

## Zeeman-Effekt in der Phosphoreszenz von Naphthalin-Mischkristallen

D. KILPPER und M. SCHWOERER

Physikalisches Institut, Teilinstitut 3, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1425–1434 [1971]; eingegangen am 24. Juni 1971)

The Zeeman splitting of the phosphorescence ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) was investigated in a mixed crystal of perdeuterated Naphthalene ( $N-d_8$ ) and Naphthalene ( $N-h_8$ ). The  $N-h_8$  concentration varied between 0.2 and 5%, the temperature was 4.2 °K and the magnetic field strength was 50 kG. The intensity of the Zeeman components is strongly dependent on the direction of the field with respect to the molecular axes. In addition to this anisotropy we observe a strong anisotropy of the lifetime of the triplet state. Both these anisotropies are due to the zero field splitting of the triplet state  $T_1$ . Their analysis yields the following constants: (1) the relative radiative transition probabilities  $k_x^r$ ,  $k_y^r$  and  $k_z^r$  from the three zero field components  $T_x$ ,  $T_y$  and  $T_z$  to the singlet ground state  $S_0$  and (2) the total lifetimes  $t_x$ ,  $t_y$  and  $t_z$  of each zero field component. No assumptions concerning selection rules are made in the analysis. The results for the values of the  $k_u^r$  ( $u=x, y, z$ ) depend on the vibronic state of  $S_0$ : if totally symmetric states are excited, 97% of the phosphorescence originates from the zero field component  $T_x$ . If the  $\Delta\tilde{\nu}=1629\text{ cm}^{-1}$  B<sub>3g</sub>-vibration is excited the phosphorescence originates mainly from  $T_y$  and  $T_z$ . The total lifetimes of  $T_x$ ,  $T_y$  and  $T_z$  are the same as measured previously in low fields by ESR.

## 1. Einleitung

Der niederste Triplett-Zustand  $T_1$  aromatischer Moleküle ist – wie alle Triplett-Zustände von Molekülen – nicht dreifach entartet. Auch ohne äußeres Feld besteht er im allgemeinen aus drei Komponenten  $T_x$ ,  $T_y$  und  $T_z$ . Die Nullfeldaufspaltung (NFA) in die drei diskreten Niveaus ist in den meisten Molekülen von der Größenordnung  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Ziel der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Bestimmung der relativen optischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u^r$  ( $u=x, y, z$ ) von den Komponenten  $T_u$  zum Singulett-Grundzustand  $S_0$  von Naphthalin ( $N-h_8$ ) in perdeuteriertem Naphthalin ( $N-d_8$ ).  $S_0$  liegt  $21\,210\text{ cm}^{-1}$  unter  $T_1$ <sup>1,2</sup>. Daneben werden auch die Lebensdauern  $t_u$  der drei Komponenten bestimmt.

Aus dem optischen Nachweis der ESR in Triplett-Zuständen (ODMR = Optical Detection of Magnetic Resonance) und aus der Polarisation der Phosphoreszenz ist von einigen Molekülen bekannt, welche Komponenten bevorzugt strahlen<sup>3–8</sup>. Eine quantitative Bestimmung der  $k_u^r$  ist mit diesen Methoden je-

doch nur in ganz wenigen Fällen möglich. Dazu muß nämlich im Falle der ODMR die Wahrscheinlichkeit  $w$  der Spin-Gitter-Relaxation (SGR) zwischen dem Komponenten  $T_u$  gegenüber allen drei Zerfallswahrscheinlichkeiten  $k_u=(t_u)^{-1}$  vernachlässigbar sein. Da die Temperatur, bei der diese Bedingung erreicht wird, in vielen Systemen unter  $1\text{ °K}$  liegt, wurde in der vorliegenden Arbeit eine andere Methode angewendet: Der in Phosphoreszenz nachgewiesene Zeeman-Effekt. In einem Magnetfeld  $H_0$  spalten alle Phosphoreszenzlinien in drei Zeeman-Komponenten mit den Intensitäten  $I_+$ ,  $I_0$  und  $I_-$  auf. Die Gesamtaufspaltung  $2g\mu_B H_0$  beträgt (bei  $H_0=50\text{ kG}$ ) etwa  $10\text{ cm}^{-1}$ . Aus der Anisotropie der Intensitätsverhältnisse und aus der Anisotropie der Phosphoreszenz-Lebensdauer können die gesuchten Größen  $k_u^r$  und  $t_u$  bestimmt werden. Entscheidend für den Erfolg der Methode ist die definierte und variierbare Orientierung des Magnetfeldes im Einkristall. Die Methode ist insbesondere dann anzuwenden, wenn der Triplett-Zustand thermisch relaxiert ist, wenn also keine stationäre optische Elektronen-Spin-Polarisation (OEP) vorliegt. Sie war

Sonderdruckanforderungen an Dr. M. SCHWOERER, Physikalisches Institut 3 der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12.

<sup>1</sup> H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. 23 a, 315 [1968].

<sup>2</sup> D. M. HANSON, J. Chem. Phys. 51, 5063 [1969].

<sup>3</sup> A. L. KWIRAM, Chem. Phys. Letters 1, 272 [1967].

<sup>4</sup> J. SCHMIDT, I. A. M. HESSELMANN, M. S. DE GROOT u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Letters 1, 434 [1967]. — J. SCHMIDT u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Letters 2, 640 [1968].

<sup>5</sup> H. SIXL u. M. SCHWOERER, Chem. Phys. Lett. 6, 21 [1970].

<sup>6</sup> D. S. TINTI, M. A. EL-SAYED, A. H. MAKI u. C. B. HARRIS, Chem. Phys. Lett. 3, 343 [1969]. — D. S. TINTI u. M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. 54, 2529 [1971].

<sup>7</sup> J. SCHMIDT, W. S. VEEMAN u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Lett. 6, 255 [1970].

<sup>8</sup> D. OWENS, M. A. EL-SAYED u. S. ZIEGLER, J. Chem. Phys. 52, 4315 [1970]. — N. K. CHAUDHURI u. M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. 43, 1423 [1965]. — S. ZIEGLER u. M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. 52, 3257 [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 digitalized 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.

schon zur entsprechenden Untersuchung von Chinoxalin<sup>9</sup>, einem Molekül mit wesentlich stärkerer Spin-Bahn-Kopplung, und von Anthracen<sup>9a</sup> verwendet worden. Die Zeeman-Aufspaltung der Phosphoreszenz wurde ursprünglich von AZUMI et al.<sup>10,11</sup> nachgewiesen. Wegen der polykristallinen Proben war jedoch eine Analyse bezüglich der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht möglich.

Daß die drei optischen Übergangswahrscheinlichkeiten und die drei Lebensdauern jeweils voneinander verschieden sind, hat seine Ursache in der NFA. Formal setzen sich die drei Wellenfunktionen  $T_u$  aus gleichen Anteilen einer reinen Triplett-Funktion und minimalen aber verschiedenen Anteilen verschiedener reiner Singulett-Funktionen zusammen. Diese kleinen Beimischungen haben einen relativen Betrag von weniger als  $10^{-4}$  und werden durch die Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Sie sind für die Interkombination zwischen dem Singulett- und dem Triplett-System verantwortlich<sup>12-16</sup>. Weil diese Beimischungen sich in allen drei Komponenten stark unterscheiden, sind die drei Interkombinationswahrscheinlichkeiten verschieden. Die verschiedenen  $k_u^r$ - und  $t_u$ -Werte sind daher Meßgrößen für die Beimischungen.

## 2. Experimentelle Methode

Die Experimente wurden an Naphthalin-Molekülen ( $N-h_8$ ) durchgeführt, die in mehreren Konzentrationen in eine Einkristall-Matrix aus perdeuteriertem Naphthalin ( $N-d_8$ ) eingebaut und auf 4,2 °K abgekühlt wurden (siehe Kap. 4).

### Prinzip der Messung

Ein vereinfachtes Termschema der  $N-h_8$ -Moleküle (Abb. 1) zeigt den zur Bestimmung der gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten verwendeten Phosphoreszenzübergang. (Absorptionsmessungen scheiden wegen der verschwindend kleinen Absorption in den verdünnten Kristallen ebenso aus wie die Mes-

sung der Lebensdauer, da diese von der überwiegenden strahlungslosen Desaktivierung bestimmt wird.)

Aus der Intensität  $I_u$  der Phosphoreszenz folgt die optische Übergangswahrscheinlichkeit  $k_u^r$  jeder Nullfeld-Komponente  $T_u$  ( $u=x, y, z$ ) in den Singulett-Grundzustand  $S_0$  aus der Beziehung

$$I_u = k_u^r \cdot N_u, \quad (1)$$

wobei  $N_u$  die Zahl der in die Komponente  $T_u$  angeregten Moleküle ist.

Die Phosphoreszenz kann in verschiedene Schwingungszustände von  $S_0$  erfolgen, so daß  $k_u^r$  für jede vibronische Phosphoreszenzlinie getrennt bestimmt werden kann.

Eine experimentelle Komplikation ist die kleine NFA, die eine spektroskopische Auflösung der drei Phosphoreszenzkomponenten im Nullfeld nicht erlaubt. Die Linienbreite beträgt etwa  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>17</sup>. Die Experimente wurden daher in einem Magnetfeld  $H_0$  von 50 kG durchgeführt.  $H_0$  trennt die drei Komponenten in die Zeeman-Komponenten  $T_i$ . Dabei ist  $i = +, 0$  und  $-$ . Bei sehr hohen Feldern gehen diese Indizes in die Quantenzahlen  $m_s = +1, 0$  und  $-1$  über. Für die Zeeman-Komponenten gilt die zu Gl. (1) analoge Beziehung:

$$I_i = k_i^r \cdot N_i. \quad (1a)$$

Die Umrechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_i^r$  im Magnetfeld auf die gesuchten  $k_u^r$  ist wegen der exakten Kenntnis der Spinfunktionen (im Nullfeld und im Magnetfeld) durchführbar, wie im folgenden gezeigt wird.

Eine zweite Komplikation ist die Schwierigkeit, Intensitäten absolut zu messen. Die folgenden Experimente beschränken sich daher auf Relativmessungen der Phosphoreszenzintensitäten  $I_i/I_j$  und ergeben nur Relativwerte  $k_u^r/k_v^r$ .

### Zeeman-Aufspaltung

Die Nullfeld-Aufspaltung, die Zeeman-Aufspaltung und die strahlenden Übergänge werden durch

<sup>9</sup> A. HAMMER, M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Lett. **5**, 434 [1970].

<sup>9a</sup> R. H. CLARKE, J. Chem. Phys. **52**, 2328 [1970].

<sup>10</sup> T. AZUMI, Y. UDAGAWA, M. ITO u. S. NAGAKURA, J. Chem. Phys. **47**, 4850 [1967].

<sup>11</sup> T. AZUMI, M. ITO u. S. NAGAKURA, Bull. Chem. Soc. Jap. **42**, 685 [1969].

<sup>12</sup> D. S. MCCLURE, J. Chem. Phys. **20**, 682 [1952].

<sup>13</sup> H. F. HAMEKA, The Triplet State, Proc. of an Internat. Symposium, Beirut 1967, Cambridge 1967.

<sup>14</sup> J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, siehe <sup>13</sup>.

<sup>15</sup> W. S. VEEMAN u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **18**, 63 [1970].

<sup>16</sup> B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **51**, 2396 [1969].

<sup>17</sup> C. L. BRAUN u. H. C. WOLF, Chem. Phys. Lett. **9**, 269 [1971].

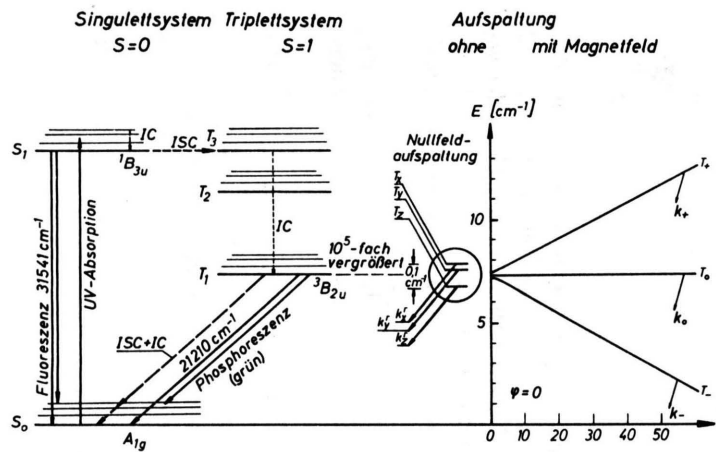


Abb. 1. Vereinfachtes Energieniveauschema des Naphthalin- $h_8$ -Moleküls. ----- Strahlungslose Prozesse (IC, ISC); — Strahlende Prozesse (Lumineszenz).

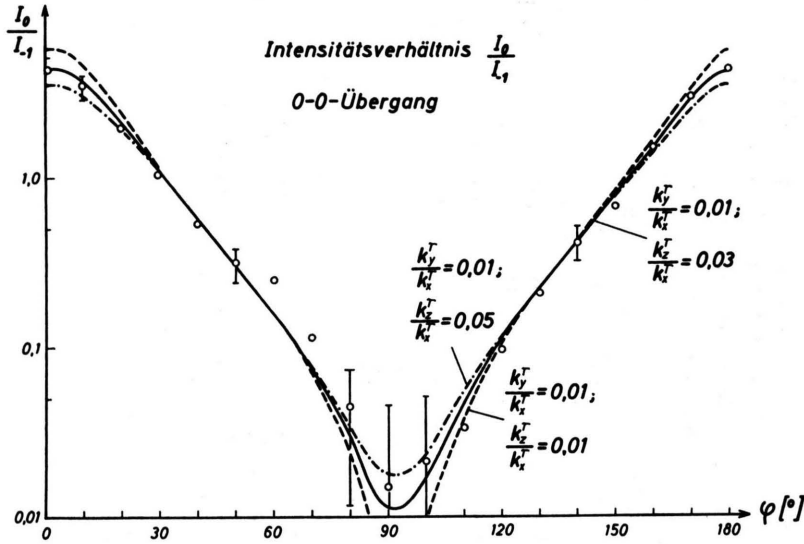


Abb. 8. Intensitätsverhältnis  $v=I_0/I_1$  des  $0-0$ -Übergangs als Funktion des Drehwinkels  $\varphi$ .  $H_0$  wurde in der  $ac$ -Ebene des Kristalls gedreht. Punkte: exp. Werte, Linie: gerechnete Werte.

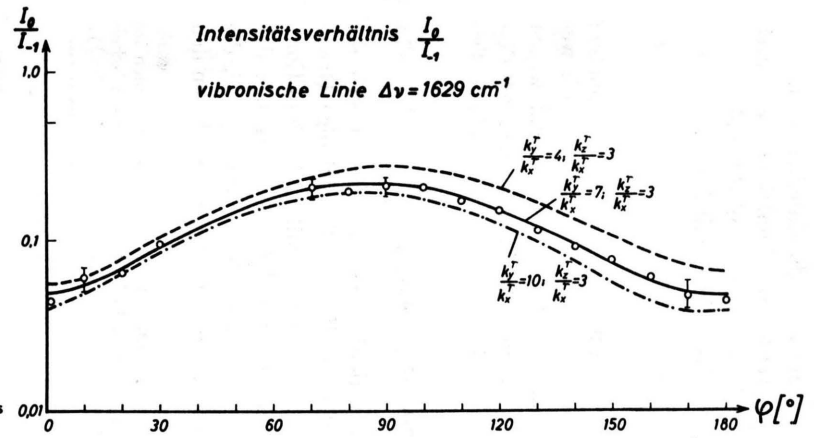


Abb. 9. Intensitätsverhältnis  $I_0/I_1$  des vibronischen Übergangs  $\Delta\tilde{\nu}=1629 \text{ cm}^{-1}$  als Funktion des Drehwinkels  $\varphi$ .  $H_0$  wurde in der  $ac$ -Ebene des Kristalls gedreht. Punkte: exp. Werte, Linie: gerechnete Werte.

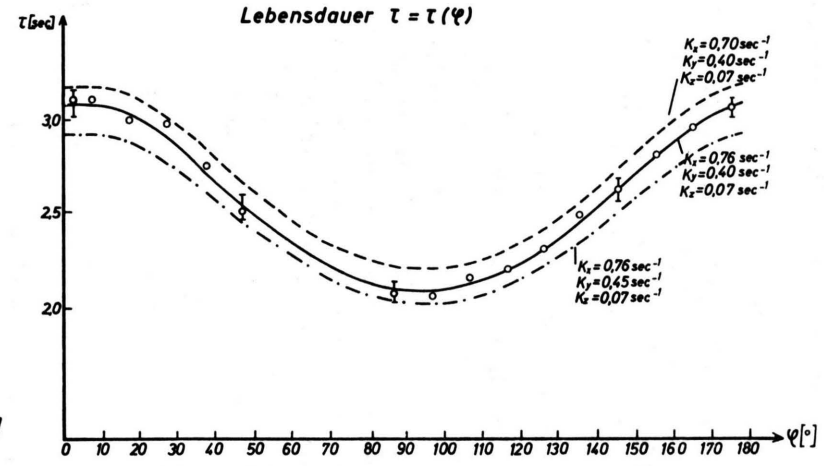


Abb. 10. Lebensdauer des Triplettzustandes von 1% N- $h_8$  in N- $d_8$  als Funktion des Drehwinkels  $\varphi$  bei  $H_0=50 \text{ kG}$ . Das  $H_0$ -Feld wurde in der  $ac$ -Ebene des Kristalls gedreht.  $T=4.2^\circ \text{ K}$ . Punkte: exp. Werte, Linie: gerechnete Werte.

Wellenfunktionen zu folgendem Hamilton-Operator beschrieben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SB}. \quad (2)$$

$\mathcal{H}_B$  ist der ortsabhängige Operator der Energie der Elektronen,  $\mathcal{H}_S$  der spinabhängige Operator und  $\mathcal{H}_{SB}$  der Operator der Spin-Bahn-Kopplung. Aus  $\mathcal{H}_S$  läßt sich ein Spin-Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_{SS}$  herleiten<sup>18</sup>:

$$\mathcal{H}_{SS} = D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + \mu_B(\mathbf{H}_0 g \mathbf{S}). \quad (3)$$

Dabei sind  $S = 1$ ,  $D$  und  $E$  die Feinstrukturparameter,  $\mathbf{S}$  der Operator des Gesam spins 1 mit den Komponenten  $S_x$ ,  $S_y$  und  $S_z$  und  $\mathbf{H}_0$  das äußere Magnetfeld.  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind die Molekülachsen (genauer die Hauptachsen des Feinstruktur tensors). Im untersuchten System haben die Parameter folgende Werte, die aus ESR-Messungen bestimmt werden<sup>19</sup>:

$$\begin{aligned} D/hc &= +0,0994 \text{ cm}^{-1}, \\ E/hc &= -0,0154 \text{ cm}^{-1}, \\ g(\text{isotrop}) &= 2,0025. \end{aligned}$$

Die Wellenfunktionen  $T_u$  der drei Komponenten von  $T_1$  sind im Nullfeld:

$$T_u = {}^3\Phi_1 \tau_u + \sum_j \kappa_{ju} \cdot {}^1\Phi_j \sigma \quad (4)$$

mit  $u = x, y$  und  $z$ .  $\tau_u$  sind die reinen Triplet-Spinfunktionen und  $\sigma$  ist die reine Singulett-Spinfunktion<sup>13</sup>.  $\Phi$  sind die Molekül-Wellenfunktionen erster Ordnung, also ohne Berücksichtigung der Multiplet-Mischung durch Spin-Bahn-Kopplung. Entscheidend für die weitere Diskussion ist, daß die Symmetrie der zugemischten Singulett-Funktionen  ${}^1\Phi_j$  immer dieselbe ist wie die des Zustands  ${}^3\Phi_1 \tau_u$ . Das folgt aus der Berechnung der Mischungskoeffizienten  $\kappa_{ju}$ , die nur dann nicht verschwinden, wenn die Darstellungen  $\Gamma$ , nach denen sich die Funktionen transformieren, der folgenden Beziehung genügen, die aus dem Matrixelementensatz der Darstellungstheorie direkt folgt:

$$\Gamma({}^3\Phi_1) \cdot \Gamma(\tau_u) = \Gamma({}^1\Phi_j). \quad (5)$$

Da jede Spinfunktion  $\tau_u$  eine andere Symmetrie hat<sup>14</sup>, folgt daraus, daß keine Singulett-Funktion  ${}^1\Phi_j$  in mehr als einer Komponente  $T_u$  enthalten ist, oder in anderen Worten, daß eine Komponente  $T_u$  höchstens solche Singulett-Funktions-Beimischungen

enthält, die in  $T_v$  und  $T_w$  nicht enthalten sind.

Im Magnetfeld werden die Funktionen  $T_y$  durch den Zeeman-Anteil  $\mu_B \mathbf{H}_0 g \mathbf{S}$  gemischt und es entstehen die Triplet-Zustände  $T_i$  mit  $i = +, 0, -$ :

$$T_i = \sum_u c_{iu} T_u. \quad (6)$$

Die Säkulardeterminante  $|\mathcal{H}_S^{uv}|$  zur Bestimmung der Mischungskoeffizienten  $c_{iu}$  vereinfacht sich wegen der Orthogonalität der  $\tau_u$  und  $\sigma$  und wegen der Symmetrierauswahlregeln in den Singulett-Beimischungen auf die Determinante des reinen Triplet-Zustands:

$$|\mathcal{H}_S^{uv}| = {}^3\Phi | \mathcal{H}_{SS}^{uv} | = {}^3\Phi | \langle \tau_u | \mathcal{H}_{SS} | \tau_v \rangle |. \quad (7)$$

Aus dem Säkulargleichungssystem lassen sich die neun Koeffizienten  $c_{iu}(\mathbf{H}_0, \varphi)$  für beliebige Orientierung  $\varphi$  und Feldstärken  $H_0$  mit Hilfe eines Computers exakt berechnen<sup>20</sup>. Bei  $H_0 \rightarrow \infty$  ergeben sich geschlossene Näherungsformeln für die  $|c_{iu}^\infty|^2$ , die in Tab. 1 angegeben sind. Sie sind nur noch von den

Tab. 1. Mischungskoeffizienten  $|c_{iu}^\infty|^2$  der Spinfunktionen im extremen Hochfeld.  $p, q, r$  sind die Richtungskosinus zwischen  $\mathbf{H}_0$  und den Molekülachsen  $x, y$  und  $z$  ( $p^2 + q^2 + r^2 = 1$ ).

$u$	$x$	$y$	$z$
$i^\infty = m_s$			
+1	$\frac{1-p^2}{2}$	$\frac{1-q^2}{2}$	$\frac{1-r^2}{2}$
0	$p^2$	$q^2$	$r^2$
-1	$\frac{1-p^2}{2}$	$\frac{1-q^2}{2}$	$\frac{1-r^2}{2}$

Richtungskosinus  $p, q$  und  $r$  zwischen  $\mathbf{H}_0$  und den Molekülachsen  $x, y$  und  $z$  abhängig. Abbildung 2 zeigt die  $|c_{iu}^\infty|^2$  bei der Drehung von  $\mathbf{H}_0$  in der  $ac$ -Ebene des Naphthalin-Kristalls. Bei  $H_0 = 50$  kG unterscheiden sie sich von den wahren  $|c_{iu}|^2$  um maximal 1,5%.

Für  $H_0 \rightarrow \infty$  wird die Energie  $\varepsilon_i$  der Zeeman-Komponenten  $T_i$  des Triplet-Zustands näherungsweise

$$\varepsilon_i^\infty = \varepsilon_{m_s} = \varepsilon_0 + m_s g \mu_B H_0 \quad (8)$$

mit  $m_s = +1, 0, -1$ .  $\varepsilon_0$  ist die Energie des Triplet-Zustands; die NFA ist vernachlässigt. Die maximale Abweichung vom exakten Wert ist bei 50 kG etwa

<sup>18</sup> Siehe z. B. S. P. MCGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, The Triplet State, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. 1969.

<sup>19</sup> M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. 3, 177 [1967].

<sup>20</sup> H. SIXL, Dissertation, Stuttgart 1971.



2%. Abbildung 1 zeigt das Termschema bei der speziellen Orientierung des Magnetfelds  $\varphi = 0$  (siehe Kap. 4).

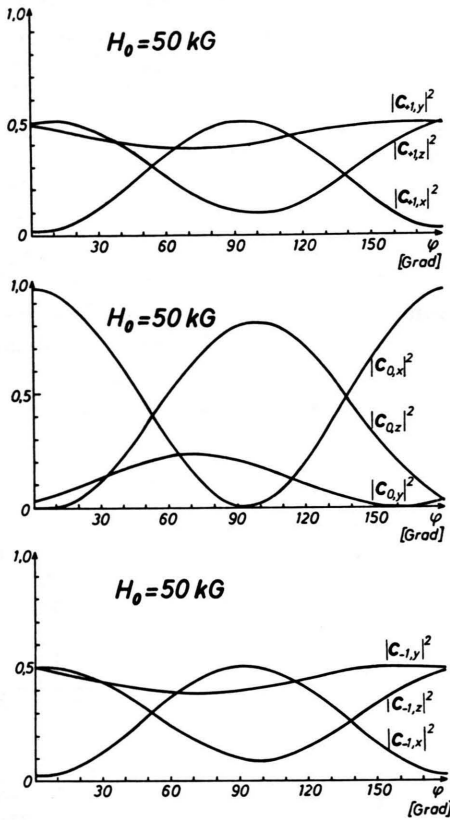


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der Quadrate der Mischungskoeffizienten  $c_{iu}$ . Das Magnetfeld (50 kG) wird in der  $ac$ -Ebene gedreht.

### Optische Übergangswahrscheinlichkeiten

Die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u^r$  für spontane Emission sind im Nullfeld <sup>21</sup>

$$k_u^r = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3 h} |\mathbf{M}_u|^2, \quad (9)$$

$$\mathbf{M}_u = \langle S_0 | e \mathbf{r} | T_u \rangle. \quad (10)$$

Dabei ist  $S_0$  die durch Spin-Bahn-Kopplung korrigierte Wellenfunktion des Singulett-Grundzustands oder eines vibronischen Anregungszustandes vom Singulett-Grundzustand.

Im Magnetfeld sind die Phosphoreszenz-Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_i^r$  aus den drei Kompo-

nenten  $T_i$  (Abb. 1):

$$k_i^r = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3 h} |\mathbf{M}_i|^2 = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3 h} |\langle S_0 | e \mathbf{r} | T_i \rangle|^2. \quad (11)$$

Mit den Gln. (6), (9) und (10) wird daraus

$$k_i^r = \sum_u |c_{iu}|^2 k_u^r, \quad (12)$$

wobei die Orthogonalität der  $\mathbf{M}_u$  vorausgesetzt wird.

Damit besteht die Möglichkeit, die Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_i^r$  im Hochfeld aus den Intensitäten  $I_i$  der Zeeman-Komponenten der Phosphoreszenz zu messen, wenn die Bevölkerung  $N_i$  der Zeeman-Niveaus bekannt ist [Gl. (1 a)] und sie hernach gemäß der Gl. (12) in die gesuchten  $k_u^r$  umzurechnen.

### Zerfallszeiten

Triplet-Zustände der aromatischen Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt strahlungslos desaktiviert. Beim niedersten Triplet-Zustand  $T_1$  vom Naphthalin ( $N-h_8$ ) ist dieser Anteil ca. 90%. Die strahlungslose Zerfallskonstante  $k_u^{ISC}$  (ISC = Intersystem Crossing) ergibt zusammen mit der Phosphoreszenz-Übergangswahrscheinlichkeit  $k_u^r$  die reziproke Lebensdauer einer Komponente  $T_u$ :

$$(t_u^{1/e})^{-1} = k_u^r + k_u^{ISC}. \quad (13)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß die strahlungslose Desaktivierung erster Ordnung nur in den  $S_0$ -Grundzustand erfolgt, und die Spin-Gitter-Relaxation (SGR) mit den Komponenten  $T_v$  und  $T_w$  vernachlässigbar ist.

Im Magnetfeld gilt für den Zerfall der Komponenten  $T_i$  eine zu Gl. (12) analoge Beziehung:

$$k_i = \sum_u |c_{iu}|^2 k_u. \quad (14)$$

Wenn, wie in den meisten Systemen, die Komponenten durch Spin-Gitter-Relaxation stark gekoppelt sind, zerfallen alle drei Komponenten gleich schnell mit der reziproken Lebensdauer:

$$(t^{1/e})^{-1} = \sum_i f_i k_i = \sum_i \sum_u f_i |c_{iu}|^2 k_u. \quad (15)$$

Dabei ist  $f_i$  der Bruchteil der Moleküle im Zustand  $T_i$ . Er weicht bei hohen Magnetfeldern und tiefen Temperaturen erheblich vom Wert 1/3 ab:

$$f_i = \frac{\alpha_i}{1 + \alpha_0 + \alpha_+}, \quad (16)$$

$$\alpha_i = N_i/N_{-1} = \exp\{(\varepsilon_{-1} - \varepsilon_i)/kT\}. \quad (17)$$

Bei 4,2 °K und 50 kG sind  $f_+ = 0,03$ ;  $f_0 = 0,16$  und  $f_- = 0,81$ .

<sup>21</sup> Siehe z. B. D. I. BLOCHINZEW, Grundlagen der Quantenmechanik, Harri Deutsch, Frankfurt 1966.

Wenn also alle drei Zeeman-Komponenten  $T_i$  wegen der SGR gleich schnell zerfallen, ist auch der Zerfallsverlauf der Gesamtphosphoreszenz exponentiell mit der Lebensdauer  $t^{1/e}$ . Aus der Anisotropie von  $t^{1/e}$  können gemäß der Beziehung (15) dennoch die einzelnen  $k_u$  bestimmt werden, weil das Magnetfeld  $\mathbf{H}_0$  je nach Orientierung dem niedersten – im wesentlichen alleine besetzten Zeeman-Zustand – verschiedene Nullfeld-Zustände  $T_u$  zumischt. Auf diese Anisotropie der Phosphoreszenz-Lebensdauer haben erstmals AZUMI, O'DONNELL und MCGLYNN<sup>22</sup> hingewiesen. Sie wurde bisher experimentell nicht verifiziert.

Die außerordentlich einfache Methode nach Gl. (15) aus der Anisotropie der Triplett-Lebensdauer die Zerfallskonstanten der Nullfeld-Komponenten zu berechnen, setzt zwei Bedingungen voraus: 1. Die SGR muß effektiv genug sein, um das Boltzmann-Gleichgewicht auch während des Zerfalls-Vorgangs aufrechtzuerhalten, was durch die gleiche Zerfallszeit aller drei Komponenten  $T_i$  geprüft werden kann. 2. Zur Auswertung von Gl. (15) müssen die anisotropen Mischungskoeffizienten  $|c_{iu}|^2$  bekannt sein, was die Kenntnis der Orientierung der Moleküle in der Einkristall-Matrix voraussetzt (siehe Tab. 2).

### Auswertungsverfahren

1. Zur experimentellen Bestimmung der relativen optischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u^r$  wird das Intensitätsverhältnis  $I_0/I_{-1}$  der beiden Phosphoreszenzlinien aus den Zeeman-Komponenten  $T_0$  und  $T_{-1}$  bei konstanter Feldstärke (50 kG) in Abhängigkeit von der Orientierung von  $\mathbf{H}_0$  gemessen. Für diese Orientierungen werden die  $|c_{iu}^\infty|^2$  nach Tab. 1 berechnet.

Nach den Formeln (1 a), (12), (17) und (8) ist

$$v = \frac{I_0}{I_{-1}} = \frac{\sum_u |c_{0u}|^2 \cdot k_u^r}{\sum_u |c_{-1u}|^2 \cdot k_u^r} e^{-g \mu_B H_0 / kT}, \quad (18)$$

woraus die Relativwerte der  $k_u^r$  bestimmt werden. Die Bestimmung ist für den 0–0-Übergang und jeden vibronischen Übergang getrennt durchzuführen.

Bei dieser Auswertung wird die Polarisation der Phosphoreszenz unterschlagen. Diese Näherung ist hier aus zweierlei Gründen möglich: 1. der Kristall

depolarisiert bei der verwendeten optischen Anordnung die Phosphoreszenz weitgehend. 2. Die experimentellen Ergebnisse (s. Kap. 5) zeigen, daß  $k_x^r$  etwa 50-mal so groß wie  $k_y^r$  und  $k_z^r$  ist, so daß von der Summe in (18) im wesentlichen nur ein Glied stehen bleibt. Dadurch würde das Polarisationsglied  $\sin^2(\mathbf{E}_u, \mathbf{H}_0)$  herausfallen<sup>23</sup> ( $\mathbf{E}_u$  ist der elektrische Lichtvektor der Phosphoreszenz aus der Komponente  $T_u$ ).

2. Zur Bestimmung der Zerfallskonstanten  $k_u$  wird die Lebensdauer der einzelnen Zeeman-Komponenten und der Zerfallsverlauf der Gesamtphosphoreszenz bei 50 kG in Abhängigkeit von der Orientierung von  $\mathbf{H}_0$  gemessen. Wenn alle Zeitkonstanten übereinstimmen, ist damit die thermische Relaxation des Triplett-Zustands gewährleistet. Nach Gl. (15) können dann die  $k_u$  bestimmt werden.

### 3. Apparatur

Abbildung 3 zeigt schematisch den Versuchsaufbau. Die Kristalle K befinden sich im Heliumbad auf der Temperatur von 4,2 °K. Sie wurden auf einer Seite mit dem UV-Licht einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Os-

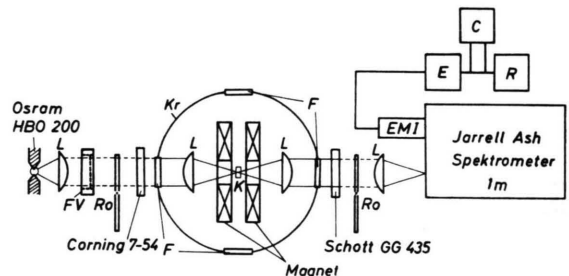
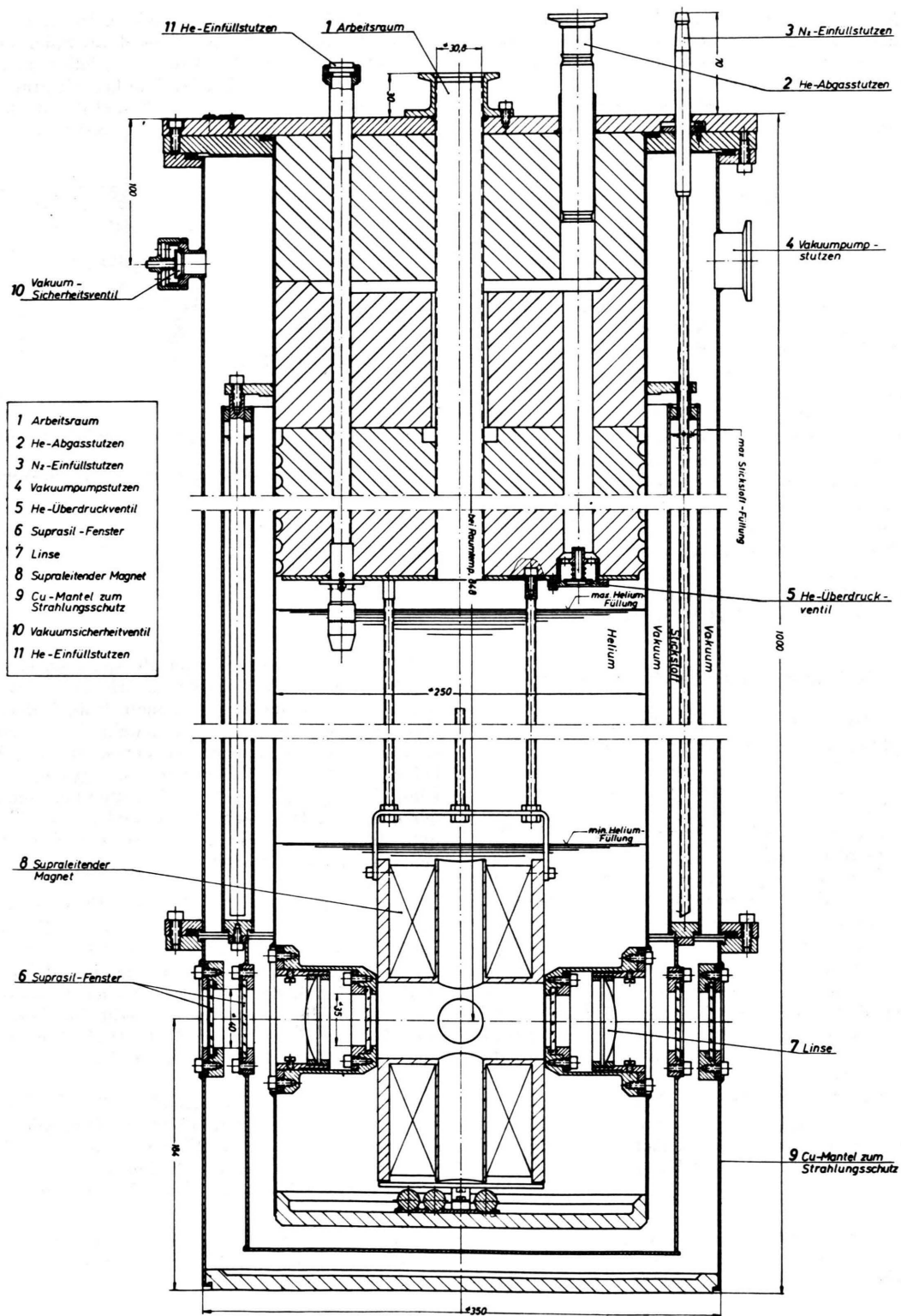


Abb. 3. Schematisches Versuchsaufbau. K = Kristall, Kr = Kryostat, F = Quarzfenster, L = Quarzlinsen, FV = Photoverschluß, EMI = Photomultiplier, Ro = Rotor, E = Elektrometer, C = Lin-Log-Converter, R = Schreiber.

ram HBO 200) optisch angeregt. Dadurch erhöht sich die Proben temperatur, wenn überhaupt, um weniger als 0,2 °K, was durch die Messung des Boltzmann-Faktors festgestellt wurde (s. Kap. 5). Von der davon abgewandten Seite wurde die Phosphoreszenz gemessen. Bei dieser Anordnung wird das Anregungslicht vom Kristall vollständig absorbiert, während das Phosphoreszenzlicht nicht reabsorbiert wird. Die Filter und die phasenverschoben rotierenden Blenden (Ro) dienen der Erzielung hoher Streulichtfreiheit. Für die Messung der Zerfallszeit konnte das Anregungslicht mit einem zusätzlich eingebauten Photoverschluß FV (Compur-Elektronik-5-FS) unterbrochen werden.

<sup>22</sup> T. AZUMI, C. M. O'DONNELL u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **45**, 2735 [1966].

<sup>23</sup> D. KILPPER, Diplomarbeit, Stuttgart 1971.



Der Magnet besteht aus einem Paar von supraleitenden Spulen in Helmholtz-Anordnung mit einer freien Bohrung von 50 mm und einem freien Spulenabstand von 30 mm (Siemens). Die maximale Feldstärke beträgt 53 kG. Der Kryostat (Siemens) hat für die transversale und longitudinale Durchstrahlung des Probenvolumens vier Quarzfenster (Suprasil) bei 4,2 °K (Abb. 4).

Zur spektralen Zerlegung der Phosphoreszenz diente ein handelsüblicher Jarrell-Ash-1 m Czerny-Turner-Monochromator mit einem Gitter von 1180 L/mm, blazed 5000 Å. Die kleinste Halbwertsbreite der Phosphoreszenzlinien war apparativ bedingt 1 cm<sup>-1</sup>. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses  $v$  zweier Zeeman-Komponenten im Abstand von 5 cm<sup>-1</sup> hängt von der Größe von  $v$  selbst stark ab. Bei Werten von  $v$  zwischen 0,1 und 10 beträgt der relative Fehler 2%, bei  $v=0,02$  beträgt er schon 50%. Dieser starke Anstieg hat seine Ursache in den breiten Flanken der Spektrallinien bei Verwendung des Einfach-Monochromators. Die Genauigkeit der Bestimmung der  $k_u^r$  wird durch diesen Streulichtanteil begrenzt.

Der optische Nachweis geschah photoelektrisch mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (EMI 6256) und einem nachfolgenden Elektrometer (Keithley Mod. 602). Die Spektren wurden direkt von einem Schreiber registriert, während die Zerfallskurven vorher von einem Lin-Log-Converter (hp 7563 A) transformiert wurden.

#### 4. Kristalle und deren Orientierung

Verwendet wurden Mischkristalle aus perdeuteriertem Naphthalin (N-d<sub>8</sub>) als Wirt und Naphthalin (N-h<sub>8</sub>) als Gast. Die Konzentrationen von N-h<sub>8</sub> betrugen 0,2%, 1%, 2% und 5%. Die Kristalle wurden im Stuttgarter Kristalllabor hergestellt. Das N-d<sub>8</sub>-Rohmaterial (Firma Merck, Darmstadt) wurde zonengereinigt, das N-h<sub>8</sub> wurde außerdem mit Kalium gereinigt und anschließend noch einmal zonengereinigt. Dann wurden die Substanzen gemischt und in abgeschmolzenen Glasröhrchen zu Einkristallen gezogen.

Diese isotopisch verdünnten Mischkristalle wurden bzgl. ihrer Fluoreszenz<sup>24</sup>, ihrer Phosphoreszenz<sup>1, 2, 25</sup>, ihrer verzögerten Fluoreszenz<sup>1</sup>, ihrer ESR<sup>19</sup> und ihrer optischen Elektronenspin-Polarisation<sup>26, 27</sup> ausführlich untersucht. Die N-h<sub>8</sub>-Moleküle stellen im Triplett-Zustand Fallen einer Tiefe von ca. 100 cm<sup>-1</sup> dar, so daß bei 4,2 °K die Anregungsenergie in den N-h<sub>8</sub>-Molekülen matrix-isoliert ist. Die Desaktivierung kann nur strahlend oder strahlungslos direkt in den Molekül-Grundzustand oder dessen vibronische Zustände erfolgen. Damit ist gewährleistet, daß alle beobachtete Phosphoreszenz von den N-h<sub>8</sub>-Molekülen abgestrahlt wird.

Naphthalin kristallisiert monoklin. Die Einheitszelle enthält 2 Moleküle A und B, die durch Spiegelung an der *ac*-Ebene und anschließende Translation ineinander übergeführt werden (Abb. 5). Alle kristallographischen Daten sind bekannt<sup>28</sup>. In Tab. 2 sind die Winkel zwischen den Molekülachsen und den Kristallachsen angegeben.

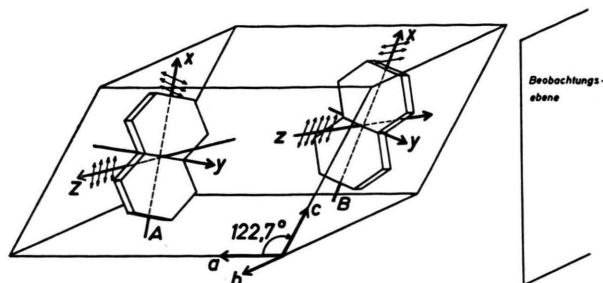


Abb. 5. Einheitszelle von Naphthalin (nicht maßstäblich).

Tab. 2. Winkel zwischen Molekül- und Kristallachsen<sup>28</sup>.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>a</i>	$\chi = 115,8^\circ$	$\chi' = 71,2^\circ$	$\chi'' = 32,8^\circ$
<i>b</i>	$\psi = 102,6^\circ$	$\psi' = 29,4^\circ$	$\psi'' = 116,3^\circ$
<i>c'</i>	$\omega = 29,0^\circ$	$\omega' = 68,2^\circ$	$\omega'' = 71,9^\circ$

Wegen der Anisotropie der Phosphoreszenz wurden die Kristalle im Magnetfeld so orientiert, daß beide Moleküle — A und B — magnetisch äquivalent sind. Das ist dann und nur dann gewährleistet, wenn die Cosinus zwischen  $\mathbf{H}_0$  und den entsprechenden Achsen beider Moleküle gleich sind:  $p_A = p_B$ ,  $q_A = q_B$ ,  $r_A = r_B$ . Diese Bedingung fordert die Orientierung von  $\mathbf{H}_0$  in der *ac*-Ebene. Dann sind die A- und B-Moleküle nicht unterscheidbar, was die Analyse der optischen Messungen sehr vereinfacht oder in manchen Fällen sogar erst ermöglicht.

Zur Orientierung von  $\mathbf{H}_0$  in der *ac*-Ebene wurden die Kristalle in ihrer *ab*-Spaltebene zu 1 mm dicken Platten gespalten und mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops so auf einen Kristallhalter montiert, daß die Kristall-*b*-Achse mit der Drehachse des Kristallhalters zusammenfiel, die ihrerseits senkrecht im Magnetfeld orientiert war. Diese Kristallhalter-Drehachse hat ihren Sitz in der senkrechten zentralen Bohrung des Kryostaten.

Der Drehwinkel  $\varphi$  ist folgendermaßen definiert: Der Einheitsvektor  $\mathbf{n}$  sei parallel zu den Projektionen beider Moleküle auf die *ac*-Ebene (Abb. 6).  $\varphi$  ist der Winkel zwischen  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{H}_0$ . Er konnte von 0° bis 360° mit einer Genauigkeit von  $\pm 4^\circ$  eingestellt werden.

<sup>24</sup> E. F. SHEKA, Opt. Spektr. USSR **5**, 360 [1961].

<sup>25</sup> M. A. EL-SAYED, M. T. WAUK u. G. W. ROBINSON, Mol. Phys. **5**, 205 [1962].

<sup>26</sup> M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Proc. of the XIV. Colloque Ampere 1966, R. BLINC, editor, Amsterdam 1967. — M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Lett. **2**, 14 [1968].

<sup>27</sup> M. SCHWOERER u. H. SIXL, Z. Naturforsch. **24 a**, 952 [1969].

<sup>28</sup> D. M. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **10**, 504 [1957].



Das aktive Probenvolumen war eine runde Platte von 1 mm Dicke und 6 mm Durchmesser.

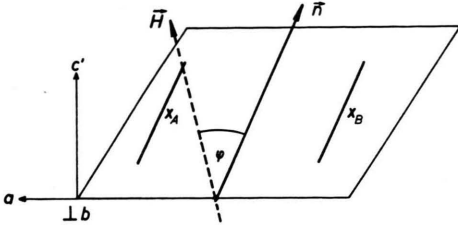


Abb. 6. Projektion der Molekül-x-Achsen auf die  $ac$ -Ebene. Definition des Drehwinkels  $\varphi$  (s. Text).

## 5. Experimentelle Ergebnisse

### Nullfeldspektrum

Das Phosphoreszenzspektrum stimmt mit dem von PORT und WOLF<sup>1</sup> und von HANSON<sup>2</sup> beschriebenen überein. Zwischen dem 0-0-Übergang bei 21 208  $\text{cm}^{-1}$  und 19 433  $\text{cm}^{-1}$  enthält das Spektrum bei linearer Verstärkung mindestens 13 mittlere bis starke vibronische Linien mit einer Linienbreite  $\delta\tilde{\nu} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$ . Im folgenden werden nur der 0-0-Übergang und der vibronische Übergang im Abstand  $\Delta\tilde{\nu} = 1629 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben. Letzterer wurde von HANSON der Anregung einer  $B_{3g}$ -Schwingung zugeordnet<sup>2</sup>.

### Zeeman-Aufspaltung

Abbildung 7 zeigt die Zeeman-Aufspaltung der beiden Phosphoreszenz-Übergänge bei jeweils zwei verschiedenen Orientierungen ( $\varphi = 50^\circ$  und  $150^\circ$ ) und der Feldstärke  $H_0 = 50 \text{ kG}$ . Die Intensitätsverhältnisse  $v = I_0/I_{-1}$  beider Übergänge bei gleichem  $\varphi$  sind verschieden. Daraus erkennt man qualitativ die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_i^r$  von den Zeeman-Komponenten zum  $S_0$ -Grundzustand und zum vibronisch angeregten  $S_0$ -Zustand.

Die Intensitätsverhältnisse  $v = I_0/I_{-1}$  wurden als Funktion der Magnetfeldorientierung  $\varphi$  für beide Übergänge gemessen (Abb. 8 und 9). Fast alle übrigen vibronischen Linien verhalten sich wie der 0-0-Übergang. Es war für Verhältnisse  $v$ , die kleiner als 0,06 sind, sehr schwierig, genaue Werte zu ermitteln, da die spektrale Auflösung sowohl wegen des Streulichts als auch wegen der  $C_{13}$ -Isotope nicht ausreichte.

Das Intensitätsverhältnis der oberen und unteren Zeeman-Komponente  $I_+/I_-$  wurde unabhängig von  $\varphi$  zu 0,04 gemessen und ist somit gleich dem Boltzmann-Faktor.

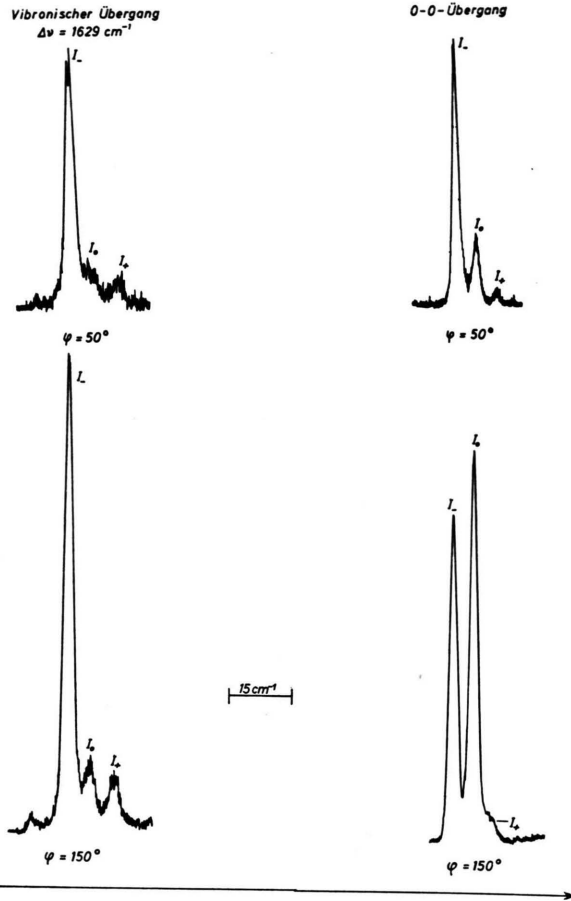


Abb. 7. Die beiden untersuchten Phosphoreszenzlinien von 1% N-h<sub>8</sub> in N-d<sub>8</sub> bei  $H_0 = 50 \text{ kG}$  und  $4,2^\circ \text{K}$ . Rechts: 0-0-Übergang; links: vibr. Übergang  $\Delta\tilde{\nu} = 1629 \text{ cm}^{-1}$ . Magnetfeldorientierung: oben  $\varphi = 50^\circ$ ; unten  $\varphi = 150^\circ$ . Jeder Übergang ist in die 3 Zeeman-Komponenten  $I_+$ ,  $I_0$ ,  $I_-$  aufgespalten.  $I_0$  ist unverschoben gegenüber dem Übergang bei  $H_0 = 0 \text{ kG}$ .

Die Auswertung der Anisotropie der Intensitätsverhältnisse nach Gl. (18) ergibt die gesuchten relativen optischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u^r$

Tab. 3. Experimentelle Ergebnisse der relativen optischen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u^r$  und der totalen Übergangswahrscheinlichkeiten  $k_u$  aus den drei Nullfeldkomponenten  $T_u$  in den  $S_0$ -Zustand.

	Relative optische Übergangswahrscheinlichkeiten			Totale Übergangswahrscheinlichkeiten ( $\text{sec}^{-1}$ )		
	$k_x^r$	$k_y^r$	$k_z^r$	$k_x$	$k_y$	$k_z$
0-0-Übergang	1	0,010 $\pm 0,005$	0,03 $\pm 0,01$	0,76 $\pm 0,08$	0,40 $\pm 0,04$	0,07 $\pm 0,01$
$\Delta\tilde{\nu} = 1629 \text{ cm}^{-1}$ vibronischer Übergang	1	7 $\pm$ 2	3 $\pm$ 1			

(Tab. 3). Die dazu notwendige Voraussetzung des Boltzmann-Gleichgewichts (keine OEP) wird im nächsten Abschnitt aus den Zerfallskurven bewiesen. Die mit den Werten der Tab. 3 berechneten Intensitätsverhältnisse sind in die Abb. 8 und 9 als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Zur Abschätzung der Genauigkeit der Methode enthalten beide Abbildungen auch mit anderen Parametern berechnete Kurven (gestrichelt).

Die Ergebnisse sind unabhängig von der N-h<sub>8</sub>-Konzentration.

### *Zerfall und Lebensdauer*

Der Zerfallsverlauf der Phosphoreszenz bei  $H_0 = 50$  kG ist exponentiell. Die Gesamtphosphoreszenz und die einzelnen Zeeman-Komponenten haben identische Lebensdauern, die jedoch stark von der Magnetfeldorientierung abhängen (Abb. 10). Die Identität aller Lebensdauern bei  $\varphi = \text{const}$  beweist das thermische Gleichgewicht zwischen  $T_{+1}$ ,  $T_0$  und  $T_{-1}$ , wie es zur Auswertung der Intensitätsverhältnisse vorausgesetzt wurde. Aus der Anisotropie von  $t^{1/e}$  wurden nach Gl. (15) die Zerfallswahrscheinlichkeiten  $k_u$  bestimmt (Tab. 3). Die Anpassung der berechneten Kurve an die experimentellen Punkte ergibt mehrere Möglichkeiten für ein Zahlentripel  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ . Für eindeutige Aussagen wurde daher ein Rohwert für  $k_z$  verwendet<sup>27</sup>.

## 6. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse für die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten beim 0–0-Übergang bestätigen die Theorien der Spin-Bahn-Kopplung von VEEMAN und V. D. WAALS<sup>15</sup> und von HENRY und SIEBRAND<sup>16</sup>, wonach die Phosphoreszenz den  $\pi\sigma^*$ - und  $\sigma\pi^*$ -Übergängen innerhalb der Multipletts „gestohlen“ wird. Die Phosphoreszenz aus  $T_x$  (97%) kann nicht von  $\pi\pi^*$ -Übergängen „gestohlen“ werden. Lediglich die Phosphoreszenz aus  $T_z$  (2%) kann von  $\pi\pi^*$ -Zumischungen verursacht werden, während die aus Symmetriegründen ganz verbotene Strahlung aus  $T_y$  (1%) nicht erklärt werden kann. Vermutlich wird sie von Kristallfeld- oder Phononen-Wechselwirkungen verursacht, denn eine vibronische Kopplung kommt beim 0–0-Übergang nicht in Betracht.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem  $\Delta\tilde{\nu} = 1629$

cm<sup>-1</sup>-Übergang. Er ist einer der wenigen Übergänge, die eine nicht totalsymmetrische Schwingung im Grundzustand – im vorliegenden Falle nach HANSON eine B<sub>3g</sub>-Schwingung<sup>2</sup> – anregen. Die Strahlung dieses Übergangs stammt überwiegend aus  $T_y$  und  $T_z$  und nur zu etwa 10% aus  $T_x$ . Nach dem Matrixelementensatz der Gruppentheorie ist dieser Übergang  $y$ -polarisiert aus  $T_x$  und/oder  $x$ -polarisiert aus  $T_y$ . Die Strahlung aus  $T_z$  ist verboten. Diese Auswahlregeln bestätigten sich nicht.  $T_z$  strahlt mit etwa 35% der Intensität der anderen beiden Komponenten. Vermutlich ist auch dieser – äußerst schwache – Übergang vom Kristall beeinflusst, was durch Variation des Wirtsgitters geprüft werden könnte.

Die strahlungslosen Zerfallskonstanten stimmen mit den ESR-Messungen<sup>27</sup> bei  $H_0 \approx 3$  kG überein. Damit ist die Voraussetzung der Unabhängigkeit der Zerfallskonstanten  $k_u$  vom Magnetfeld bestätigt.  $H_0$  mischt lediglich die drei Komponenten gemäß Gl. (6). Das bedeutet, daß die Spin-Bahn-Kopplung – was immer vorausgesetzt wurde – unabhängig vom Magnetfeld ist:  $\kappa_{ju} = \text{const}$ .

Die Auswahlregeln für die strahlungslose Desaktivierung sind im Naphthalin stark verschieden von den Phosphoreszenz-Auswahlregeln. Beim Chinoxalin und anderen Aza-Kohlenwasserstoffen ist dieser Unterschied nicht so ausgeprägt. Beim Naphthalin jedoch wird insbesondere  $T_y$  stark strahlungslos deaktiviert. Nach HENRY und SIEBRAND wird dieser Befund auch durch  $\pi$ - $\sigma$ -Kopplung erklärt. Die Autoren berechneten aus einem gemeinsamen Spin-Bahn- und vibronischen Kopplungsmechanismus das Verhältnis  $k_x/k_y = 5$ , welches mit dem experimentellen Ergebnis von etwa 2 ungefähr übereinstimmt<sup>29</sup>.

Die Thermalisierung innerhalb der Triplett-Komponenten bei 50 kG stimmt nicht mit dem Befund bei 3 kG überein, wo eine stationäre OEP vorliegt<sup>26, 27</sup>. Daraus folgt ein starkes Ansteigen der Spin-Gitter-Relaxationswahrscheinlichkeit  $w$  mit steigendem Magnetfeld, also mit steigender Energie.

Wir danken Prof. Dr. H. C. WOLF für die hervorragenden Arbeitsbedingungen im Institut. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des SFB 67 durchgeführt.

<sup>29</sup> B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **54**, 1072 [1971].