; w_i = w, s_i = s, k_1 = k_{-1}.\end{aligned}$$

Mit obigen Werten für die k_u und (4) erhält man die ESR Intensitätsverhältnisse:

$$\begin{aligned}T_1 = \infty: \quad A_{1z} : A_{1x} : A_{1y} &= 100 : 25 : 0, \\ T_1 = 0,1 \text{ sec:} \quad &= 100 : 25 : 1.\end{aligned}$$

Die so erhaltenen Intensitätsverhältnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Spin-Gitter Relaxationszeit ist also größer als eine zehntel Sekunde.

Maßgebend für die ESR-Intensität sind die Zerfallsprozesse in zweierlei Hinsicht:

erstens bestimmen die Zerfallskonstanten der individuellen Zeemanzustände bei gleichen Bevölkerungsraten die stationären Besetzungszahlen (Nenner in Gl. (14)). Kleine Zerfallskonstante bedeutet dabei hohe Triplettenkonzentration ($H||z$),

zweitens sorgt die Differenz der Zerfallskonstanten bei $H||x$ und $H||z$ für eine Erhöhung der Besetzungsdifferenz gegenüber dem thermischen Wert (Zähler in Gl. 14)). Bei gleichen Bevölkerungskonstanten, gleichen Zerfallskonstanten der drei Niveaus und langer Spin-Gitter Relaxationszeit ($H||y, T_1 > 0,1$ sec) sind die Niveaus schon ohne Mikrowellensättigung stationär gleich bevölkert. Daher sind die ESR-Übergänge nur sehr schwer nachzuweisen.

C. Andere Substanzen

1. OEP in verschiedenen Systemen

In Tab. 1 sind alle in dieser Arbeit untersuchten Molekül-Tripletzustände zusammengestellt. Neben

den kinetischen Konstanten für die Bevölkerung, den Zerfall und die Spin-Gitter Relaxation sind auch die gemessenen Feinstrukturkonstanten und der besondere für die Substitution der Fluoren-moleküle charakteristische Winkel zwischen der Kristall-*b*-Achse und der Molekül-*y*-Achse eingetragen.

a) Fluorenkristalle

Feinstruktur und Kinetik von *Anthracen* im Fluorenkristall wurden ausführlich beschrieben (IV, B).

Bei *Pyren* treten bei 1,5 °K in allen drei Hauptachsenrichtungen $H||x, y$ und z paarweise ESR-Emissions- und Absorptionslinien auf, die einfach exponentiell zerfallen.

In *Acenaphthen* wird bei 4,2 °K eine deutliche Abweichung vom thermischen Gleichgewicht, aber keine stationäre Mikrowellen-Emission festgestellt. Die ESR-Untersuchungen liefern die Konstanten der Tabelle 1.

Das Phosphoreszenzspektrum von Fluoren dotiert mit *Dibenzothiophen* wurde von BREE und ZWARICH²⁵ gemessen. Dibenzothiophen ist ein Stimulator für die Fluorenphosphoreszenz und erzeugt sogenannte Fluoren-X-Fallen^{18, 26}. Das sind die dem Dibenzothiophen benachbarten Fluoren-moleküle, deren Energie gegenüber dem ungestörten Fluoren abgesenkt ist. Die Fluoren-X-Tripletzustände haben bei 4,2 °K die längste Lebensdauer aller untersuchten Substanzen und liefern die intensivsten ESR-Signale. Aufbau und Zerfall der ESR-Signale nach An- und Ausschalten des Anregungslichts erfolgt monoton, jedoch nicht einfach exponentiell. Eine detaillierte Untersuchung der kinetischen Konstanten mit ESR-Methoden ist aufgrund der Spin-Gitter Relaxationszeit von etwa 10⁻² sec, die auch durch Abkühlen auf 1,5 °K nicht verlängert werden konnte, nicht möglich.

Fluoren mit *Carbazol* liefert wie Fluoren mit Dibenzothiophen Fluoren-X-Fallen. Der 0-0-Übergang der Phosphoreszenz liegt bei beiden Systemen bei 23610 cm⁻¹. Im Gegensatz zu Fluoren dotiert mit Dibenzothiophen tritt unmittelbar nach Ausschalten des Anregungslichts wie bei 2-Methyl-Naphthalin (vergl. Abb. 4) beim A_{1x} -, A_{1y} - und A_{1z} -Übergang eine *instationäre* Mikrowellenemission auf. Bei kontinuierlicher Anregung wird die A_{1x} -Linie schwach

²⁵ A. BREE u. R. ZWARICH, J. Chem. Phys. **51**, 903 [1969].

²⁶ A. PRÖPSTL u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **18a**, 822 [1963].

| Molekül-Triplett-zustand | Temperatur T [°K] | Feinstrukturkonst. | | Orientierung $\hat{z} \neq b, y$ [Grad] $\pm 0,5$ | Zerfallskonstanten | | | Zerfallszeit (5) $1/k$ $f_1 = 1/3$ [sec] | Bevölkerungskonstanten | | | Spin-Gitter Relax. T_1 [sec] |
|--|------------------------------|---|--|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|------------------------|-------------|-------------|--|
| | | D/hc [cm $^{-1}$] $\pm 0,0003$ | $-E/hc$ [cm $^{-1}$] $\pm 0,0003$ | | k_x [sec $^{-1}$] (%) | k_y [sec $^{-1}$] (%) | k_z [sec $^{-1}$] (%) | | s_x % | s_y % | s_z % | |
| Anthrazen (Fluoren) | 4,2 $\langle 300 \rangle$ | 0,0718 $\langle 0,0700 \rangle$ | 0,0080 $\langle 0,0080 \rangle$ | 33 $\langle 34,5 \rangle$ | 44 ± 6 (64) | 23 ± 4 (33) | 2 ± 2 (3) | 0,043 $\langle 0,030 \rangle$ | 33 \pm 10 | 33 \pm 10 | 33 \pm 10 | $\approx 10^{-1}$ $\langle \leq 10^{-4} \rangle$ |
| Pyren (Fluoren) | 4,2 $\langle 300 \rangle$ | — 0,0658 | — 0,0316 | 30 — | $2,5 \pm 0,5$ (42) | $2,8 \pm 0,5$ (47) | $0,6 \pm 0,2$ (11) | 0,50 | 70 \pm 20 | 10 \pm 10 | 20 \pm 10 | $\approx 10^{-1}$ $\langle \leq 10^{-4} \rangle$ |
| Acenaphthen (Fluoren) | 4,2 | 0,0970 | 0,0132 | 33 | $0,7 \pm 0,1$ (55) | $0,45 \pm 0,05$ (35) | $0,15 \pm 0,1$ (10) | 2,3 | 50 \pm 10 | 33 \pm 10 | 20 \pm 10 | $\leq 10^{-1}$ |
| Fluoren-X (Fluoren + Dibenzothiophen) | 4,2 | 0,1063 | 0,0030 | 37,5 | $0,1 \pm 0,1$ (15) | $0,4 \pm 0,1$ (70) | $0,1 \pm 0,1$ (15) | 5 | 40 \pm 10 | 30 \pm 5 | 30 \pm 5 | $\leq 10^{-2}$ |
| Fluoren-X (Fluoren + Carbazol) | 4,2 | 0,1063 | 0,0030 | 37,5 | $0,1 \pm 0,1$ (15) | $0,4 \pm 0,1$ (70) | $0,1 \pm 0,1$ (15) | 5 | 70 \pm 20 | 15 \pm 10 | 15 \pm 10 | $\leq 10^{-2}$ |
| Phenanthren (Fluoren) | 4,2 | 0,1033 | 0,0459 | 30 | — — — | — — — | — — — | 3,60 | — — — | — — — | — — — | $< 10^{-4}$ |
| Naphthalin 0,2%, $\langle 2\% \rangle$ (Naphthalin-d-8) | 4,2 | 0,0994 | 0,0154 | — | $0,7 \pm 0,1$ (59) | $0,4 \pm 0,1$ (33) | $0,1 \pm 0,05$ (8) | 2,6 | 85 \pm 10 | 15 \pm 5 | < 2 | $\approx 10^{-1}$ $\langle \approx 10^{-3} \rangle$ |
| Naphthalin-X (Naphthalin + Chinoxalin) | 1,5 | 0,0994 | 0,0154 | — | $0,85 \pm 0,1$ (60) | $0,5 \pm 0,1$ (35) | $0,07 \pm 0,05$ (5) | 2,1 | 85 \pm 10 | 15 \pm 5 | < 2 | ≤ 1 |
| Naphthalin-X (Naphthalin + Chinazolin oder Thionaphthen) | 4,2 | 0,0994 | 0,0154 | — | — — — | — — — | — — — | < 2 | — — — | — — — | — — — | $< 10^{-3}$ |
| 2-Methyl-Naphthalin (Naphthalin) | 4,2 $\langle 1,5 \rangle$ | — — | — — | — — | $0,9 \pm 0,1$ (61) | $0,5 \pm 0,1$ (34) | $0,07 \pm 0,05$ (5) | 2,0 | 50 \pm 7 | 30 \pm 7 | 20 \pm 7 | $\approx 10^{-1}$ $\langle \leq 1 \rangle$ |
| Chinoxalin (Naphthalin-d-8) | 4,2 $\langle 1,5 \rangle$ | 0,0975 | 0,0185 | — | 12 ± 1 (90) | $1 \pm 0,1$ (7) | $0,4 \pm 0,1$ (3) | 0,22 | 95 \pm 5 | 4 \pm 4 | 1 \pm 1 | $< 10^{-3}$ $\langle \leq 1 \rangle$ |

Tabelle 1

emissiv und A_{1y} , A_{1z} schwach absorptiv. A_{2x} , A_{2y} , A_{2z} sind intensive Absorptionslinien. Der *Zerfall* der einzelnen Triplettzustände wird nicht von der Dotierung (Carbazol, Dibenzothiophen) beeinflußt.

Die Triplettzustände von *Phenanthren* befinden sich zwischen 4,2 °K und 1,5 °K im thermischen Gleichgewicht. ESR-Sättigungsmessungen liefern eine Spin-Gitter Relaxationszeit, die wesentlich unter einer Millisekunde liegt. Sie schließt eine OEP aus, da die Zerfallszeiten zu lang sind.

b) Naphthalinkristalle

Über *Naphthalin* in perdeuteriertem Naphthalin bei den Konzentrationen von 0,2% bis 10% ist ausführlich berichtet worden^{3, 17, 21}. Die in diesem Rahmen interessierenden Daten sind in die Tabelle eingetragen.

Chinoxalin erzeugt im Naphthalinkristall *Naphthalin-X-Fallen*. Die Naphthalin-X-Triplettzustände befinden sich bei 4,2 °K und darunter nicht im thermischen Gleichgewicht. Über die Dynamik der OEP bei 1,5 °K wurde schon berichtet⁴.

Thionaphthen dotiert in Naphthalin bzw. *Chinazolin* in Naphthalin erzeugen Naphthalin-X-Triplettzustände, bei denen bei 4,2 °K keine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht festgestellt werden konnte. Das Sättigungsverhalten der ESR-Signale läßt auf Spin-Gitter Relaxationszeiten schließen, die kleiner als eine Millisekunde sind.

Die OEP von *2-Methyl-Naphthalin* bei 4,2 °K wurde beschrieben (IV, A). Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Die OEP von *Chinoxalin* im Naphthalin-d₈-Wirtskristall ist deutlich temperaturabhängig: Bei 4,2 °K enthält das ESR-Spektrum nur gleichhohe Absorptionslinien gleicher Intensität. Die Zerfallszeiten $t_i(1/e)$ sind länger als die Spin-Gitter Relaxationszeiten T_1 . Bei 1,5 °K sind die T_1 länger als alle $t_i(1/e)$ und man findet paarweise gleichintensive ESR-Absorptions- und -Emissionslinien²⁷.

2. Energieübertragung

Der ISC-Prozeß setzt beim energetisch tiefsten Singulettzustand ein²⁸. Bei 2-Methyl-Naphthalin in Naphthalin ist es der erste Singulett-Anregungszustand von 2-Methyl-Naphthalin. Mit zusätzlich dotiertem Chinoxalin (1,4-Diaza-Naphthalin) wird

im Singulettystem eine weitere noch tiefere Falle erzeugt, die nun den Ausgangspunkt für das ISC darstellt. Im Triplettystem liegt das energetisch tiefste Niveau von Chinoxalin über denen von Naphthalin und 2-Methyl-Naphthalin. Ein in seinen Triplettzustand angeregtes Chinoxalin-Molekül spielt die Rolle eines Sensibilisators und überträgt seine Energie an das benachbarte Naphthalin-Molekül, welches in seiner Energie um etwa 60 cm⁻¹ gegenüber dem ungestörten Wirt abgesenkt ist (X-Falle)^{18, 26}. Ist die Temperatur nicht zu tief (4,2 °K), so kann die Anregung über das Band zu entfernteren 2-Methyl-Naphthalin-Molekülen gelangen, bei denen keine thermische Desaktivierung erfolgt¹⁸.

Im Experiment ist in dem doppelt dotierten Kristall bei 4,2 °K keine Naphthalin-ESR beobachtbar wie bei den Naphthalinkristallen mit Chinoxalin jedoch ohne 2-Methyl-Naphthalin. Bei Abkühlung auf 1,5 °K tritt sie jedoch mit ihrer ausgeprägten Hyperfeinstruktur hervor und verdeckt das 2-Methyl-Naphthalin-Signal. Die Naphthalin-X-Fallen werden nun nicht mehr thermisch entleert — die Energieübertragung zu den 2-Methyl-naphthalin-Molekülen ist unterbrochen.

Bei 4,2 °K wird die ursprüngliche Spinpolarisation von 2-Methylnaphthalin so verändert, wie es von Naphthalin dotiert mit Chinoxalin allein bekannt ist². Die bei kontinuierlicher Bestrahlung auftretende Spinpolarisation wird durch die Selektivität der Bevölkerung (vergl. Abb. 5) im Gegensatz zu dem Kristall ohne Chinoxalin bestimmt. Es ergibt sich eine Verschiebung in den Bevölkerungskonstanten zugunsten von s_x von 50% auf 85% auf Kosten von s_y und s_z . Bei der Übertragung der Triplettenergie wird also offensichtlich auch die Polarisation übertragen.

V. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Intersystem-Crossing Prozesse bei Bevölkerung und Zerfall der phosphoreszierenden Triplettzustände nach verschiedenen Auswahlregeln ablaufen.

Einerseits ergibt sich, daß die Selektivität der Bevölkerung in der Reihenfolge Naphthalin (dotiert

²⁷ M. SCHWOERER u. H. SIXL, vorgetragen anlässlich des Vth Molecular Crystals Symposium, Philadelphia 1970.

²⁸ B. STEVENS u. E. HUTTON, Mol. Phys. 3, 71 [1960].

im Naphthalin-d-8 Kristall), 2-Methyl-Naphthalin (dotiert im Naphthalin-h-8 Kristall), Anthracen (dotiert im Fluoren-Kristall) abnimmt. Naphthalin wird vorwiegend über die Nullfeldkomponente τ_z (85)% bevölkert³, bei Anthracen kann keine bevorzugte Komponente festgestellt werden. — Andererseits findet man eine den drei Molekülsystemen gemeinsame *Zerfallseigenschaft*: Innerhalb einer 10%-Abweichung erhält man für das Verhältnis der Nullfeld-Zerfallskonstanten des monomolekularen Zerfalls:

$$k_x : k_y : k_z = 2 : 1 : 0,2. \quad (15)$$

Diese Regel scheint nach unseren Meßergebnissen, die in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, auch für Acenaphthen im Fluorenkristall zuzutreffen. Die Fluoren-X-Fallen, Pyren in Fluoren und Chinoxalin in Naphthalin weichen jedoch davon ab. Dennoch ist in allen Fällen der Zerfall von der Komponente τ_z , bei der der Spin in der Molekülebene polarisiert ist, am schwächsten!

Wegen des geringen Anteils der strahlenden Prozesse (Phosphoreszenz) am Gesamtzerfall gilt die Regel (15) praktisch für die strahlungslosen Prozesse (ISC) allein.

Bei strahlungslosen Übergängen ändert die Molekülanregung ihren Elektronenzustand aufgrund der Überlappung der Gesamtwellenfunktionen, die neben der Orts- und Spinfunktion auch noch durch die Molekülschwingung bestimmt wird^{11, 12, 29}. Die Überlappung der Gesamtwellenfunktion ist nur groß, wenn auch die Überlappung der Molekülschwingungsfunktionen groß ist (Franck-Condon-Prinzip). Zwischen den ISC-Übergängen vom ersten angeregten Singulettzustand S_1 in das Triplett-System T_i ($i = 1, 2, \dots$) und denen vom energetisch tiefsten Triplettzustand T_1 zum Singulett-Grundzustand S_0 bestehen zwei wesentliche Unterschiede, die sich in den verschiedenen Lebensdauern der beiden Anregungszustände und in den unterschiedlichen ISC-Auswahlregeln ausdrücken: Erstens existieren zwischen dem im Vergleich zu dem $S_0 - T_1$ Übergang kleinem Energieabstand $S_1 - T_1$ noch weitere angeregte Triplettzustände $T_2, T_3, (T^4)$, die den Energieabstand zusätzlich erheblich verringern. Der bei kleinen Energiedifferenzen erhöhte Franck-Condon-Faktor spielt deshalb bei ISC-Übergängen die entscheidende Rolle. Die rela-

tive Lage der Anregungszustände ändert sich von Molekül zu Molekül und von Kristall zu Kristall und beeinflußt so wesentlich den *Bevölkerungsmechanismus*.

Zweitens sind beim strahlungslosen *Zerfall* der Triplettzustände wegen des großen Energieabstandes vorwiegend die energiereichen C-H-Schwingungen beteiligt^{10, 29}, während bei der Bevölkerung aufgrund der kleinen Energieabstände keine Auswahl unter den Molekülschwingungen getroffen werden kann.

Seit McClure³⁰ auf die Bedeutung der Symmetrie bei der Phosphoreszenz verwies, werden die Symmetrieverlegungen auf faszinierend einfache Weise sowohl auf strahlende als auch auf strahlungslose Übergänge angewandt^{13, 14, 20}. Bei Verwendung von nur totalsymmetrischen Schwingungen zur Energieabgabe (ISC und Innere Konversion) sind nach Van der Waals et al. die Übergangsmatrixelemente nur dann ungleich Null, wenn

$$\Gamma_S = \Gamma_T \times \Gamma_\tau \quad (16)$$

gilt. Bei ISC-Übergängen bleibt die Gesamtsymmetrie erhalten. Γ sind die irreduziblen Darstellungen des Singulettzustandes (S), der mit dem Übergang verknüpft ist und des Triplettzustands, der sich aus Ortsanteil (T) und Spinanteil (τ) zusammensetzt.

Diese Konzeption wurde mit großem Erfolg bei den azasubstituierten Kohlenwasserstoffen angewandt, die eine zusätzliche stark Spin-Bahnkopplung durch die Wechselwirkung der lokalisierten Orbitale der Stickstoffatome erhalten. Im Fall der äußerst schwachen Spin-Bahn-Kopplung bei den cyklischen Kohlenwasserstoffen darf die „vibronische Spin-Bahnkopplung“ nicht vernachlässigt werden¹².

Bei Verwendung von Molekül-Normalschwingungen zur Energieabgabe sind die ISC-Übergänge nur dann erlaubt, wenn

$$\Gamma_S = \Gamma_T \times \Gamma_\tau \times \Gamma_{\chi_n} \quad (17)$$

gilt. Γ_{χ_n} ist die irreduzible Darstellung der Gesamtheit der Molekülschwingungen, die bei Singulett-Triplett-Übergängen und umgekehrt angeregt werden. Das Einsetzen der Symmetriebezeichnungen³ in Gl. (17)

$$(\Gamma_S = A_g, \Gamma_T = B_{2u}, \Gamma_{\tau_z} = B_{3g}, \Gamma_{\tau_y} = B_{2g}, \Gamma_{\tau_x} = B_{1g})$$

²⁹ W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **44**, 4055 [1966] u. **47**, 2411 [1967].

³⁰ D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **20**, 682 [1952].

liefert für Anthracen und Naphthalin:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\chi n} &= B_{1u} \text{ für } \tau_x, \\ &= A_u \text{ für } \tau_y, \\ &= B_{3u} \text{ für } \tau_z.\end{aligned}$$

A_u und B_{1u} sind nicht planare Molekülschwingungen. B_{3u} ist eine planare Molekülschwingung^{31, 32}. Mit den Meßergebnissen [(Gl. (15))] folgt also, daß der Zerfall überwiegend über eine Gesamtheit von Molekülschwingungen der Symmetrie B_{1u} und A_u erfolgt. Dieses Ergebnis stimmt ausgezeichnet mit den Berechnungen von HENRY und SIEBRAND¹² überein. Ihre theoretische Arbeit zum Isotopieeffekt auf die Triplettelebensdauer teilweise deuterierter Naphthalinmoleküle begründet sich auf dem

Mechanismus des „Vibronic Spin-Orbit Coupling“ unter Verwendung von C-H nichtplanaren Schwingungen der Symmetrie A_u und B_{1u} für τ_y und τ_z . Wie bei der Bevölkerung der Naphthalintriplettzustände³ sind auch beim Zerfall nichtplanare Schwingungen beteiligt. Die ISC-Prozesse unterscheiden sich damit von den Prozessen der Inneren Konversion, bei denen nur planare Schwingungen einen Beitrag zur Energierelaxation liefern³².

Herrn Professor Dr. H. C. WOLF danken wir für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten im 3. Physikalischen Institut und für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. N. KARL, Herrn Dr. K. W. BENZ (Stuttgart) und Herrn H. ZIMMERMANN (Heidelberg) danken wir für die Herstellung der Kristalle. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Sachmitteln unterstützt.

³¹ H. LUTHER u. H.-J. DREWITS, Z. Elektrochem. **66**, 546 [1962].

³² U. SOMMER, Dissertation Stuttgart 1969.

Resonanz-Raman-Effekt von Thiocyanatkomplexen einiger Übergangsmetalle

W. KRASSER und H. W. NÜRNBERG

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1394—1401 [1970]; eingegangen am 25. Juli 1970)

The thiocyanates of the transition metals iron, cobalt, copper as well as of rhenium and of technetium appear in solution as strongly coloured complexes. The resonance raman bands in the solvent acetonitrile are investigated. To achieve an unambiguous identification the infrared spectra were recorded too. The change in position and structure of the acetonitrile bands indicates strong complexation of iron, cobalt and copper with acetonitrile, thus indicating the existence of mixed acetonitrile-thiocyanate complexes. The resonance raman spectra of the rhenium- and technetium-thiocyanates present as tetramethyl ammonium salts show however no raman- and infrared-bands of complexed acetonitrile molecules.

In the raman spectrum of the thiocyanates of iron, cobalt and copper mainly the totally symmetric $C\equiv N$, $S-C$, $Me-S$ and $Me-N$ valence vibrations are observed, among which the $S-C$ vibration shows a remarkably high intensity. Besides, a series of bands is obtained which is interpreted partly as caused by decay products, and partly as bands of complexed acetonitrile. The thiocyanates of rhenium and of technetium show the three possible valence vibrations only. The high frequency of the $S-C$ valence indicates the N-coordination of the thiocyanate group.

I. Einleitung und theoretische Aspekte

Farblose, im UV absorbierende Stoffe liefern gewöhnlich normale Raman-Spektren. Erst die Einführung des Lasers als Erregerlichtquelle hat der

Raman-Spektroskopie den Zugang zu gefärbten Substanzen geöffnet. Untersuchungen verschiedener Autoren¹⁻³ demonstrierten in den letzten 4 Jahren die großen Möglichkeiten, die sich durch den Einsatz des Lasers für die Raman-Spektroskopie ge-

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chem. Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ W. HAYDEN SMITH u. G. E. LEROI, J. Chem. Phys. **45**, 1778 [1966]. — B. SCHRADER u. M. STOCKBURGER, Z. Anal. Chem. **216**, 117 [1966]. — T. E. HAAS u. J. R. HALL, Spectrochim. Acta **22 A**, 988 [1966]. — P. J. HENDRA, Nature London **212**, 179 [1966].

² P. J. HENDRA u. P. M. STRATTON, Chem. Rev. **69**, 325 [1969].

³ Jahresbericht der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1966, 156. — W. KRASSER u. H. W. NÜRNBERG, Naturwiss. **54**, 134 [1967].