

It should be emphasized that the interaction introduced by the commutator series

$$U^{-1} H_{\text{rad}} U = H_{\text{rad}} - \int d^3\mathbf{r} j_{\mu}(\mathbf{r}) A_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (14) \\ + \frac{i}{2!} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' [j_{\mu}(\mathbf{r}) A_{\mu}(\mathbf{r}), j_{\nu}(\mathbf{r}') Z_{\nu}(\mathbf{r}')] + \dots$$

is different from the usual one. The term proportional to  $e^2$  in the series (14) leads to encouraging results which are discussed in <sup>1</sup>.

## 5. Conclusion

In conclusion it should be remarked that the proposed quantization scheme leads to the correct clas-

sical limit because for  $c$ -numbers the commutators in (12) vanish. But of course this treatment of interacting fields has to be confronted with all the well established experimental results of QED. It may turn out that the commutator series (12) breaks off at some term for renormalizable theories, as found in the non-relativistic example. For answering these questions a discussion of the higher commutators in (14) is necessary.

## Acknowledgment

The author would like to thank W. C. HENNEBERGER for very useful discussions, for correspondence, and for reading the manuscript.

# Optische Kern-Spin-Polarisation in Molekül-Kristallen \*

H. SCHUCH, D. STEHLIK und K. H. HAUSSER

Max-Planck-Institut, Abteilung Molekulare Physik, Heidelberg, Germany

(Z. Naturforsch. 26 a, 1944—1969 [1971]; eingegangen am 20. August 1971)

This paper deals with the polarisation of nuclei in molecular crystals due to their hyperfine interaction with optically excited triplet states and excitons, a phenomenon which is termed optical nuclear polarisation (ONP).

A theory is presented which extends the mechanisms of dynamic nuclear polarisation (Overhauser effect) to the case of spin systems containing triplet states with  $S=1$  and nuclei with  $I=1/2$ . In this mechanism the optical electron polarisation (OEP) caused by symmetry selection rules for intersystem crossing to and from the magnetic triplet sublevels is assumed to be transferred to the nuclear magnetic substates by efficient hyperfine relaxation transitions.

The adiabatic fast passage is used to detect the nuclear polarisation. The advantages and conditions of this technique as compared to other nmr techniques are discussed.

ONP results at room temperature are given as a function of the external field  $H_0$ , its orientation with respect to the crystalline axes, the intensity and frequency of the exciting light and the concentration and types of guest molecules. In phenazine crystals relative polarisation factors up to 50 are found with marked orientation dependencies even in fields as high as 11 kG. These results can be interpreted in principle in terms of the presented theory. However, in low fields (0–200 G) where ONP caused by hyperfine relaxation vanishes, large polarisations are found in doped crystals of fluorene and anthracene. The maximum absolute polarisation in fluorene doped with acridine is  $3.6 \cdot 10^{-4}$  at  $H_0=80$  G corresponding to a relative polarisation factor of  $\sim 10^4$ . The effect of doping is discussed. Reference is made to a possible ONP mechanism <sup>3</sup> which is able to produce large nuclear polarisations at low fields.

## I. Einleitung

Die 1967 entdeckte <sup>1</sup> Polarisation von Protonen durch Licht beruht auf Wechselwirkungen zwischen Kernen mit dem Spin  $I=1/2$  und den beiden Elektronen mit dem Spin  $S=1$  von optisch angeregten paramagnetischen Triplettzuständen. In dieser Arbeit wird über eine systematische Untersuchung dieses

als optische Kernpolarisation (ONP) bezeichneten Effekts in aromatischen Molekülkristallen bei Zimmertemperatur berichtet. Dabei wurden folgende Parameter variiert:

1. Art und Konzentration der Gastmoleküle,
2. Größe des äußeren Magnetfeldes  $H_0$  und seine Orientierung relativ zu den Kristallachsen,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. H. HAUSSER, Abteilung für Molekulare Physik, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29.

\* Ein Teil der hier dargestellten Ergebnisse wurde auf dem V. Molecular Crystals Symposium, Philadelphia, Juni 1970,

dem XVI. Colloque Ampère, Bukarest, September 1970, und dem IV. International Symposium on Magnetic Resonance, Israel, August 1971, vorgetragen.

<sup>1</sup> G. MAIER, U. HAEBERLEN, H. C. WOLF u. K. H. HAUSSER, Phys. Lett. 25 A, 384 [1967].



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.

3. Intensität und Frequenz des eingestrahnten Lichts.

Die Abhängigkeit von dem ebenfalls wichtigen Parameter Temperatur soll dagegen einer späteren Publikation vorbehalten bleiben.

Im theoretischen Teil wird einer der möglichen Mechanismen dieser ONP behandelt, wobei sich wesentliche Unterschiede zwischen hohem und niedrigem Magnetfeld ergeben. Im hohen Feld können die Ergebnisse zumindest im Prinzip auf Grund von Übertragung einer Polarisation der elektronischen Spins  $S$  auf die Kerne durch Relaxationswechselwirkung entsprechend einem modifizierten Overhauser-Effekt erklärt werden, wobei die Polarisation der Spins  $S$  ihrerseits durch selektive Besetzung der drei Triplettunterniveaus infolge der Symmetrie-Auswahlregeln der Spin-Bahn-Kopplung zustande kommt<sup>2</sup>. Zum Unterschied davon können die Resultate im niederen Feld sicher nicht auf diesem Relaxationsmechanismus beruhen; ein Ansatz zu ihrer Interpretation wird in einer gesonderten Arbeit gegeben<sup>3</sup>.

## II. Theorie der ONP analog dem Overhauser-Effekt

Bei der Erzeugung von optisch angeregten Triplett-Zuständen ist nicht anzunehmen, daß sich die Elektronenspins  $S$  auf die drei Triplett-niveaus von Anfang an nach dem Boltzmann-Gleichgewicht verteilen. Man könnte ganz allgemein eine Gleichverteilung erwarten; experimentelle Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Besetzung auf Grund von Symmetrie-Auswahlregeln der Spin-Bahn-Kopplung in vielen Fällen sehr selektiv erfolgt<sup>2</sup>; selbstverständlich strebt das System mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $\tau_1$  der Spins  $S$  auf die Boltzmann-Verteilung zu. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die ONP infolge Übertragung der Polarisation der Elektronenspins  $S$  auf die Kernspins  $I$  durch Relaxationsprozesse entsteht, d. h. daß es sich bei der ONP um eine Variante der dynamischen Kernpolarisation (DNP) durch Overhauser-Effekt handelt. Die dazu erforderliche Zeitabhängigkeit der Elektron-Kernspin-Kopplung entsteht in Molekulkristallen infolge der Diffusion der Triplettexcitonen oder, im Fall lokali-

sierter Anregungszustände, durch die elektronischen Relaxationszeiten. Wir wollen im folgenden die Theorie des Overhauser-Effekts soweit modifizieren, daß wir sie auf Triplettzustände in Molekulkristallen anwenden können. Dabei gehen wir von einem Handbuchartikel über DNP aus<sup>4</sup> und schließen uns auch soweit möglich an die darin benutzte Nomenklatur an.

### 1. Hamilton-Operator

Nach Separation der Anteile in Orts- und Spinraum im Gesamt-Hamilton-Operator des Kern-Elektron-Systems bleibt der Spin-Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{FS}} + \mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{S}} + \mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{I}} + \mathcal{H}_{\text{II}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} \quad (1)$$

$$\text{mit } \mathcal{H}_{\text{FS}} = \sum_j \{ D S_{ij}^2 + E (S_{xj}^2 - S_{yj}^2) \}, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{S}} = \beta \sum_j \mathbf{H}_0 \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{I}} = \mu_{\text{K}} \sum_i g_i^{\text{I}} (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{I}_i), \quad (4)$$

$$\mathcal{H}_{\text{II}} = h \sum_{i>j} \mathbf{I}_i \cdot \hat{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{I}_j, \quad (5)$$

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = h \sum_{i,j} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} = h \sum_{i,j} a_{ij} (\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{S}_j) + \sum_{i,j} (\mathbf{I}_i \cdot \hat{\mathbf{A}}_{\text{d}} \cdot \mathbf{S}_j). \quad (6)$$

$\mathcal{H}_{\text{FS}}$  ist der Feinstrukturoperator, der durch die Dipolwechselwirkung der beiden zum Triplettzustand beitragenden Elektronenspins gegeben ist. Sein Hauptachsensystem wurde in Gl. (2) als Koordinatensystem gewählt und kann noch von der Natur der Triplettanregung als lokalisierter Zustand bzw. delokalisiertes Exciton abhängen.  $\mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{S}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{Z}}^{\text{I}}$  sind die bekannten Zeeman-Energien.  $\mathcal{H}_{\text{II}}$  ist die Dipolwechselwirkung unter den Kernspins,  $\mathcal{H}_{\text{HFS}}$  die Kern-Elektron-Wechselwirkung, die sich aus skalarer Kontaktwechselwirkung und dipolarer Kopplung zusammensetzt.

Eine räumliche Bewegung der Kernspins führt zu einer Zeitabhängigkeit von  $\mathcal{H}_{\text{II}}$  und damit reiner Kernspinrelaxation. Weitere Relaxationswechselwirkung der Kerne, z. B. durch Spindiffusion zu paramagnetischen Verunreinigungen der Kristalle, wurde in Gl. (1) nicht berücksichtigt. Dasselbe gilt für alle

<sup>2</sup> M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Proc. XIV. Coll. Ampère, Ljubljana 1966. — J. H. VAN DER WAALS u. M. S. DE GROOT, The Triplet State, Int. Symp. Beirut, 1967, A. B. ZAHLAN, ed. — H. SIXL u. M. SCHWOERER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1383 [1970].

<sup>3</sup> J. P. COLPA, K. H. HAUSSE u. D. STEHLIK, Z. Naturforsch. **26 a**, 1792 [1971].

<sup>4</sup> K. H. HAUSSE u. D. STEHLIK, Adv. Mag. Res., Vol. 3 [1968], J. S. WAUGH, ed.

Relaxationsprozesse der Triplett-Elektronenspins, die nicht durch Hyperfeinwechselwirkung mit Kernspins zustande kommt.

$\mathcal{H}_{\text{HFS}}$  bewirkt als zeitabhängige Störung Relaxation (s. 1.4) und trägt nicht zur Energieaufspaltung bei. Das Energieniveauschema des Spinsystems wird durch die zeitunabhängigen Anteile in Gl. (1) gegeben. Dazu zählen die Terme (2), (3) und (4), aber auch (5), falls keine molekulare Beweglichkeit im Kristall mehr möglich ist. Da jedoch die Kernspin-Dipolfelder höchstens einige Gauß sein können, dominiert die Kern-Zeeman-Energie schon bei Feldern oberhalb 10 Gauß. Zur Vereinfachung werden folgende Annahmen gemacht:

1. Der Hamilton-Operator setzt sich aus der Summe von Zweispinsystemen zusammen, die aus je einem Triplett-Elektronenspin  $S=1$  und einem Kernspin  $I=1/2$  bestehen.

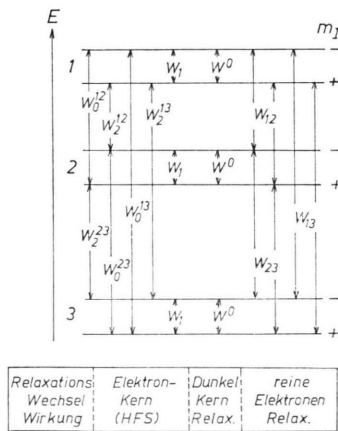


Abb. 1. Niveauschema und Relaxationsraten des Kern-Elektron-Zwei-Spin-Systems.

2. Die Kern-Zeeman-Energie sei groß gegen die statische Kern-Dipolenergie ( $\mathcal{H}_Z^I \gg \mathcal{H}_{\text{II}}$ ), so daß die Kernzustände durch die magnetischen Quantenzahlen  $m = \pm 1/2$  beschrieben werden.

Das Energieniveauschema besteht damit aus sechs Energielagen, wobei die drei elektronischen Eigenzustände zum Hamilton-Operator  $\mathcal{H}_{\text{FS}} + \mathcal{H}_Z^S$  (nach absteigender Energie  $E_1, E_2, E_3$  genannt) jeweils zweifach durch die Kern-Zeeman-Energie aufgespalten sind (Abb. 1).

## 2. Ratengleichungen und Berechnung der Kernpolarisation

Das Ziel ist die Berechnung der Kernpolarisation  $p$ , definiert durch

$$p = \frac{\sum_i (N_{i+} - N_{i-})}{\sum_i (N_{i+} + N_{i-})} = \frac{p'}{\sum_i (N_{i+} + N_{i-})}. \quad (7)$$

Das eingeschlagene Verfahren folgt der von SOLOMON<sup>5</sup> für das Spinsystem  $I=S=1/2$  durchgeführten Rechnung. Es muß für den hier vorliegenden Fall ausgedehnt werden, ferner sollen die gemachten Annahmen zusammengestellt werden.

Die Besetzung der einzelnen Niveaus wird u. a. durch die Relaxationsraten bestimmt, die in Elektron-Kern (HFS)-Übergänge, Kernrelaxation ohne Beteiligung der Triplett-Zustände und reine Triplett-Elektronen-Relaxationsprozesse unterteilt seien (Abb. 1). Die Berechnung von (7) setzt eine Lösung der Ratengleichungen voraus. Darin seien zunächst nur die Elektron-Kern-Relaxationsprozesse explizit ausgeschrieben. Wegen ihrer unterschiedlichen Größen werden die energieaufnehmenden ( $\uparrow$ ) bzw. -abgebenden ( $\downarrow$ ) Prozesse verschieden indiziert.

$$dN_{1+}/dt = -(w_{1\uparrow} + w_{2\uparrow}^{12} + w_{2\uparrow}^{13}) N_{1+} + w_{1\downarrow} N_{1-} + w_{2\downarrow}^{12} N_{2-} + w_{2\downarrow}^{13} N_{3-} + \dots, \quad (8.1)$$

$$dN_{2+}/dt = -(w_{1\uparrow} + w_{0\uparrow}^{12} + w_{0\uparrow}^{23}) N_{2+} + w_{0\downarrow}^{12} N_{1-} + w_{1\downarrow} N_{2-} + w_{2\downarrow}^{23} N_{3-} + \dots, \quad (8.2)$$

$$dN_{3+}/dt = -(w_{1\uparrow} + w_{0\uparrow}^{13} + w_{0\uparrow}^{23}) N_{3+} + w_{0\downarrow}^{13} N_{1-} + w_{0\downarrow}^{23} N_{2-} + w_{1\downarrow} N_{3-} + \dots, \quad (8.3)$$

$$dN_{1-}/dt = + w_{1\uparrow} N_{1+} + w_{0\uparrow}^{12} N_{2+} + w_{0\uparrow}^{13} N_{3+} - (w_{1\downarrow} + w_{0\downarrow}^{12} + w_{0\downarrow}^{13}) N_{1-} + \dots, \quad (8.4)$$

$$dN_{2-}/dt = + w_{2\uparrow}^{12} N_{1+} + w_{1\uparrow} N_{2+} + w_{0\uparrow}^{23} N_{3+} - (w_{1\downarrow} + w_{0\downarrow}^{23} + w_{2\downarrow}^{12}) N_{2-} + \dots, \quad (8.5)$$

$$dN_{3-}/dt = + w_{2\uparrow}^{13} N_{1+} + w_{2\uparrow}^{23} N_{2+} + w_{1\uparrow} N_{3+} - (w_{1\downarrow} + w_{2\downarrow}^{23} + w_{2\downarrow}^{13}) N_{3-} + \dots. \quad (8.6)$$

Durch Addition und Subtraktion dieser Gln. (8) ergibt sich eine Gleichung für die zeitliche Änderung des Zählers in (7), der als  $p'$  definiert sei. Es ist

unmittelbar zu sehen, daß bei der Subtraktion alle Anteile, bei denen nur die elektronischen Quantenzahlen geändert werden, herausfallen.

<sup>5</sup> I. SOLOMON, Phys. Rev. **99**, 559 [1955].

$$\begin{aligned}
dp'/dt = & -2 w_{1+} (N_{1+} + N_{2+} + N_{3+}) + 2 w_{1-} (N_{1-} + N_{2-} + N_{3-}) \\
& - (w_{2+}^{12} + w_{2-}^{12} + w_{0+}^{12} + w_{0-}^{12} + w_{0+}^{23} + w_{0-}^{23}) (N_{1+} + N_{2+} + N_{3+}) \\
& + (w_{0+}^{12} + w_{0-}^{12} + w_{0+}^{23} + w_{0-}^{23} + w_{2+}^{12} + w_{2-}^{12} + w_{2+}^{23} + w_{2-}^{23}) (N_{1-} + N_{2-} + N_{3-}) \\
& - (w_{2+}^{12} + w_{2-}^{12}) (N_{1+} - N_{2+} - N_{3+}) + (w_{0+}^{12} + w_{0-}^{12}) (N_{1-} - N_{2-} - N_{3-}) \\
& - (w_{0+}^{23} + w_{0-}^{23}) (+N_{1+} + N_{2+} - N_{3+}) + (w_{0+}^{23} + w_{0-}^{23}) (-N_{1-} + N_{2-} - N_{3-}) \\
& - (w_{0+}^{13} + w_{0-}^{13}) (-N_{1+} - N_{2+} + N_{3+}) + (w_{0+}^{13} + w_{0-}^{13}) (-N_{1-} - N_{2-} + N_{3-}).
\end{aligned} \quad (9)$$

Die weitere Umformung der Gl. (9) sei unter folgenden einschränkenden Annahmen durchgeführt:

A. Hochtemperaturnäherung: Im Verhältnis der Relaxationsraten

$$w_{ij}^{ij}/w_{ij}^{ij} = e^{-|\Delta E_{ij}|/kT} \sim 1 - |\Delta E_{ij}|/kT$$

genügt es, den Boltzmann-Faktor bis zum linearen Glied zu entwickeln.

Für die Boltzmann-Besetzung folgt dann bei  $E_i < E_j$ :

$$N_i^0 - N_j^0 \sim (|\Delta E_{ij}|/kT) N_i^0 \sim (|\Delta E_{ij}|/kT) N_j^0.$$

B. Darüber hinaus sei angenommen, daß  $|\Delta E_{ij}|/kT$  ausreichend klein sei, daß auch noch die Gleichge-

wichtswerte  $N_i$  der Gl. (8) ( $dN_i/dt=0$ ) in ausreichender Näherung zur Beschreibung der Boltzmann-Besetzungsdifferenz benutzt werden können:

$$N_i^0 - N_j^0 \sim (|\Delta E_{ij}|/kT) N_i \sim (|\Delta E_{ij}|/kT) N_j.$$

Mit den Annahmen A und B wird ermöglicht, daß wir bei der weiteren Rechnung die Pfeilindizierung an den Relaxationsraten weglassen können, wenn wir anschließend beim Endergebnis die Differenz der Boltzmann-Besetzungen abziehen [s. Ergänzung Gl. (16)].

Addition der Terme in den 3 letzten Zeilen von Gl. (9) ergibt:

$$\begin{aligned}
& - (w_2^{12} - w_0^{12}) \{ (N_{1+} + N_{1-}) - (N_{2+} + N_{2-}) \} + (w_0^{23} + w_2^{23}) (N_{1+} - N_{1-}) \\
& - (w_2^{13} - w_0^{13}) \{ (N_{1+} + N_{1-}) - (N_{3+} + N_{3-}) \} + (w_0^{13} + w_2^{13}) (N_{2+} - N_{2-}) \\
& - (w_2^{23} - w_0^{23}) \{ (N_{2+} + N_{2-}) - (N_{3+} + N_{3-}) \} + (w_0^{12} + w_2^{12}) (N_{3+} - N_{3-}).
\end{aligned} \quad (10)$$

Eine zusätzliche Annahme C vereinfacht die rechts stehenden Glieder:

C. Auf den Kernniveaus herrscht Spintemperaturausgleich:

$$N_{1+}/N_{1-} = N_{2+}/N_{2-} = N_{3+}/N_{3-}.$$

Bei Gültigkeit der Annahmen A und B folgt daraus:

$$\begin{aligned}
N_{1+} - N_{1-} &= N_{2+} - N_{2-} = N_{3+} - N_{3-} = \quad (11) \\
&= \frac{1}{3} \{ (N_{1+} + N_{2+} + N_{3+}) - (N_{1-} + N_{2-} + N_{3-}) \}.
\end{aligned}$$

Aus Gl. (9) wird:

$$\begin{aligned}
dp'/dt = & -\frac{2}{3} (w_2^{12} + w_2^{13} + w_0^{12} + w_2^{23} + w_0^{13} + w_0^{23} \\
& \quad + 3 w_1) p' \\
& - (w_2^{12} - w_0^{12}) \{ (N_{1+} + N_{1-}) - (N_{2+} + N_{2-}) \} \\
& - (w_2^{13} - w_0^{13}) \{ (N_{1+} + N_{1-}) - (N_{3+} + N_{3-}) \} \\
& - (w_2^{23} - w_0^{23}) \{ (N_{2+} + N_{2-}) - (N_{3+} + N_{3-}) \}.
\end{aligned} \quad (12)$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise seien einige Abkürzungen eingeführt:

$$1) \quad p_S^{ij} = \frac{[(N_{i+} + N_{i-}) - (N_{j+} + N_{j-})]}{\sum_i (N_{i+} + N_{i-})} \quad (13)$$

gibt die relative Besetzungsdifferenz der Elektronenniveaupaaire  $ij$  an.

$$2) \quad \varrho = \frac{2}{3} \{ 3 w_1 + \sum_{i,j} (w_2^{ij} + w_0^{ij}) \} \quad (14)$$

ist im wesentlichen die Summe der auftretenden HFS-Relaxationsraten.

$$3) \quad \sigma_{ij} = (w_2^{ij} - w_0^{ij}) \quad (15)$$

enthält die Relaxationsraten, die die Kernpolarisation zu ändern vermögen.

Die Gl. (12) muß noch ergänzt werden um die Kernrelaxationsübergänge ohne Beteiligung der optisch angeregten Triplettzustände. Dabei ist zu beachten, daß bei der Aufsummation der Zweispinsysteme in Gl. (12) eigentlich nur die direkt mit dem Elektronenspin  $S$  wechselwirkenden Kerne berücksichtigt wurden. Fügt man jedoch den HFS-Relaxationsraten einen Faktor bei, der die relative Konzentration der Triplettzustände enthält, läßt sich Gl. (12) auch für die Kernpolarisation aller in der Probe vorhandenen  $I$ -Spins verwenden. Schließlich muß noch die bei der Einführung der Annahmen A und B diskutierte Korrektur durch die Boltzmann-

Gleichgewichtsbesetzungen eingefügt werden, so daß sich für die zeitliche Änderung der Kernpolarisation ergibt:

$$dp/dt = -(\varrho + w^0)(p - p_0) - \sum_{i < j} \sigma_{ij}(p_{S_0}^{ij} - p_{S_0}^{jj}). \quad (16)$$

Die Differentialgleichung (16) läßt sich leicht lösen, wenn man annimmt, daß die Einstellung der Kernpolarisation langsam erfolgt im Vergleich zur Einstellung der elektronischen Besetzungsdifferenzen  $p_{S_0}^{ij}$ , so daß der zweite Term in Gl. (16) als Konstante  $C$  betrachtet werden kann. Die Lösung von Gl. (16) lautet (ausgehend vom Anfangswert  $p = p_0$  für  $t = 0$ ):

$$p - p_0 = \frac{C}{\varrho + w^0} (1 - e^{-(\varrho + w^0)t}), \quad (17)$$

d. h. die Abweichung der Kernpolarisation  $p$  vom Boltzmann-Gleichgewicht  $p_0$  stellt sich exponentiell ein mit der Rate  $(\varrho + w^0)$  und auf den Endwert  $p_L(t = \infty)$ :

$$p_L - p_0 = \frac{C}{\varrho + w^0} = \frac{\varrho}{\varrho + w^0} \sum_{i < j} \left( \frac{\sigma_{ij}}{\varrho} \frac{p_{S_0}^{ij} - p_{S_0}^{jj}}{p_{S_0}^{ij}} p_{S_0}^{ij} \right) = f \sum_{i < j} \xi_{ij} \cdot s_{ij} \cdot p_{S_0}^{ij}. \quad (18)$$

Die in Gl. (18) vorgenommenen Erweiterungen und Abkürzungen sind analog der bekannten DNP-Theorie in Flüssigkeiten gewählt.

1.  $s_{ij}$  ist ein dimensionsloses Maß für die Abweichung der Elektronenpolarisation vom Boltzmann-Gleichgewicht.

2.  $\xi_{ij}$  ist ein Kopplungsfaktor, der das Verhältnis der Hyperfein-Relaxationsraten, die die Kernpolarisation verändern, zur Gesamtrelaxationsrate infolge der Triplett-Elektron-Wechselwirkung darstellt.

3.  $f$ , der Leckfaktor, beschreibt anschaulich den Polarisationsverlust durch Kernrelaxation  $w^0$  ohne Beteiligung der Triplettzustände und läuft in den Grenzen  $0 < f \leq 1$ .

Für die weitere Verwendung sei Gl. (18) noch umgeformt unter Verwendung der Identität

$$p_{S_0}^{12} + p_{S_0}^{23} = p_{S_0}^{13}.$$

Es gilt:

$$p_L - p_0 = f \{ (\xi_{13} + \xi_{12}) s_{13} p_{S_0}^{13} + (\xi_{23} - \xi_{12}) s_{23} p_{S_0}^{13} \} \quad (18a)$$

oder

$$p_L - p_0 = f \{ (\xi_{13} + \xi_{23}) s_{13} p_{S_0}^{13} + (\xi_{12} - \xi_{23}) s_{12} p_{S_0}^{12} \}. \quad (18b)$$

Um den direkten Vergleich zur DNP-Theorie in Flüssigkeiten zu ermöglichen, sei wie dort angenommen, daß auch die Elektronenspins entlang dem äußeren Magnetfeld quantisiert sind, d. h. im Hamilton-Operator (1) ist  $\mathcal{H}_{FS}$  vernachlässigt. In diesem Fall werden die Zeeman-Niveauabstände 12 und 23 äquidistant und als Folge läßt sich annehmen, daß die  $|\Delta m| = 1$ -Relaxationsübergänge gleich sind, d. h.  $\xi_{12} = \xi_{23}$ , während  $\xi_{13} = 0$  zu setzen ist, da die entsprechenden  $|\Delta m| = 2$ -Übergänge nicht durch Hyperfeinwechselwirkung induziert werden können ( $\mathcal{H}_{HFS}$  enthält den Elektronen-Spin-Operator nur linear). Aus Gl. (18) folgt:

$$p_L - p_0 = f \xi \cdot s_{13} \cdot p_{S_0}^{13}, \quad (19)$$

wobei  $\xi = \sigma_{12}/\varrho$  zu setzen ist. Da die Niveaus 1 bzw. 3 den magnetischen Quantenzahlen  $m_S = +1$  bzw.  $-1$  entsprechen, ist  $p_{S_0}^{13}$  mit dem Erwartungswert  $\langle S_z \rangle$  identisch, da  $S = 1$  ist.

Analog gilt für  $I = 1/2$ :  $\langle I_z \rangle = 1/2 p$ . Aus Gl. (19) folgt dann der relative Polarisationsfaktor<sup>4</sup>:

$$P = \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} = \frac{1}{2} f \cdot \xi \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0} \frac{S_0}{I_0} \quad (20)$$

( $S_0, I_0$  sind die Werte von  $\langle S_z \rangle, \langle I_z \rangle$  für die Boltzmann-Verteilung),

wobei

$$\frac{1}{2} \xi = \frac{\sigma_{12}}{2\varrho} = \frac{3}{8} \frac{2w_2 - 2w_0}{2w_2 + 2w_0 + 3w_1} \quad (21)$$

jetzt durch einfaches Abzählen der möglichen Hyperfein-Relaxationsübergänge in Abb. 1 einsichtig ist. Für  $I = 1/2, S = 1$  ist der Zahlenfaktor  $3/8$  identisch mit  $I(I+1)/S(S+1)$ .

Experimentell kann die optische Kernpolarisation als Funktion des Magnetfeldes  $H_0$ , der Orientierung der Kern-Elektron-Vektoren zum Magnetfeld und der Lichtintensität gemessen werden. Im folgenden seien die wesentlichen Faktoren in Gl. (18) bezüglich dieser Abhängigkeiten untersucht.

### 3. Berechnung der Elektronenspinpolarisation [Faktoren $p_{S_0}^{ij}$ in (13)]

Die Elektronenspinpolarisation ist durch die Besetzungs-, Entvölkerungs- und Relaxationsprozesse der magnetischen Unterniveaus des Triplettzustandes festgelegt. Zunächst sei nach der Gesamtbesetzung des Triplettzustandes gefragt. Die Konzentration  $[T_1]$  des untersten Triplettzustandes folgt in ausreichender Näherung der Differentialgleichung

$$d[T_1]/dt = P - k[T_1] - I[T_1]^2, \quad (22)$$

$P = I_a \cdot \Phi_{T_1}$  gibt die Anzahl der pro Zeiteinheit besetzten Triplettzustände an.  $I_a$  ist die Zahl der pro sec absorbierten Quanten, die um die Quantenausbeute  $\Phi_{T_1}$  des  $T_1$  besetzenden Prozesses ergänzt werden muß, falls  $T_1$  nicht direkt angeregt wird.

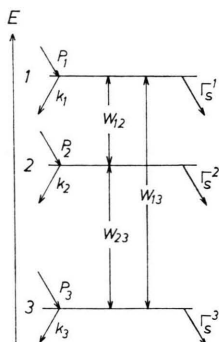


Abb. 2. Parameter für die Besetzung der drei elektronischen Triplett-niveaus.

$k$  bzw.  $\Gamma$  sind die Zerfallsraten für mono- bzw. bimolekulare Zerfallsprozesse des Triplettzustandes. Prozesse höherer Ordnung können vernachlässigt werden.

#### a) Besetzung

Die Bevölkung molekularer Triplettzustände vom Singlettgrundzustand durch optische Anregung (elektrische Dipolübergänge) ist spin-verboden. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung hebt dieses Verbot teilweise auf, da durch sie Singlett- und Triplettzustände gemischt werden. In symmetrischen Molekülen können die Beimischungskoeffizienten von Singlettzuständen zu den drei magnetischen Unterniveaus eines Triplettzustandes verschieden sein, da die Spinfunktionen des Triplettzustandes im Nullfeld (Eigenfunktionen zu  $H_{FS}$ ) unterschiedliches Verhalten gegenüber Symmetrioperationen besitzen, d. h. für die Besetzung der Triplettunter-niveaus bestehen Symmetrierauswahlregeln<sup>2</sup>. Das gilt ebenso für die direkte  $T_i \leftarrow S_0$ -Anregung wie für die indirekte Besetzung durch Singlett-Absorption  $S_i \leftarrow S_0$  und anschließende Interkombination  $S_i \rightsquigarrow T_1$  (intersystem crossing), da beide Prozesse durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht sind.

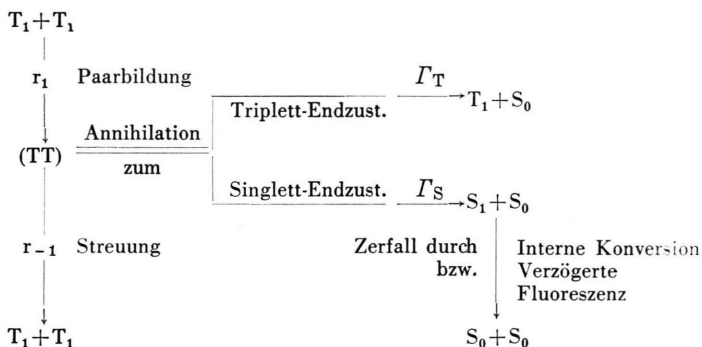
#### b) Monomolekulare Entvölkerung

Da sowohl die strahlenden (Phosphoreszenz) als auch die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse vom Triplett- zum Singlettgrundzustand durch Spin-

Bahn-Kopplung erlaubt werden, bestehen analog Symmetrierauswahlregeln für die Entvölkerung der drei Triplettunter-niveaus.

#### c) Bimolekulare Entvölkerung

Bei starker Lichtanregung, d. h. erhöhter Triplettkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Triplett-Paarzuständen zu. Das folgende Diagramm zeigt die möglichen Zerfallsprozesse von TT-Paarzuständen auf.



Die relative Anzahl der Annihilationsereignisse zum Singlett- bzw. Triplett-Endzustand ist experimentell für Anthracen-Einkristalle bestimmt worden und ist weitgehend erklärt durch die statistischen Gewichte der Triplett-Paarfunktionen mit Singlett- und Triplettcharakter<sup>6</sup>.

Annihilationsprozesse zum Triplett-Endzustand führen zu einer Gleichverteilung unter den Triplettunter-niveaus, denn alle drei Niveaus werden mit gleichen Wahrscheinlichkeiten entvölkert und wieder besetzt. Durch die Annihilationsprozesse zum Singlett-Endzustand jedoch werden die Triplettunter-niveaus selektiv entvölkert, wobei experimentell die gleiche Rate für die drei möglichen Paarzustände bestätigt wurde<sup>6</sup>.

#### d) Relaxation

Schließlich wird die Besetzung auf den Triplettunter-niveaus noch durch die elektronischen Relaxationsprozesse beeinflusst. Zu den Relaxationsraten können noch die Triplett-Triplett-Excitonenstreuung sowie die Annihilationsprozesse im Triplettkanal gerechnet werden. Allerdings sind die Raten der letzteren Prozesse bei Zimmertemperatur vernachlässigbar im Vergleich zu den übrigen Relaxationsraten,

<sup>6</sup> R. P. GROFF, R. E. MERRIFIELD u. P. AVAKIAN, Chem. Phys. Lett. 5, 168 [1970].

so daß sie in den folgenden Ratengleichungen weggelassen werden.

Zusammenfassend gehen folgende Größen in die Besetzung der magnetischen Triplett-niveaus ein (Abb. 2):

1. 3 Besetzungszahlen pro Zeiteinheit:  $P_i$ ;
2. 3 (totale) Etnvölkerungsraten (monomolekulare Prozesse):  $k_i$ ;
3. 1 Annihilationsrate  $I_S$  (bimolekulare Prozesse) im Singlettkanal sowie  $I = I_S + 1/2 I_T$ , die totale bimolekulare Zerfallskonstante für Annihilationsprozesse zum Singlett- und Triplett-Endzustand, die in die Triplettkonzentration eingeht.

#### 4. 3 Relaxationsraten $w_{ij}$ .

Die Vielzahl der Parameter ist zunächst erschreckend, jedoch sind in den meisten untersuchten Molekülen die selektiven Be- und Entvölkerungsparameter  $P_i$  und  $k_i$  bestimmt worden.

Bei der Aufstellung der folgenden Ratengleichung für die Besetzung der Triplettunter-niveaus in beliebigen Feldern ist der Unterschied der Relaxationsraten für Energieaufnahme bzw. -abgabe wieder analog den Annahmen A, B in Abschn. 1.2 durch den Abzug des Boltzmann-Gleichgewichts von allen Besetzungsdifferenzen berücksichtigt. Die Ratengleichungen lauten:

$$\begin{aligned} dN_1/dt &= P_1 - k_1 N_1 - w_{12} [(N_1 - N_2) - (N_1^0 - N_2^0)] - w_{13} [(N_1 - N_3) - (N_1^0 - N_3^0)] - \sum_m I_S^{1m} N_1 N_m, \\ dN_2/dt &= P_2 - k_2 N_2 - w_{21} [(N_2 - N_1) - (N_2^0 - N_1^0)] - w_{23} [(N_2 - N_3) - (N_2^0 - N_3^0)] - \sum_m I_S^{2m} N_2 N_m, \\ dN_3/dt &= P_3 - k_3 N_3 - w_{31} [(N_3 - N_1) - (N_3^0 - N_1^0)] - w_{32} [(N_3 - N_2) - (N_3^0 - N_2^0)] - \sum_m I_S^{3m} N_3 N_m. \end{aligned} \quad (23)$$

Das Ziel ist die Berechnung der Besetzungsdifferenzen  $(N_i - N_j)$  im Gleichgewicht ( $dN_i/dt = 0$ ). Zunächst seien Annihilationsprozesse ( $k_i \gg I_S$ ) vernachlässigt. Paarweise Subtraktion der Gln. (23) ergibt bei  $w_{ik} = w_{ki}$

$$P_i - P_k = k_i N_i - k_k N_k + 2 w_{ik} [(N_i - N_k) - (N_i^0 - N_k^0)] + w_{ij} [(N_i - N_j) - (N_i^0 - N_j^0)] + w_{jk} [(N_j - N_k) - (N_j^0 - N_k^0)] \quad (24)$$

oder abgekürzt:

$$P_{ik} = k_i N_i - k_k N_k + R_{ik}.$$

Eine Auflösung der Gl. (24) nach  $N_i - N_k$  wird erleichtert durch Ausnutzen der Definitionsgleichung für die Gesamtphosphoreszenzrate  $k$  ( $N$  ist die Gesamtzahl der Triplettzustände  $\sum N_i$ )

$$\sum N_i k_i = N k, \quad N_i - N_k = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) (P_{ik} - R_{ik}) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_k} \right) [N k - N_j k_j]. \quad (25)$$

$N_i - N_k$  ist auch noch in  $R_{ik}$  enthalten. Umformung von  $R_{ik}$  ergibt:

$$R_{ik} = \left\{ 2 w_{ik} + \frac{1}{2} (w_{ij} + w_{jk}) \right\} [(N_i - N_k) - (N_i^0 - N_k^0)] + \frac{3}{2} (w_{jk} - w_{ij}) (N_j - N_j^0). \quad (26)$$

Zur Abkürzung sei die Relaxationsrate

$$W_{ik} = 2 w_{ik} + (1/2) (w_{ij} + w_{jk})$$

eingeführt.

Unter der Annahme  $w_{ij} - w_{jk} \ll w_{ik}$  oder  $w_{ij}$  oder  $w_{jk}$  läßt sich Gl. (25) mit Gl. (26) leicht auflösen nach  $N_i - N_k$

$$N_i - N_k \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) W_{ik} \right] = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_k} + \frac{1}{k_i} \right) \{ P_{ik} + (N_i^0 - N_k^0) W_{ik} \} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_k} \right) [N k - N_j k_j]$$

und man erhält die in Gl. (18) eingehenden Elektronenpolarisationsfaktoren.

$$\begin{aligned} s_{ik} &= \frac{P_{S_o}^{ik} - P_{S_o}^{ik}}{P_{S_o}^{ik}} = \frac{(N_i^0 - N_k^0) - (N_i - N_k)}{N_i^0 - N_k^0} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) W_{ik}} \left[ 1 - \frac{1}{N_i^0 - N_k^0} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) P_{ik} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_k} \right) (N k - N_j k_j) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Der Vollständigkeit halber sei eine Lösung ohne die Annahme zur Vereinfachung von Gl. (26) angegeben. In diesem Fall erlaubt die jeweils dritte Gleichung aus (23),  $N_j$  aus Gl. (26) zu eliminieren. Nach Umformung erhält man aus Gl. (23)

$$P_j = k_j N_j + w_{ij} [(N_j - N_i) + (N_j^0 - N_i^0)] + w_{jk} [(N_j - N_k) - (N_j^0 - N_k^0)] \\ = \frac{3}{2} (w_{ij} + w_{jk}) (N_j - N_j^0) - \frac{1}{2} (w_{ij} - w_{jk}) \{ (N_i - N_k) - (N_i^0 - N_k^0) \}.$$

Daraus gewinnt man  $N_j$ , das in Gl. (26) eingesetzt folgendes Ergebnis für Gl. (25) liefert:

$$N_i - N_k = - \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) \left( W_{ik} - \frac{\frac{3}{4} (w_{ij} - w_{jk})^2}{k_j + \frac{3}{2} (w_{ij} + w_{jk})} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_k} - \frac{1}{k_i} \right) \frac{\frac{1}{2} k_j (w_{ij} - w_{jk})}{k_j + \frac{3}{2} (w_{ij} + w_{jk})} \right) \right. \\ \left. \times \{ (N_i - N_k) - (N_i^0 - N_k^0) \} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_k} \right) P_{ik} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{k_i} - \frac{1}{k_k} \right) \left\{ N k - \frac{k_j}{k_j + \frac{3}{2} (w_{ij} + w_{jk})} [P_j + \frac{3}{2} (w_{ij} + w_{jk}) N_j^0] \right\} \right\}. \quad (28)$$

Im Hinblick auf die Anwendung der Formeln in höheren Feldern ist Gl. (27) in guter Näherung erfüllt, wie gleich näher erläutert werden soll. Zuvor sei die Umformung von Gl. (27) bei Einführung der relativen Besetzungsparameter  $P_i^r = P_i / \sum P_i$  und Entvölkerungsraten  $k_i^r = k_i / \sum k_i$  beschrieben.

$$s_{ik} = \frac{1}{1 + \frac{W_{ik}}{2 \sum k_i} \left( \frac{1}{k_i^r} + \frac{1}{k_k^r} \right)} \left[ 1 - \frac{\sum P_i}{2 \sum k_i (N_i^0 - N_k^0)} \left\{ \left( \frac{1}{k_i^r} + \frac{1}{k_k^r} \right) (P_i^r - P_k^r) + \left( \frac{1}{k_i^r} - \frac{1}{k_k^r} \right) \frac{N k - N_j k_j}{\sum P_i} \right\} \right]. \quad (29)$$

Bei schwacher Lichtanregung, d. h. vernachlässigbarem bimolekularen Zerfall, erhält man aus der stationären Lösung von Gl. (21)  $\sum P_i = N k$ .

Weiter sei schnelle Relaxation angenommen, was bei Zimmertemperatur erfüllt ist:  $w_{ik} / \sum k_i \gg 1$ . Aus  $\sum N_i k_i = N k$  folgt bei  $N_i / N \sim 1/3$ :  $\sum k_i = 3 k$ . Durch Vergleich mit Gl. (28) gilt weiter

$$N_j k_j \cong N_j^0 k_j \text{ und } N_j^0 k_j / \sum P_i = \frac{1}{3} k_j / k = k_j^r \text{ und } 1 - k_j^r = k_i^r + k_k^r.$$

Mit diesen Annahmen folgt aus Gl. (29)

$$s_{ik} = \frac{1}{1 + \frac{W_{ik}}{6 k} \left( \frac{1}{k_i^r} + \frac{1}{k_k^r} \right)} \left[ 1 - \frac{\frac{1}{k_i^r} + \frac{1}{k_k^r}}{6 \frac{N_i^0 - N_k^0}{N}} \{ (P_i^r - P_k^r) - (k_k^r - k_i^r) \} \right]. \quad (30)$$

### Höchstfeldfall

Im Hamilton-Operator wird  $\mathcal{H}_Z^S \gg \mathcal{H}_{FS}$  angenommen, so daß die elektronischen Energieniveaus durch äquidistante Zeeman-Energieabstände und die magnetischen Quantenzahlen  $m_s = +1, 0, -1$  (1, 2, 3) beschrieben werden. In der berechneten Kernpolarisation erscheint nur noch  $s_{13}$ , und  $W_{ik}$  sei als Gesamtrelaxationsrate  $W = 2 w_{+-} + \frac{1}{2} (w_{+0} + w_{-0})$  definiert. Da im extremen Hochfeld die selektiv be- und entvölkerten Nullfeldniveaus in gleicher Weise zum  $m_s = +1$ - und  $m_s = -1$ -Zustand beitragen, wird in dieser Näherung

$$P_+^r - P_-^r = k_+^r - k_-^r = 0,$$

$$S_{+-} = \frac{1}{1 + \frac{W}{6 k} \left( \frac{1}{k_+^r} + \frac{1}{k_-^r} \right)} \sim \frac{1}{1 + \frac{W}{k}} = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_1}. \quad (31)$$

Die weitere Näherung erhält man unter der Annahme gleicher Entvölkerungsraten  $1/k_+^r = 1/k_-^r = 3$ , die den verbleibenden Faktor mit  $\tau_1 = W^{-1}$  (Elektronenspinrelaxationszeit) und  $\tau_1 = k^{-1}$  (Triplettlebensdauer) als Lebensdauerfaktor erkennen läßt. Wenn der Tripletzustand länger als die Elektronenrelaxationszeit lebt, reduziert sie die elektronische Polarisation, die für  $\tau_1 \gg \tau_1$  ( $w/k \gg 1$ ) gegen Null geht.

Nach dieser Überlegung läßt sich der Elektronenpolarisationsfaktor  $s_{ik}$  in (30) aufteilen in einen Lebensdauerfaktor  $l = 1 / (1 + (W_{ik}/6k)(1/k_i^r + 1/k_k^r))$ , in dem im wesentlichen das Verhältnis der absoluten Relaxations- zur Entvölkerungsrate eingeht und den reduzierten Polarisationsfaktor  $s_{ik}^*$ , der die dem Experiment zugänglichen relativen Be- und Entvölkerungsraten sowie die Boltzmann-Besetzungsdifferenz enthält und daher berechnet werden kann (Abschnitt 1.5).

*Berücksichtigung bimolekularer Zerfallsprozesse im Höchstfeld*

Schließlich sei noch erwähnt, daß das Ergebnis Gl. (29) im Höchstfeldfall ebenfalls gültig ist, wenn starke Lichtanregung bimolekulare Zerfallsprozesse wichtig werden läßt. Im Hochfeld werden die Raten-gleichungen (23) um folgende bimolekulare Zerfallsterme zum Singlett-Endzustand erweitert:

$$\begin{aligned} dN_+/dt &= \dots - I'_S N_+ N_- , \\ dN_0/dt &= \dots - 2 I'_S N_0^2 , \\ dN_-/dt &= \dots - I'_S N_- N_+ . \end{aligned} \quad (32)$$

Danach ändert sich an der zu Gl. (29) führenden Rechnung nichts, da die bimolekularen Zerfallsterme bei der Subtraktion der ersten und dritten Gleichung herausfallen. Bei der weiteren Umformung von Gl. (29) ist jedoch jetzt  $\Sigma P_i = N(k + I'N)$  als stationäre Lösung von Gl. (22) einzusetzen. Benutzt man sonst gleiche Näherungen, die zu Gl. (30) führen, so ergibt sich:

$$s_{+-} = \frac{1}{1 + \frac{W}{6k} \left( \frac{1}{k_+^r} + \frac{1}{k_-^r} \right)} \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \frac{I'N}{k} \right) \frac{\left( \frac{1}{k_+^r} + \frac{1}{k_-^r} \right)}{6 \frac{N_+^0 - N_-^0}{N}} \right] \quad (33)$$

$$\{ (P_+^r - P_-^r) - (k_-^r - k_+^r) \} .$$

Während bei monomolekularen Zerfallsprozessen die Elektronenpolarisationsfaktoren  $s_{ik}^*$  nach Gl. (30) unabhängig von der Konzentration der Triplettzustände und damit der Lichtintensität sind, ist nach Gl. (33) über das eingehende Verhältnis  $I'N/k$  eine Lichtintensitätsabhängigkeit zu erwarten.

Weiter folgt aus Gl. (33), daß im extremen Hochfeld, d. h.  $P_+^r = P_-^r$  und  $k_-^r = k_+^r$ , die Elektronenpolarisation  $s_{+-}$  unabhängig von der Lichtintensität, sowohl bei mono- wie bei bimolekularem Zerfall, durch Gl. (31), den Lebensdauerfaktor, gegeben ist.

#### 4. Berechnung der Kopplungsparameter $\xi_{ij}$

Quantitative Aussagen über  $\xi_{ij}$  erfordern eine Berechnung der durch die Elektron-Kern-Wechselwirkung induzierten Relaxationsraten. Sie ergeben sich aus einer zeitabhängigen Störungstheorie, falls der Hamilton-Operator aufgeteilt werden kann in einen zeitunabhängigen Teil  $\mathcal{H}_0$  und einen zeitabhängige

Störung  $\mathcal{H}_1(t)$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t). \quad (34)$$

Aus Gl. (1) folgt

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{FS} + \mathcal{H}_Z^S + \mathcal{H}_Z^I \quad \text{und} \quad \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{HFS} .$$

Zeitabhängigkeiten erfährt  $\mathcal{H}_{HFS}$  durch

- Excitonenbewegung,
- Elektronenspinrelaxation der Triplettanregungen.

Zunächst sei der Höchstfeldfall ( $\mathcal{H}_{FS} \ll H_Z^S$ ) angenommen. Ein Formalismus zur Berechnung der durch  $\mathcal{H}_1(t)$  induzierten Relaxationsraten wurde von ABRAGAM<sup>7</sup> angegeben. Dabei wird der Störoperator aufgeteilt in:

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_q F^{(q)}(t) A^{(q)}. \quad (35)$$

$A^{(q)}$  enthält nur Spinoperatoranteile. Die zeitabhängigen Operatoranteile bestimmen die Spektraldichtefunktion  $J_q(\omega)$ , die Fourier-Transformierte der Korrelationsfunktion der statistischen Zeitabhängigkeit.

$$J_q(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{F^{(q)}(t) F^{(q)*}(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (36)$$

Bei Annahme einer exponentiellen Korrelationsfunktion mit der Korrelationszeit  $\tau_c$

$$\overline{F^{(q)}(t) F^{(q)*}(t+\tau)} = \overline{|F^{(q)}(t)|^2} e^{-\tau/\tau_c} \quad (37)$$

läßt sich die Fourier-Transformation (36) ausführen:

$$J_q(\omega) = \overline{|F^{(q)}(t)|^2} 2\tau_c j(\omega) \quad (38)$$

mit der normierten Spektraldichtefunktion

$$j(\omega) = 1/(1 + \omega^2 \tau_c^2). \quad (39)$$

Für die oben angegebenen Zeitabhängigkeiten bekommt  $\tau_c$  eine anschauliche Bedeutung:

a) Im „Hüpfmodell“ der Excitonenbewegung ist  $\tau_c$  mit der mittleren Lebensdauer der Triplettanregung an einem Molekül zu identifizieren.

b) Bei Annahme der Blochschen Gleichungen für die Triplettelektronen-Spinrelaxation ist  $\tau_c = \tau_1$  bzw.  $\tau_2$  (Spin-Gitter- bzw. Spin-Spin-Relaxationszeit), je nachdem ob im zeitabhängigen Teil  $F^{(q)}(t)$  die Longitudinal- bzw. Transversalkomponente des Spinoperators (bezügl. Magnetfeld) steht<sup>7</sup>.

Der wesentliche Unterschied zur Relaxationstheorie in Flüssigkeiten besteht darin, daß die Mittelung

<sup>7</sup> A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Chap. VIII, At the Clarendon Press, Oxford 1961.

in Gl. (38) nur die Summe über die möglichen Elektron-Kern-Spinorientierungen darstellt, die im Festkörper festliegen und zu einer Winkelabhängigkeit der Relaxationsraten Anlaß geben können.

Nehmen wir zunächst an, daß nur eine Orientierung der Elektron-Kern-Spin-Verbindungsvektoren relativ zum äußeren Magnetfeld  $H_0$  vorkommt, dann ergeben sich als ortsabhängige Anteile

a) aus dem dipolaren Anteil von  $\mathcal{H}_{\text{HFS}}$

$$\begin{aligned} |F_d^0|^2 &= \left| \frac{1 - \cos^2 \Theta}{r^3} \right|^2, \\ |F_d^1|^2 &= \left| \frac{\sin \Theta \cos \Theta}{r^3} \right|^2, \\ |F_d^2|^2 &= \left| \frac{\sin^2 \Theta}{r^3} \right|^2; \end{aligned} \quad (40)$$

$r$  ist der Betrag des Elektron-Kernspin-Verbindungsvektors,  $\Theta$  sein Winkel relativ zum Magnetfeld;

b) aus dem skalaren Anteil von  $\mathcal{H}_{\text{HFS}}$

$$|F_s^{(0)}|^2 = A^2 = (\gamma_I \gamma_S \hbar \frac{4}{3} \pi |\psi(0)|^2)^2; \quad (41)$$

$|\psi(0)|^2$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronenspins am Kernort.

Aus der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung ergibt sich nun nach ABRAGAM<sup>7</sup> eine Bewe-

gungsgleichung für  $\langle I_z \rangle$ , den Erwartungswert der Kernspinkomponente in Feldrichtung, der proportional zur Kernspinpolarisation  $p$  [Gl. (7)] ist:

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle &= (1/2) p \quad (I=1/2): \\ \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -S(S+1) 2 \tau_c \{ \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 [\frac{3}{4} |F_d^{(2)}|^2 j(\omega_S) \\ &\quad + \frac{3}{2} |F_d^{(1)}|^2 j(\omega_I) + \frac{1}{12} |F_d^{(0)}|^2 j(\omega_S)] \\ &\quad + \frac{1}{3} |F_s^{(0)}|^2 j(\omega_S) \} (\langle I_z \rangle - I_0) \\ &\quad - I(I+1) 2 \tau_c \{ \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 [\frac{3}{4} |F_d^{(2)}|^2 j(\omega_S) \\ &\quad - \frac{1}{12} |F_d^{(0)}|^2 j(\omega_S)] \\ &\quad - \frac{1}{3} |F_s^{(0)}|^2 j(\omega_S) \} (\langle S_z \rangle - S_0). \end{aligned} \quad (42)$$

Die Spektraldichtefunktion ist dabei bei den Frequenzen der jeweiligen Übergänge zu nehmen, wobei die Larmor-Frequenzen der elektronischen ( $\omega_S$ ) und Kern-Zeeman-Energie ( $\omega_I$ ) vorkommen. Die Summen- und Differenzfrequenzen wurden wegen  $\omega_S \gg \omega_I$  gleich  $\omega_S$  gesetzt.

Im Falle der Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinrelaxation enthält der skalare Beitrag mit  $\langle I_z \rangle - I_0$  in Gl. (44) einen weiteren Summanden proportional zu  $j(\omega_I)$ <sup>4</sup>.

Durch Vergleich mit dem Ergebnis (21) aus den Ratengleichungen im Gleichgewicht ergibt sich als Hochfeldkopplungsparameter

$$\xi = \frac{I(I+1)}{S(S+1)} \frac{9 \sin^4 \Theta - (1 - 3 \cos^2 \Theta)^2}{9 \sin^4 \Theta - (1 - 3 \cos^2 \Theta)^2 + 18 \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta} \frac{j(\omega_I)}{j(\omega_S)} + 4M, \quad (43)$$

wobei der Mischungsparameter  $M = A^2 r^6 / \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2$  das Verhältnis der Konstanten im skalaren und dipolaren Hyperfeinstrukturanteil enthält und in dieser einfachen Form nur gilt, falls die gleiche Elektronenspindichte für beide Anteile verantwortlich ist<sup>4</sup>.

Folgende Schlüsse lassen sich aus dem Ergebnis ziehen:

1. Der Kopplungsparameter  $\xi$  ist orientierungsabhängig. Abb. 3 zeigt  $\xi$  als Funktion von  $\Theta$  ohne den Faktor  $[I(I+1)]/[S(S+1)]$ . Bei  $M=0$  kann er Werte zwischen  $-1$  und  $+0,8$  annehmen und befindet sich in einem größeren Winkelbereich im positiven Bereich. Für rein skalare Kopplung ( $M \gg 1$ ) wird der Kopplungsparameter orientierungsunabhängig.  $\xi$  wurde weiterhin angegeben für einen Wert  $M=4$ , der charakteristisch für die Hyperfeinwechsel-

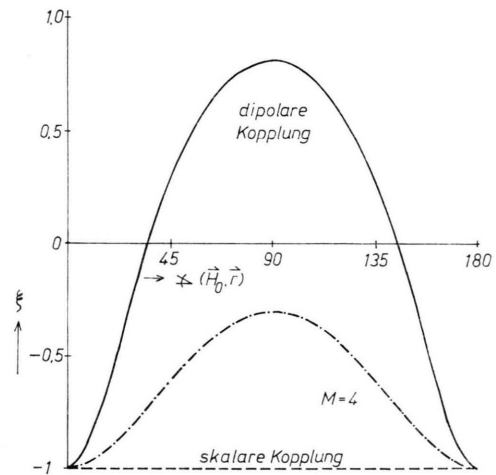


Abb. 3. Hochfeldkopplungsparameter  $\xi$  als Funktion des Winkels zwischen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{r}_{\text{IS}}$  (Kern-Elektron-Abstandsvektor). Der konstante Faktor  $I(I+1)/S(S+1)$  blieb unberücksichtigt.

wirkung in einem isolierten CH-Fragment ist<sup>8</sup>. Negative Kernpolarisation kann nur bei überwiegender dipolarer Wechselwirkung auftreten.

2. Der Kopplungsparameter (43) enthält Information über die Spektraldichtefunktion  $j(\omega)$ , die auch auf die Orientierungsabhängigkeit Einfluß nimmt. Aus der Orientierungsabhängigkeit der ONP bei verschiedenen Feldern kann damit im Prinzip mit  $j(\omega)$  die Korrelationszeit  $\tau_c$  der Triplettexciton-Bewegung bestimmt werden, die bisher nur in Anthracen ( $\tau_c = 5 \cdot 10^{-12}$  sec) und Naphthalin ( $\tau_c = 2,1 \cdot 10^{-11}$  sec)<sup>9, 10</sup> aus Messungen der ESR bzw. Kernrelaxationsraten gewonnen werden konnten. Einen erheblichen Abfall der Spektraldichtefunktion  $j(\omega)$  kann man mit diesen Zahlenwerten erst im Feldbereich oberhalb 5 kG erwarten. Die hier aufgezeigte Möglichkeit besteht nicht mehr, wenn als Folge der Mittelung über die Orientierungen aller möglichen Kern-Elektron-Verbindungsvektoren keine Orientierungsabhängigkeit von  $\xi$  mehr beobachtet werden kann.

3. Bei Zeitabhängigkeit durch Elektronenspinrelaxation tritt in den dipolaren und skalaren Anteilen im Nenner von  $\xi$  [Gl. (43)] der Quotient  $j(\omega_1)/j(\omega_8)$  auf. Andererseits sind alle bekannten Spinrelaxationszeiten von Triplettzuständen  $\tau_1, \tau_2 \gg 10^{-8}$  sec<sup>9, 11</sup>, so daß im kG-Bereich  $j(\omega_1)/j(\omega_8) \gg 1$  wird. Wegen  $|\xi| \ll 1$  kann also nach diesem Mechanismus durch Zeitmodulation der Hyperfeinstrukturwechselwirkung infolge Elektronenspinrelaxation keine merkliche Hochfeld-ONP erzeugt werden.

Schließlich sind noch die Kopplungsparameter für die anderen Feldbereiche zu berechnen (nur  $\mathcal{H}_D^I \gg \mathcal{H}_D^H$  vorausgesetzt). Die gesuchten Relaxationsraten wurden in Abb. 1 mit  $w_{0,1,2}^{ij}$  bezeichnet, wobei  $i, j$  zwei elektronische Eigenzustände zu  $\mathcal{H}_Z^S + \mathcal{H}_{FS}$  bezeichnet. In Analogie zum Hochfeldergebnis (42) läßt sich schreiben

$$w_{0,1,2}^{ij} = |\langle i, \alpha | \mathcal{H}_{HFS} | j, \beta \rangle|^2 2 \tau_c j(\omega_{0,1,2}^{ij}); \quad (44)$$

$\alpha, \beta$  sind jeweils zwei verschiedene Kernspinquantenahlen.  $m_1 = \pm 1/2$ .

Die bereits berechneten Relaxationsraten im Hochfeld lassen sich ausnützen, wenn man die elektronischen Eigenfunktionen der Zustände  $i, j$  als Linearkombination der Hochfeldfunktionen kennt

$$T_i = \sum_{m_s = +, 0, -} c_{im_s} T_{m_s} \quad (45)$$

für  $E_i > E_j$  folgt:

$$\begin{aligned} w_0^{ij} &\propto \left| \left\langle \sum_{m_s} c_{im_s} T_{m_s}, -\frac{1}{2} \right| \mathcal{H}_{HFS} \left| \sum_{m_s} c_{jm_s} T_{m_s}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2, \\ w_2^{ij} &\propto \left| \left\langle \sum_{m_s} c_{im_s} T_{m_s}, +\frac{1}{2} \right| \mathcal{H}_{HFS} \left| \sum_{m_s} c_{jm_s} T_{m_s}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2, \\ w_1^{ij} &\propto \left| \left\langle \sum_{m_s} c_{im_s} T_{m_s}, -\frac{1}{2} \right| \mathcal{H}_{HFS} \left| \sum_{m_s} c_{jm_s} T_{m_s}, +\frac{1}{2} \right\rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Mit der Zerlegung von  $\mathcal{H}_{HFS}$  nach Gl. (35) ergibt sich nach additiver Zusammensetzung der einzelnen Relaxationsraten:

$$\begin{aligned} w_0^{ij} &= \{ |c_{i+}^* c_{j+} + c_{i0}^* c_{j0} + c_{i-}^* c_{j-}|^2 \} w_1 \\ &\quad + \{ |c_{i+}^* c_{j0} + c_{i0}^* c_{j-}|^2 \} w_0 \\ &\quad + \{ |c_{i0}^* c_{j+} + c_{i-}^* c_{j0}|^2 \} w_2; \\ w_2^{ij} &= \{ |c_{i+}^* c_{j+} + c_{i0}^* c_{j0} + c_{i-}^* c_{j-}|^2 \} w_1 \\ &\quad + \{ |c_{i+}^* c_{j0} + c_{i0}^* c_{j-}|^2 \} w_2 \\ &\quad + \{ |c_{i0}^* c_{j+} + c_{i-}^* c_{j0}|^2 \} w_0; \\ w_1^{ij} &= \{ |c_{i+}^2 + c_{i0}^2 + c_{i-}^2|^2 \} w_1 \\ &\quad + \{ |c_{i+}^* c_{i0} + c_{i0}^* c_{i-}|^2 \} w_0 \\ &\quad + \{ |c_{i0}^* c_{i+} + c_{i-}^* c_{i0}|^2 \} w_2. \end{aligned} \quad (47)$$

Dabei sind nun die Relaxationsraten ohne oberen Index identisch mit denen im Höchstfeld (42), allerdings ist die Spektraldichtefunktion bei der Frequenz  $\omega_{0,1,2}^{ij}$  zu nehmen [Gl. (44)].

Im Bereich kleiner Felder ( $\mathcal{H}_Z^S \ll \mathcal{H}_{FS}$ ) setzen sich die Eigenfunktionen zu  $\mathcal{H}_{HFS}$  aus gleichen Anteilen der Hochfeldfunktionen  $T_{m_s} = \pm 1$  zusammen. Die Folge sei an einem einfachen Beispiel erläutert.

$x, y, z$  sei das Hauptachsensystem von  $\mathcal{H}_{FS}$ , weiter sei  $H_0 \parallel z$ . In diesem Fall lauten die Eigenfunktionen, ausgedrückt als Linearkombinationen der Hochfeldfunktionen

$$\begin{aligned} T_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (T_- - T_+), \quad T_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (T_- + T_+), \\ T_z &= T_0. \end{aligned}$$

In Gl. (47) können die Übergänge  $i j = xy, yz, xz$  auftreten. Für alle Übergänge ergibt sich

$$w_0^{ij} = w_2^{ij}, \quad \text{d. h.} \quad \xi_{ij} = 0.$$

Ein solches Ergebnis ist plausibel, da HFS-Effekte 1. Ordnung bereits bei zeitunabhängiger Störungstheorie verschwinden.

<sup>8</sup> H. M. McCONNELL, D. HELLER, T. COLE u. R. W. FESSENDEN, Proc. Nat. Aca. Sci. **82**, 766 [1960].

<sup>9</sup> D. HAARER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. **10**, 359 [1970].

<sup>10</sup> a) G. MAIER u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23a**, 1068 [1968]; b) H. KOLB, Dissertation, Universität Stuttgart.

<sup>11</sup> P. H. FISCHER u. A. B. DENISON, Mol. Phys. **17**, 297 [1969].

Dieses Ergebnis gilt unabhängig von der Feldrichtung, d. h. im Niederfeldbereich trägt der in diesem Abschnitt formulierte Mechanismus der ONP analog der klassischen dynamischen Kernpolarisation nichts mehr bei. Störungstheoretische Beiträge höherer Ordnung könnten jedoch nicht zu vernachlässigende Effekte auf die OKP hervorrufen, ähnlich wie dies bei den zeitunabhängigen Störungseffekten<sup>12</sup> gezeigt wurde.

Im mittleren Feldbereich  $\mathcal{H}_Z^S \sim \mathcal{H}_{FS}$  nehmen die  $\xi_{ij}$  mit den hier stark feldabhängigen Mischungskoeffizienten  $c_{im}$  mit abnehmendem Feld ab. Andererseits ist zu erwarten, daß dieser Einfluß auf die ONP teilweise dadurch kompensiert wird, daß die Elektronenpolarisationsfaktoren  $s_{ij}$  mit abnehmendem Feld im Übergangsbereich zunehmen, da sich die selektiven Be- und Entvölkerungsparameter der Nullfeldfunktionen stärker auswirken.

Als wesentliche Schlußfolgerung ist festzuhalten, daß der hier vorgeschlagene Mechanismus der ONP analog dem Overhauser-Effekt im Niederfeld ( $\mathcal{H}_Z^S < \mathcal{H}_{FS}$ ) eine mit abnehmendem Feld asymptotisch gegen Null gehende Kernpolarisation mit immer kleinerer Orientierungsabhängigkeit voraussagt.

### 5. Leckfaktor $f$

Der in Gl. (18) eingeführte Leckfaktor  $f$  ist durch das Verhältnis der die ONP verursachenden Relaxationsrate der Kerne zur Gesamtrelaxationsrate  $w_L^t = T_{1L}^{-1}$  gegeben. Letztere setzt sich aus der Dunkelrelaxationsrate  $w^0$  und aus den bei Lichteinstrahlung dazukommenden Relaxationsraten der Triplettexcitonen  $q^{Ex}$ , etwaiger lokalisierter Triplettzustände  $q^{l.T.}$  und von photochemisch erzeugten Radikalen  $q^{Rad.}$  zusammen:  $w_L^t = q^{Ex} + q^{l.T.} + q^{Rad.} + w^0$ ; sonstige Beiträge zu  $w_L^t$  dürften gegenüber den genannten vernachlässigbar sein. Demnach ergibt sich der Leckfaktor  $f^{Ex}$  für die ONP durch Triplettexcitonen zu

$$f^{Ex} = q^{Ex}/w_L^t = q^{Ex}/(q^{Ex} + q^{l.T.} + q^{Rad.} + w^0). \quad (48)$$

Die zu den Polarisationsbeiträgen der übrigen paramagnetischen Zustände gehörenden Leckfaktoren sind analog definiert.

Aus Gl. (48) folgt, daß das Produkt aus der Gleichgewichtspolarisation aus Gl. (18) und der Gesamtrelaxationsrate  $(p_L - p_0) w_L^t$  nicht von  $w_L^t$  abhängt. Da bei monomolekularem Zerfall die Relaxa-

tionsrate  $q$  zur Konzentration der Triplettzustände und damit zur Lichtintensität  $L$  proportional ist, bei bimolekularem Zerfall aber sowohl  $q$  als auch der Elektronenpolarisationsfaktor nach Gl. (33) der Wurzel aus der Lichtintensität  $L^{1/2}$  proportional sind, ergibt sich in beiden Fällen eine lineare Intensitätsabhängigkeit dieses Produkts.

Es ist offensichtlich, daß auch bei anderen Mechanismen der ONP<sup>3</sup> die endgültig gemessene Kernpolarisation um einen Leckfaktor reduziert wird, falls folgende Bedingungen gegeben sind:

a) Der Aufbau der ONP (bzw. Wiedereinstellung des Gleichgewichts) folgt einem Exponentialgesetz, wie in Gl. (17), was experimentell geprüft werden kann (Teil IV).

b) Die Relaxationswirkung der zur ONP beitragenden Triplettzustände kann durch eine einheitliche Rate  $q$  beschrieben werden.

## 6. Zusammenstellung und Vergleich der Maßeinheiten für die Kernpolarisation

### 1. Absolute Polarisation

Die Absolutpolarisation wurde in Gl. (7) definiert für den Fall  $I=1/2$ , wobei die Spins nach einem äußeren Magnetfeld ausgerichtet sind. Führt man darin nur die gesamte Besetzung der beiden Kern-Zeeman-Niveaus  $m_I = \pm 1/2$  auf, so läßt sich vereinfacht schreiben

$$p = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-). \quad (49)$$

In dieser Arbeit werden die erzeugten Polarisationen immer in einem großen Nachweisfeld nach Abschalten des Lichtes gemessen, so daß Gl. (49) generell verwendet werden kann, falls mit den  $n_i$  die Besetzungen auf den Zeeman-Niveaus des Nachweisfeldes gemeint sind.

Zur Veranschaulichung der gemessenen Absolutpolarisation (49) wird auch das Magnetfeld  $H$  angegeben, in dem die Boltzmann-Polarisation der gemessenen Polarisation gleich ist

$$p \triangleq H[G]. \quad (50)$$

### 2. Relative Polarisation oder Verstärkungsfaktor

Da das beobachtete Kernresonanzsignal jeweils proportional zur Magnetisierung  $M$ , zum Erwartungswert  $\langle I_z \rangle$  und zur Absolutpolarisation  $p$  ist, erlaubt die Einführung einer relativen Polarisation  $P$  leichtere Vergleichsmöglichkeiten.  $P$  wird auch als rela-

<sup>12</sup> C. A. HUTCHISON, J. V. NICHOLAS u. G. W. SCOTT, J. Chem. Phys. **53**, 1906 [1970].

tiver Polarisationsfaktor bezeichnet<sup>4</sup> und ist gegeben durch

$$P = \frac{M_L - M_0}{M_0} = \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} = \frac{p_L - p_0}{p_0}. \quad (51)$$

Der Index L charakterisiert den Gleichgewichtswert bei Lichteinstrahlung, der Index 0 das Boltzmann-Gleichgewicht.

Es ist offensichtlich, daß  $P$  nur bei nicht zu kleinem Feld sinnvoll Verwendung finden kann, da mit  $H_0 \rightarrow 0$  der Nenner gegen Null geht.

### 3. „Nullfeld“-Polarisation

Auch im Nullfeld wird durch die optische Einstrahlung eine Ausrichtung der Kernspins erzeugt, die nach adiabatischer Überführung in das hohe Nachweisfeld als absolute Polarisation entsprechend Gl. (49) gemessen werden kann (Abschnitt IV). Im Nullfeld sind die Kernspins entlang des lokalen Feldes  $H_{lok}$  quantisiert.  $H_{lok}$  ist i. allg. durch die Dipolfelder bestimmt, die die Kerne aufeinander ausüben. Im räumlichen Mittel besitzt  $H_{lok}$  daher keine ausgezeichnete Richtung und demnach läßt sich bei  $H_0 \ll H_{lok}$  keine makroskopische Magnetisierung oder Polarisation erzeugen. Trotzdem kann auf den dipolaren Kernniveaus eine Besetzungsverteilung erzeugt werden, die vom thermischen Gleichgewicht abweicht. Durch Umverteilung stellt sich im Spinsystem ein inneres Gleichgewicht ein in einer Zeit von der Größenordnung der Kern-Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ , die im Festkörper nur einige  $10^{-5}$  sec beträgt. Dieser sogen. dipolare Ordnungszustand läßt sich durch eine Spintemperatur  $T_S$  beschreiben<sup>13</sup>, die von der Gittertemperatur der Probe abweicht.

ABRAGAM und PROCTOR<sup>14</sup> haben gezeigt, daß diese Spintemperatur durch adiabatische Überführung des Kernspinsystems in ein hohes Nachweisfeld gemessen werden kann. Das gemessene Kernsignal  $S$ , das proportional zu der Besetzungsdifferenz auf den Kern-Zeeman-Niveaus im Nachweisfeld und damit zur Polarisation  $p$  nach Gl. (50) ist, besitzt folgenden Zusammenhang mit der gesuchten

Spintemperatur

$$S \propto \frac{1}{T_S} \sqrt{H_0^2 + H_{lok}^2}. \quad (52)$$

Für Polarisationsfelder  $H_0 \gg H_{lok}$  sind die Spintemperatur und die absolute Polarisation nach Gl. (49) äquivalent. Die Spintemperatur ist darüber hinaus ein geeignetes Maß, um den durch die optische Einstrahlung hervorgerufenen Ordnungszustand der Kernspins auch im Bereich der Polarisationsfelder  $H_0 \lesssim H_{lok}$  zu beschreiben.

### 7. Berechnung der ONP im Phenazin-Kristall

Große ONP bei hohen Feldern wurde bisher nur in Phenazin-Einkristallen beobachtet, so daß auch Feld- und Orientierungsabhängigkeit bestimmt werden konnten (s. Teil IV). Da der hier vorgeschlagene Mechanismus der ONP analog dem Overhauser-Effekt besonders im Bereich  $\mathcal{H}_Z^S \gtrsim \mathcal{H}_{FS}$  wirksam ist, verspricht ein Versuch, damit die ONP in Phenazin zu berechnen, den größten Erfolg. Außerdem ist von Vorteil, daß beim Phenazin-Molekül die meisten experimentell bestimmbar Größen bekannt sind.

Folgende Annahmen sind der Rechnung zugrunde gelegt:

1. Die für die ONP maßgebenden Triplettzustände im Phenazin-Kristall treten als Excitonen auf. Aus theoretischen und experimentellen Gründen<sup>15</sup> ist zu schließen, daß die Excitonenwanderung bevorzugt entlang translations-äquivalenter Moleküle stattfindet (sogen. lineare Excitonen), so daß die beiden Sorten von Orientierungen der Phenazin-Moleküle im Einkristall getrennt behandelt werden können. Alle Parameter, die für ein isoliertes Phenazin-Molekül gemessen wurden, können direkt verwendet werden. Die Orientierung der beiden molekularen Achsensysteme relativ zu den Kristallachsen ist aus der bekannten Kristallstruktur<sup>16</sup> zu entnehmen.

2. Für das isolierte Phenazin-Molekül sind die konstanten Parameter in den Operatoren  $\mathcal{H}_{FS}$  und  $\mathcal{H}_Z^S$  bekannt<sup>17</sup>, ebenso die relativen Be- und Entvölkerungsparameter  $P_u^r$  und  $k_u^r$  bei tiefer Temperatur (4,2 °K) und im Nullfeld<sup>18</sup>.

<sup>13</sup> M. GOLDMAN, Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids, Oxford 1970.

<sup>14</sup> A. ABRAGAM u. W. PROCTOR, Phys. Rev. **109**, 1441 [1958].

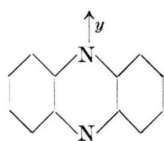
<sup>15</sup> R. H. CLARKE u. R. M. HOCHSTRASSER, J. Chem. Phys. **48**, 1745 [1968]. — R. H. CLARKE, Chem. Phys. Lett. **6**, 413 [1970].

<sup>16</sup> F. H. HERBSTEN u. G. M. SCHMIDT, Acta Cryst. **8**, 399, 406 [1955].

<sup>17</sup> J. PH. GRIVET u. J. M. LOHSTE, Chem. Phys. Lett. **3**, 445 [1969].

<sup>18</sup> D. A. ANTHEUNIS, J. SCHMIDT u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Lett. **6**, 225 [1970].

Tab. 1.



$u$	$P_u^r$	$k_u^r$
$x$	0,95	0,88
$y$	0,03	0,09
$z$	0,02	0,03

In Ermangelung besserer experimenteller Information muß angenommen werden, daß die Entvölkerungsraten  $k_u^r$  bei Zimmertemperatur durch die Zunahme der strahlungslosen Anteile nicht geändert werden. Die Eigenfunktionen zu  $\mathcal{H}_{FS} + \mathcal{H}_Z^S$  können für beliebige Felder berechnet werden als Linearkombination der Nullfeld- oder Zeeman-Eigenfunktionen.

$$T_i = \sum_{u=x,y,z} c_{iu} \tau_u = \sum_{m_s=\pm, 0, -} c_{im_s} T_{m_s}.$$

Die Be- und Entvölkerungsparameter auf den Niveaus der Energie  $E_i$  ergeben sich dann aus den Koeffizienten  $c_{iu}$ :

$$P_i^r = \sum_u |c_{iu}|^2 P_u^r \quad \text{und} \quad k_i^r = \sum_u |c_{iu}|^2 k_u^r.$$

3. Bimolekulare Zerfallsprozesse seien zunächst vernachlässigt. Der Lebensdauerfaktor wird als freier Parameter eingesetzt.

4. Die Rechnungen wurden vorerst auf die Elektronenpolarisationsfaktoren beschränkt. Da im Experiment keine wesentliche Anisotropie von  $T_{1L}^{-1}$  beobachtet wurde, kann der Einfluß der Kopplungsparameter  $\xi_{ij}$  auf die Orientierungsabhängigkeit der OKP als gering veranschlagt werden. Das Vorzeichen der  $\xi_{ij}$  wiederum, d. h. die Art der Hyperfeinwechselwirkung, würde man gerne aus dem experimentellen Ergebnis entnehmen.

Die Annahmen 1. – 3. erlauben die numerische Berechnung der reduzierten Elektronenpolarisationsfaktoren  $s_{ij}^*$  in Gl. (30). Die Reihenfolge der elektronischen Energien wird wie in Abb. 2 festgelegt:  $E_1 > E_2 > E_3$ . Zur ersten Orientierung wurde der Faktor  $s_{13}^*$  berechnet für  $H_0$  parallel der drei molekularen Hauptachsen. Im sehr hohen Feld ist nach Gl. (19) nur noch  $s_{13}^* \propto (S_0 - \langle S_z \rangle) / S_0$  maßgebend.

Auch bei hohen Feldern im 10 kG-Bereich findet man eine beträchtliche Orientierungsabhängigkeit durch die merkliche Abweichung vom Höchstfeldwert  $s_{13}^* = 1$ .

Im Experiment wurde die  $H_0$ -Orientierung in den Kristallebenen variiert. Eine Berechnung der  $s_{ik}^*$  ist dann aufwendiger, auch müssen die molekularen Achsensysteme der beiden Molekülsorten A und B

Tab. 2.

$s_{13}^* = 1 - \frac{N \left( \frac{1}{k_1^r} + \frac{1}{k_3^r} \right)}{6(N_1^0 - N_3^0)} \{ (P_1^r - P_3^r) - (k_3^r - k_1^r) \}$			
$H_0$ [kG]	3,4	11,0	20,0
$H_0 \parallel u$			
$x$	-30,3	-2,0	+0,1
$y$	+15,2	+2,5	+1,4
$z$	+5,6	+1,4	+1,1

berücksichtigt werden. Nach Annahme 2 können aber die  $s_{ik}^*$  für die A- und B-Moleküle getrennt berechnet werden. Eine anschließende Mittelung ändert nichts Wesentliches an den folgenden Schlüssen, die sich aus den bisherigen Computerrechnungen ergeben:

1.  $s_{13}^*$  nimmt bei Orientierungen von  $H_0$  zwischen den molekularen Hauptachsen im Absolutwert um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu den oben gegebenen Tabellenwerten zu. Dieses Ergebnis ist plausibel, da für  $H_0$  parallel einer molekularen Hauptachse nur zwei Nullfeldfunktionen im hohen Feld gemischt werden, während im allgemeinen Fall eine gleichmäßige Beimischung aller drei Nullfeldfunktionen zu den Hochfeldniveaus  $m_s = \pm 1$  erst bei höheren Feldern vergleichbar effektiv werden kann.

2. Für Phenazin strebt  $s_{13}^*$  von Werten  $s_{13}^* > 1$  dem Grenzwert 1 ( $H_0 \rightarrow \infty$ ) zu.

Die Orientierungsabhängigkeit von  $s_{13}^*$  bleibt bei abnehmendem Feld qualitativ gleich, jedoch werden alle Werte zunehmend größer.

Das Vorzeichen von  $s_{13}^*$  kann durch folgende Überlegung plausibel gemacht werden. Nach der Definition in Gl. (18) ist

$$s_{13}^* = ((N_1^0 - N_3^0) - (N_1 - N_3)) / (N_1^0 - N_3^0).$$

Wegen  $E_1 > E_3$  ist im Boltzmann-Gleichgewicht  $N_1^0 < N_3^0$ .  $s_{13}^* > 1$  ist also mit  $N_1 > N_3$  äquivalent, d. h. Besetzungsinversion. Die Diagonalisierung von  $\mathcal{H}_{FS} + \mathcal{H}_Z^S$  ergibt nun für das höchste Hochfeldniveau  $E_1$  eine im Vergleich zu  $E_3$  stärkere Beimischung der energetisch höheren Nullfeldniveaus, d. h. im Phenazinfall ist  $N_1 > N_3$  oder  $s_{13}^* > 1$  zu erwarten, außer für  $H_0 \parallel x$ . Dieses Verhalten wird in Tab. 2 bestätigt. Wegen 1. wird allerdings  $s_{13}^* \sim 1$  außerhalb der Hauptachsen erst bei höheren Feldern erreicht.

3. Die vom Höchstfeldfall stark abweichenden Mischungskoeffizienten für  $H_0$  zwischen den molekularen Hauptachsen haben auch zur Folge, daß selbst im 10 kG-Bereich die Polarisierung durch die Näherung (19) nicht ausreichend beschrieben wird, da die hierzu notwendige Annahme  $\xi_{12} = \xi_{23}$  erheblich verletzt ist. Die Bedeutung der zweiten Terme in Gl. (18 a), (18 b) wird noch verstärkt durch das Ergebnis, daß bei Feldern der Größenordnung 10 kG die Werte von  $s_{12}^*$  und  $s_{23}^*$  im Absolutwert den von  $s_{13}^*$  um etwa eine Größenordnung übertreffen. Zu beachten ist, daß wegen der Identität  $p_s^{13} = p_s^{12} + p_s^{23}$  die Faktoren  $s_{12}^*$  und  $s_{23}^*$  entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Die vorläufigen Rechnungen ergeben also, daß auch im 10 kG-Bereich noch beide Terme in Gl. (18 a) oder (18 b) orientierungsabhängig das Vorzeichen der ONP bestimmen können.

Erweiterte Rechnungen, die auch die Kopplungsparameter  $\xi_{ij}$  einschließen, sollen auf eine spätere Publikation verschoben werden.

### III. Experimentelle Technik

#### 1. Der adiabatisch schnelle Durchgang (ASD)

Aus dem langen  $T_1$  ergeben sich spezielle Anforderungen an die Meßmethode<sup>18a</sup>:

Würde man wie bei Flüssigkeiten die Magnetisierung  $M$  im langsamen Durchgang durch die Resonanz messen, dann hätte man nach den Blochschen Gleichungen gegenüber Flüssigkeiten mit  $T_1 = T_2$  ein um den Faktor  $(T_2/T_1)^{1/2}$  schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis, bei den von uns benötigten Kristallen mit  $T_1 \sim 10^3 \dots 4$  sec und  $T_2 = 10^{-4} \dots 5$  sec, also typisch einen Faktor  $10^{-4}$ . Als Ausweg bieten sich zwei Verfahren an: Das Impulsverfahren und der schnelle adiabatische Durchgang.

Beim Impulsverfahren wird in der Empfänger-spule ein Kernsignal von der Größe eines Flüssigkeitssignals induziert. Um den Signalabfall und damit die Signalthöhe genau verfolgen zu können, muß die Bandbreite des Empfängers größer als  $T_2^{-1}$  sein (typisch  $\sim 0,1$  MHz).

In vielen Fällen kann aber das Verfahren des adiabatischen schnellen Durchgangs (ASD) verwendet werden. Das hat gegenüber der Impulsmethode zwei Vorteile:

1. Bei langen  $T_{1,0}$  (etwa von Stunden) bleibt beim Ausmessen des Relaxationsvorganges die jeweilige Magnetisierung  $M$  erhalten.

2. Bei den hier üblichen Bedingungen dauert der schnelle adiabatische Durchgang einige Sekunden, die Bandbreite des Empfängers braucht nur etwa 10 Hz zu sein. Das steigert gegenüber der Impulsmethode die Empfindlichkeit um einen Faktor  $(0,1 \text{ MHz}/10 \text{ Hz})^{1/2} \sim 10^2$ , wenn auch durch das lokale Feld  $H_{\text{lok}}$  eine Größenordnung [Faktor  $H_1/(H_1^2 + H_{\text{lok}}^2)^{1/2}$ ] wieder verlorengeht (s. u.), so daß sich insgesamt eine um eine Größenordnung höhere Empfindlichkeit ergibt.

Das ASD-Verfahren wurde von uns bei einer festen Meßfrequenz von 14,88 MHz, entsprechend 3,4 kG, auf Einkristalle folgender Substanzen angewandt: Fluoren, Anthracen, Phenacin, Acridin, Dibenzothiophen. Dagegen ist wegen der kurzen Relaxationszeiten  $T_{10}$  und  $T_{1D}$  dieses Verfahren z. B. für Diphenyl und Naphthalin bei Zimmertemperatur nicht geeignet<sup>19</sup>.

Zur Betrachtung des schnellen adiabatischen Durchgangs verwenden wir die Darstellung von GOLDMAN<sup>13</sup>, die hier z. Tl. für unsere Zwecke umgeformt ist. Die Bedingung für ASD lautet dann:

$$\gamma H_1^2 \gg \frac{dH_0}{dt} \gg \frac{1}{2\sqrt{3}} (H_1^2 + H_{\text{lok}}^2)^{-1/2} \left( \frac{H_1^2}{T_{10}} + \frac{H_{\text{lok}}^2}{T_{1D}} \right).$$

Die linke Seite ist die Adiabasie-Bedingung; die rechte Seite fordert, daß der Durchgang schnell sein soll, also die Durchgangszeit  $\Delta t$  zum Durchlaufen der Halbwertsbreite  $\Delta h = 2\sqrt{3}(H_1^2 + H_{\text{lok}}^2)^{1/2}$  kurz gegen eine Zeit  $T_1^*$  ist.  $T_1^*$  ist dabei die Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{1}{T_2^*} = \left( \frac{h^2}{T_1} + \frac{H_1^2}{T_{10}} + \frac{H_{\text{lok}}^2}{T_{1D}} \right) (h^2 + H_1^2 + H_{\text{lok}}^2)^{-1}$$

mit  $h = H_0 - \omega/\gamma$ ;  $T_{1D}$  und  $T_{10}$  (bei Goldman als  $T_{1X}$  bezeichnet) sind die Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem bei  $h = 0$ ;  $T_{10}$  bei großen  $H_1$ -Feldern,  $T_{1D}$  bei  $H_1 = 0$ . Im Experiment genügt in der obigen Ungleichung ein Unterschied von einem Faktor 2.  $H_1$  und  $dH_0/dt$  sind die entsprechend einzustellenden Parameter. Je kürzer  $T_{10}$  und  $T_{1D}$  werden, desto größer müssen  $H_1$  und  $dH_0/dt$  gewählt werden, desto schwieriger werden also die

<sup>18a</sup> H. SCHUCH, Dissertation, Universität Heidelberg 1971.

<sup>19</sup> O. LAUER, H. SCHUCH, D. STEHLIK u. K. H. HAUSER, Proc. XVI. Coll. Ampère, Bukarest 1970. — O. LAUER, D. STEHLIK u. K. H. HAUSER, Int. Symp. Magn. Res., Rehovot, Israel 1971; J. Magn. Res., April 1972.

Versuchsbedingungen: Muß  $dH_0/dt$  groß sein, dann muß man so schnell durch die Resonanz fahren, daß der Vorteil im Signal-Rausch-Verhältnis durch die notwendig größere Bandbreite des Empfängers verlorengeht. Zudem werden bei den dann notwendigen hohen  $H_1$ -Feldern die experimentellen Schwierigkeiten beim mechanischen Aufbau und der Abfuhr von Verlustwärme (proportional  $H_1^2$ ) schnell sehr groß, so daß  $H_1$  kaum größer als ca. 1 G gemacht werden kann. Für uns ist es deshalb wichtig, daß in vielen Fällen  $T_{1D}$  und  $T_{1e}$  so lang sind, daß  $H_1$  sogar klein gegen  $H_{10k}$  sein kann, in unserem Fall ist  $H_1 \sim 0,1 \dots 0,2$  G,  $H_{10k}$  dagegen liegt bei  $1 \dots 2$  G. Die Stabilität der NMR-Apparatur war genügend groß, um ohne Modulationstechnik arbeiten zu können.

Die Signalform ergibt sich aus

$$M_x = M_0 \cdot H_1 / (H_1^2 + h^2 + H_{10k}^2)^{1/2} \quad (\text{siehe } 14);$$

die maximale Signalhöhe ist dann

$$M_{x, \max} = M_0 \cdot H_1 / (H_1^2 + H_{10k}^2)^{1/2};$$

vergleicht man sie mit der Signalhöhe bei der Impulsmethode,  $\sim M_0$ , dann hat man bei ASD eine um den Faktor  $H_1 / (H_1^2 + H_{10k}^2)^{1/2}$  geringere Signalhöhe; dieser Nachteil wird aber durch die kleinere Empfängerbandbreite mehr als aufgewogen. Für das Signal-Rausch-Verhältnis ist es danach günstig,  $H_1$  groß zu wählen; ein optimales  $H_1$  ist gerade so groß, daß es die erwähnten experimentellen Schwierigkeiten vermeidet. Ein Beispiel für die erhaltenen Signale liefert Abb. 4.

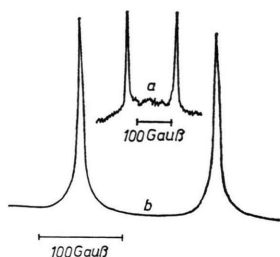


Abb. 4. Protonensignal eines Fluoren-Kristalls ( $\sim 10$  mg) bei adiabatisch schnellem Hin- und Rücklauf durch die Resonanz. a) Boltzmann-Gleichgewicht bei 3,4 kG; b) nach ONP.

## 2. Apparatur zur NMR-Detektion

Zur NMR-Detektion verwendeten wir ein Kreuzspulen-Kernresonanzspektrometer nach F. Bloch ohne Modulationsverfahren. Eine Quarzdekade liefert 14,88 MHz an einen Leistungsverstärker mit max. 20 Watt Ausgangsleistung. Die Anordnung erwies sich zwar noch bei  $H_1 \sim 0,5$  G als praktikabel, wir arbeiteten

aber wegen der größeren Stabilität bei ca. 0,1 G, entsprechend etwa 3 Watt Ausgangsleistung. Die Phase der Empfängerspannung (es wird ein reines Dispersionsignal empfangen) wurde an einem Zweistrahlo-Oszilloskop direkt mit der Senderspannung verglichen und auf  $10^\circ$  genau einjustiert. Fehler durch falsche Phasenlage entfallen deshalb.

Wir verwendeten einen Empfänger (Rohde u. Schwarz HFH 100), der mit einer Bandbreite von  $\pm 4$  kHz empfängt und eine lineare Gleichrichtung besitzt, so daß Signale sehr verschiedener Größe miteinander verglichen werden können. Die gleichgerichtete HF-Spannung, der gegebenenfalls noch das Kernsignal überlagert ist, wird dann auf einem Schreiber aufgezeichnet. Der Schreiber engt durch seine Trägheit die wirksame Empfängerbandbreite von  $\pm 4$  kHz auf  $\pm 10$  Hz ein, die dann für die Empfindlichkeit maßgebend ist. Eine weitere Verengung der Bandbreite ist manchmal möglich, aber unbequem. Zum Ausschreiben des Signals wird eine Zeit von 10 bis 20 sec benötigt bei einer typischen Sweep-Geschwindigkeit von  $dH_0/dt = 10$  G/sec.

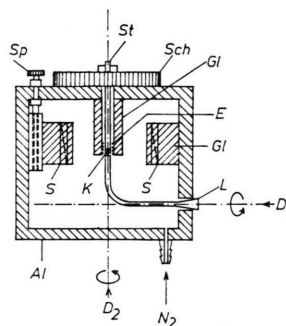


Abb. 5. Probenkopf mit Kreuzspulen-Anordnung. Sp: Schraubenspindel mit Schlitten, zur Feineinstellung der Höhe der Senderspule; S: Senderspule; K: Kristallprobe; St: Glasstab zur Kristallhalterung; Sch: Scheibe mit Gradeinteilung zur Kristallorientierung; Gl: Glaskörper zur Spulenhaltung; E: Empfängerspule; L: Lichtleiter;  $D_1$ ,  $D_2$ : waagrechte bzw. senkrechte Drehachse für Kristallorientierung;  $N_2$ : Zuführung für Stickstoffstrom; Al: Aluminium-Gehäuse.

Der Bloch-Kopf selbst (Schema Abb. 5) ist in einem gefrästen Alu-Gehäuse untergebracht. Oberste Regel beim Aufbau ist gute elektrische Abschirmung und massiver mechanischer Aufbau wegen der sehr kritischen Entkopplung der gekreuzten Spulen. Dabei muß beachtet werden, daß NMR-Signale von Wasserstoffkernen und Fluorkernen im Festkörper beobachtet werden sollen und man deshalb für die Konstruktion nicht die üblichen Kunststoffe verwenden kann. Wir haben als Isoliermaterial Glas genommen, das leicht durch Schleifen zu bearbeiten und gleichzeitig sehr steif ist.

Die Probe wird mit UHU zur Halterung auf einen Glasstab aufgeklebt. Der vertikale Stab ist um seine Längsachse drehbar mit einer Einstellungsgenauigkeit von  $1/2$  Grad. Zur Fein-Orientierung des Kristalls ist der ganze Bloch-Kopf noch um eine horizontale Achse kippbar ( $\pm 7^\circ$ ). Der Luftspalt des Magneten ist ent-

sprechend groß. Die Verkippung um maximal  $\pm 7^\circ$  ändert das Kernsignal wegen des Mitverdrehs der Empfängerspule gegen das  $H_0$ -Feld nur um den Cosinus des Kippwinkels, ist also vernachlässigbar.

Zur Bestrahlung des Kristalls führt ein Lichtleiter (ein entsprechend gebogener Quarzstab) in Höhe der waagerechten Kippachse von außen durch das Gehäuse und endet in der senkrechten Drehachse 0,5 mm unterhalb der Kristallprobe. Damit wird bei allen Kippungen und Drehungen der Kristall stets gleich beleuchtet.

Ein  $N_2$ -Strom durch den Bloch-Kopf hindurch hält den Luftsauerstoff während der UV-Bestrahlung von der Probe fern, die sonst allmählich an der Oberfläche oxidieren würde.

### 3. Grundversuch zur optischen Kernspinpolarisation (ONP)

Der Meßvorgang bei der ONP sei kurz beschrieben: Der unmagnetisierte Kristall wird in bekannter Orientierung in das gewünschte Polarisationsfeld gebracht und mit geeignetem Licht aus einer Xenon-Lampe (Osram, XBO 1600) bestrahlt. Dabei stellt sich eine mehr oder weniger große Kernmagnetisierung ein.

Das Licht wird abgeschaltet und der Kristall in das Nachweisfeld von ca. 3,4 kG ( $\cong 14,88$  MHz bei Protonen) gebracht, was wegen des langen  $T_{1,0}$  ohne Licht möglich ist. Anschließend wird mit der ASD-Methode das Signal ausgeschrieben.

Im Versuch bleibt der Kristall außer bei sehr kleinen  $H_0$ -Feldern im Bloch-Kopf zwischen den Polschuhen des Magneten, und der Magnetstrom wird entsprechend variiert.

Das Magnetfeld wurde mit einer Hall-Sonde (FÖRSTER, H 1,581) überwacht. Soll der Kristall zu Beginn einer Messung vollkommen entmagnetisiert werden, so hat es sich als günstig herausgestellt, mit dem Magnetfeld  $H_0$  in Resonanz zu gehen und eine 50 Hz-Modulation einzuschalten. Dann wird die Adiabatiebedingung grob verletzt und die Magnetisierung verschwindet mit einer Zeitkonstanten von weniger als 0,3 sec.

Zur Beleuchtung des Kristalls wurde der Lampenbogen mit zwei Quarzlinsen (Brennweite 120 mm, Öffnung 45 mm  $\phi$ ) im Verhältnis 1 : 1 auf das Ende des Lichtleiters im Bloch-Kopf abgebildet; die nicht gewünschten Lichtwellenlängen werden mit schmal- und breitbandigen Interferenzfiltern, Farbgläsern und einer Schicht destillierten Wassers (gegen die Wärmestrahlung) aus dem Lampenkontinuum herausgefiltert.

### 4. Herstellung und Orientierung der Kristalle

Für die reinen und dotierten Kristalle wurden möglichst zonengereinigte Substanzen verwendet; leider werden durch Zonenreinigung nicht alle wichtigen Verunreinigungen abgeschieden.

Die relative Lage der Singlett- $S_1$ -Zustände entscheidet, welche Molekülsorte angeregt werden kann, und ob vielleicht andere Moleküle wegen stärkerer Absorption die Anregung verhindern. Entsprechend eignet sich als schnelle Prüfmethode auf Verunreinigungen mit einem  $S_1$ -Zustand tiefer als der des Wirtsmoleküls ein Absorptionsspektrum im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich; damit konnten noch Konzentrationen von Fremdmolekülen bis herunter zu 10 ppm bestimmt werden. Da im Handel erhältliches Fluoren stets noch etwa 1000 ppm Anthracen sowie ca. 1000 ppm Benz-f-indan enthält, hat H. Zimmermann in unserem Institut das Fluoren auf eine Methode synthetisiert, bei der nur Verunreinigungen entstanden, die mit der Zonenreinigung zu entfernen sind. Eine Prüfung mit dem Gaschromatographen ergab einen Gehalt an Fremdstoffen von weniger als 0,5 ppm. Bei späteren Versuchen mit der ONP bestätigte sich diese Angabe bezüglich des hier relevanten Anthracens.

Das Anthracen wurde uns von dem Kristall-Labor der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt mit einer Reinheit von besser als 1 ppm. Käufliches Phenazin wurde zonengereinigt, die restlichen Verunreinigungen waren kleiner als 10 ppm. Die wahrscheinliche Restverunreinigung Anthracen stört nicht (s. u.), und der Gehalt an Tetracen ist nach Prüfung mit einem Absorptionsspektrometer unter 5 ppm.

Die kristallographischen Daten von Anthracen, Fluoren und Phenazin sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Von Acridin und Dibenzothiophen waren vorläufig noch keine guten Einkristalle herstellbar.

Tab. 3.

Molekül	Fluoren <sup>20</sup>	Anthracen <sup>21</sup>	Phenacin <sup>16</sup> ( $\alpha$ -Modifikation)
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Dimension der Einheitszelle Å	$a = 8,5$ $b = 5,7$ $c = 19,0$	$a = 8,56$ $b = 6,0$ $c = 11,2$ $\beta = 124,5^\circ$	$a = 7,09$ $b = 5,06$ $c = 13,2$ $\beta = 109,2^\circ$
Zahl der Moleküle pro Einheitszelle	4	2	2

Dabei ist im Fall der monoklinen Kristalle die  $a,c$ -Ebene Spiegelebene und  $\beta$  der Winkel zwischen  $a$ - und  $c$ -Achse. Die  $a,b$ -Ebene ist bei allen drei Kristallen die Ebene dichtester Molekülpackung und deshalb auch bevorzugte Spaltebene. Anthracen ist stark doppelbrechend; ein Kristallplättchen mit der  $a,b$ -Ebene als Begrenzung kann ohne besondere Hilfsmittel nach NAKADA <sup>22</sup> auf  $5^\circ$  genau orientiert werden. Die genaue Orientierung geschieht dann mittels des ONP-Effekts. Fluoren kann mit dem ONP-Effekt orientiert werden,

<sup>20</sup> D. M. BURNS u. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. London **227**, 200 [1955].

<sup>21</sup> V. C. SINCLAIR, J. M. ROBERTSON u. A. MATHIESON, Acta Cryst. **3**, 251 [1950]. — D.W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **9**, 915 [1956].

<sup>22</sup> I. NAKADA, J. Phys. Soc. Japan **17**, 113 [1962].

nachdem einmal mit einer Röntgen-Aufnahme (s. u.) festgestellt wurde, welche Richtung der  $a$ -Achse zuzuordnen ist. Bei Phenazin hat die  $a, b$ -Spalebene deutliche Streifen parallel der  $b$ -Achse, längs der die Moleküle besonders dicht gepackt sind; die weitere Orientierung wird ebenfalls mit dem ONP-Effekt vorgenommen.

Mit einer Röntgen-Aufnahme wurde geprüft:

a) ob ein Einkristall vorliegt (einzelne Kristallite von  $1^\circ \dots 2^\circ$  Neigung gegeneinander wurden nicht aufgelöst),

b) welche Richtung bei Fluoren die  $a$ -Achse ist,

c) welche Kristallmodifikation vorliegt, indem grob die Dimensionen der Einheitszelle gemessen wurden (wichtig bei Phenazin).

Die Auswertung erfolgte nach <sup>23</sup>.

## IV. Ergebnisse

### 1. Anregung der Tripletzustände

Um die bei der ONP wesentlichen Tripletzustände anzuregen, wird je nach Kristall in die  $S_1$ -Bande einer der beteiligten Molekülsorten eingestrahlt. Neben der normalen Fluoreszenz  $S_1 \rightarrow S_0$  geht noch ein Bruchteil der angeregten Zustände durch Interkombination oder „intersystem crossing“ (ISC) in Tripletzustände über. Da das ISC im wesentlichen vom  $S_1$ -Zustand ausgeht, ist es gleichgültig, an welcher Stelle der breiten  $S_1$ -Bande (bei Anthracen im Fluoren-Kristall: 340 nm bis 420 nm) oder sogar in welchen der höheren Singlettzustände wir einstrahlen. Im Versuch wurde bestätigt, daß die ONP von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts qualitativ nicht abhängt; eine quantitative Abhängigkeit kommt daher, daß der Absorptionskoeffizient sich stark mit der Wellenlänge ändert und dadurch die Ausleuchtbedingungen im Kristall verschieden sind. Zum Beispiel sind in reinen Kristallen wegen der steilen Absorptionskante die Anregungsbedingungen nicht sehr günstig, weil nur in einem schmalen Wellenlängenbereich Licht einigermaßen gleichmäßig im Kristall absorbiert wird. In dotierten Kristallen hat man wesentlich günstigere Verhältnisse, muß jedoch die oft scharfe Schwingungsstruktur der  $S_1$ -Absorptionsbande des Gastes beachten.

### 2. Allgemeine Ergebnisse

Die ONP-Experimente liefern folgende allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die bereits im theoretischen Teil benutzt wurden.

1. Bei Einstrahlung von Licht strebt die Magnetisierung  $M$  der beteiligten Protonenspins mit der Zeitkonstanten  $T_{1L}$  gegen einen Gleichgewichtswert  $M_L$ , der von der Magnetisierung  $M_0$  des Boltzmann-Gleichgewichts sehr verschieden sein kann. Es gilt die Differentialgleichung

$$dM/dt = (1/T_{1L}) (M - M_L).$$

Dabei muß der Kristall über das ganze Volumen hin gleichmäßig ausgeleuchtet sein.

2.  $M_L$  hängt von der Lichtintensität  $L$  und vom Betrag und der Richtung von  $H_0$  relativ zu den Kristallachsen ab. Die Richtungsabhängigkeit hat dieselbe Symmetrie wie die des Kristalls.

3.  $T_{1L}$  hängt von der Lichtintensität  $L$  und vom Betrag von  $H_0$ , aber nicht meßbar von dessen Richtung ab. Eine eventuell vorhandene Richtungsabhängigkeit ist sicher kleiner als 20%.  $T_{1L}$  ist in den meisten Systemen kurz gegen die Relaxationszeit  $T_{1,0}$  der Kernspins ohne Lichteinstrahlung (der „Leckfaktor“  $f$  ist  $\sim 1$ ). Die Abhängigkeit des  $T_{1L}$  von  $H_0$  ist eine monoton steigende Funktion.

4. Der Quotient  $M_L/T_{1L}$  ist der Lichtintensität  $L$  proportional (bei  $T_{1L} \ll T_{1,0}$ ).

### 3. Änderung der NMR-Eigenschaften und des ONP-Effektes nach Bestrahlung der Kristalle (Alterung)

Die Bedingung für ASD fordert für eine noch brauchbare Signaldetektion  $T_1^* > 0,2$  sec bei  $H_1 \sim 0,1 \dots 0,2$  G und  $H_{10k} = 1 \dots 2$  G. Leider verkürzt

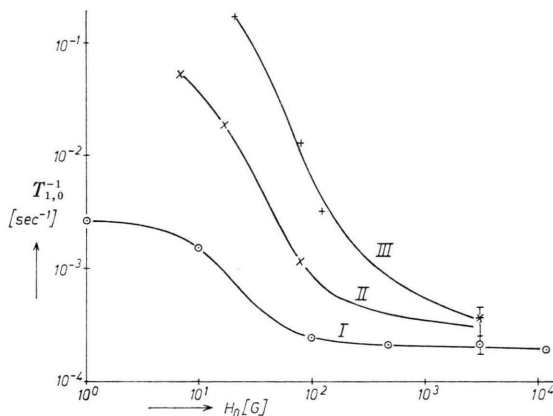


Abb. 6.  $T_{1,0}^{-1}$  [sec $^{-1}$ ] als Funktion des Feldes  $H_0$  in einem Fluorenkristall dotiert mit 1000 ppm Anthracen. Parameter ist die Gesamtbelichtungsdauer des Kristalls  $t_I = 0$  sec,  $t_{II} = 70$  sec,  $t_{III} = 900$  sec. Besonders deutlich wirkt sich die Alterung auf die Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1,i}^{*-1}$  aus. Bei  $H_1 = 0,1$  G ist:  $T_{1,i}^{*-1} = 4 \cdot 10^{-3}$  sec $^{-1}$ ,  $T_{1,i}^{*-1} = 1,1 \cdot 10^{-2}$  sec $^{-1}$  und  $T_{1,i}^{*-1} = 10^2$  sec $^{-1}$ .

<sup>23</sup> N. F. M. HENRY, H. LIPSON u. W. A. WOOSTER, The Interpretation of X-ray Photographs, London 1953, p. 48 ff.

auch die Bestrahlung mit UV-Licht z. B. bei Fluoren und Phenacin irreversibel das  $T_1^*$  und auch  $T_{1,0}$ . Am Beispiel eines Fluoren-Kristalls, dotiert mit  $10^{-3}$  Anthracen, wird dies in Abb. 6 gezeigt. Bei Phenacin verkürzt sich bei 3,4 G der  $T_{1,0}$ -Wert von 90 min auf  $\sim 30$  min. Die Verkürzung von  $T_1^*$  bringt zunehmende Verluste an der Höhe der Magnetisierung bei aufeinanderfolgenden Durchgängen durch die Resonanz. Der Effekt verstärkt sich mit längerer Belichtungszeit. Versuche mit Interferenzfiltern zeigen, daß dabei das im nahen UV von den Kristallen absorbierte Licht wirksam ist. Die Art der Änderung von  $T_1^*$  und  $T_{1,0}$  läßt auf eine erhöhte Beweglichkeit der Moleküle im Kristall schließen, die vielleicht durch Fehlstellen im Kristall verursacht wird. Anthracen dagegen zeigt kaum Änderungen von  $T_{1,0}$  und  $T_1^*$  nach Bestrahlung. Eine genaue Untersuchung steht noch aus.

Unabhängig von dieser Art der Alterung (Alterung I) gibt es noch eine zweite Art. Der ONP-Effekt verändert sich (Abb. 7). Dabei ist hier noch

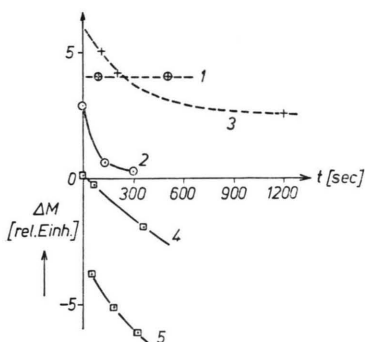


Abb. 7. Gesamte Änderung des ONP-Effekts als Funktion der Belichtungszeit bei 1) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Anthracen; 2) Fluoren, dotiert mit 3 ppm Anthracen; 3) Anthracen, dotiert mit 1000 ppm Phenacin; 4) Phenacin, 3,4 kG; 5) Phenacin, 11,0 kG. Auffallend ist die Verschiebung hin zu negativen Polarisationen.

nicht getrennt zwischen den beiden Arten der Alterung, aber bei Abrechnen der Alterung I würde sich das Bild nicht wesentlich ändern. Es ist jeweils  $\Delta M = \Delta t \cdot M_L / T_{1L} = \Delta t \cdot dM/dt|_{M=0} \propto M_L$  angegeben als Funktion der Bestrahlungsdauer ( $T_{1L}$  ist annähernd konstant).

Im Niederfeld fanden wir bei unseren Messungen eine gleichmäßige Abnahme des Absolutbetrages von  $dM/dt|_{M=0}$ . Sehr stark ist die Alterung von Fluoren mit 3 ppm Anthracen, dagegen ist bei Dotierung mit 1000 ppm in dieser Zeitskala noch keine Alterung II festzustellen. Besonders kritisch ist die Alterung II im Fall des reinen Phenacins.

Als Ursache der Alterung kommen neben der Veränderung des Kristallgefüges wie bei Alterung I photochemische Prozesse in Frage, besonders bei Azaaromaten.

#### 4. Abgekürzte Meßmethode

Wegen der Alterung ist es beim Ausmessen des ONP-Effekts notwendig, mit möglichst wenig Lichteinstrahlzeit auszukommen. Wir haben dazu folgendes abgekürzte Meßverfahren angewendet: Man nutzt die oben genannte Gesetzmäßigkeit, daß  $T_{1L}$  nur von  $H_0$  abhängt und nicht von der Orientierung. Hat man dann einmal für einen Kristall  $T_{1L}(H_0)$  gemessen, dann genügt die Kenntnis von  $dM/dt|_{M=0} = M_L/T_{1L}$ , um  $M_L$  zu erhalten.  $dM/dt|_{M=0}$  wird so gemessen: Man schaltet das Licht eine Zeit  $\Delta t$  ein, die kurz gegen  $T_{1L}$  ist. Der Kristall sei zunächst unpolarisiert [ $M(t=0) = 0$ ], nach der Belichtung besitzt er die Magnetisierung  $\Delta M = \Delta t \cdot dM/dt|_{M=0}$ , also gilt  $M_L = \Delta M \cdot T_{1L} / \Delta t$ . Daß auf diese Weise die Alterung stark verlangsamt wird, macht bei Phenacin-Kristallen die Messungen erst möglich.

#### 5. Einzelergebnisse

Es folgt nun eine Zusammenstellung von Ergebnissen<sup>28</sup>. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur gemacht. Die höchsten mit unseren Lichtintensitäten erreichten Polarisierungen sind im Hoch- und Niederfeld von gleicher Größenordnung. Bei mit Acridin dotiertem Fluoren und mit Phenacin dotiertem Anthracen erreichten wir bei dünnen Kristallen (0,1 ... 0,2 mm) Polarisierungen von  $p(n_+ - n_-) / (n_+ + n_-) = 3,6 \cdot 10^{-4}$  im Niederfeld bei 80 G. Das entspricht einer relativen Polarisation von mehr als  $10^4$  bzw. einer Boltzmann-Magnetisierung in einem Feld von  $10^6$  G. Im Hochfeld wurde bei reinen Phenacin-Kristallen bei 11 kG etwa die Hälfte dieser absoluten Polarisation erreicht.

##### 5.1. ONP im Hochfeld

Hier fanden sich die stärksten Polarisierungen bei reinen Phenacin-Kristallen; Abb. 8 zeigt die Winkelabhängigkeit von  $M_L$  bei 3,4 kG und 11 kG. Die Polarisation ist im relativen Maß  $P = (\langle I_z \rangle - I_0) / I_0$  angegeben.  $T_{1L}$  beträgt bei 3,4 kG ca. 5 min, bei 11 kG ca. 15 min, bei  $T_{1,0} \sim 90$  min.

Es wurde in drei aufeinander senkrechten Ebenen gedreht, der  $a,b$ -Ebene, der  $b,c'$ -Ebene und der  $a,c'$ -Ebene; die  $a,c'$ -Ebene ist Gleitspiegelebene, deshalb

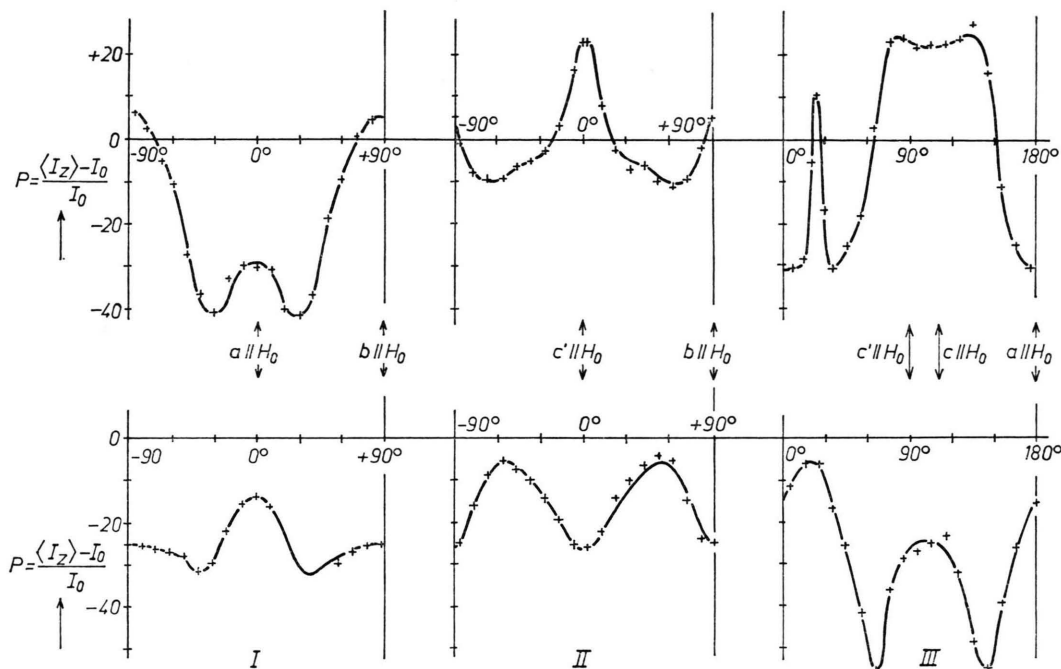


Abb. 8. Relativer Polarisationsfaktor  $P$  der Protonen im Phenacin-Einkristall bei 3,4 kG (oben) und 11 kG (unten) als Funktion der Orientierung von  $H_0$  in den drei Kristallebenen. I)  $H_0$  in der  $a,b$ -Ebene; II)  $H_0$  in der  $b,c'$ -Ebene; III)  $H_0$  in der  $a,c'$ -Ebene. Meßfehler:  $\leq 10\%$  (ebenso in Abb. 9, 10, 11).

sind die Richtungsabhängigkeiten in der  $a,b$ -Ebene und der  $b,c'$ -Ebene symmetrisch zur  $a$ - bzw.  $c'$ -Achse. Die Richtungsabhängigkeit in der  $a,c$ -Ebene ist, wie auch der Kristall selbst, nur bezüglich  $180^\circ$ -Drehungen symmetrisch.

Bei den Richtungsabhängigkeiten bei 3,4 kG bewegt sich die relative Polarisation in den Grenzen  $-40 < P < 20$ , bei 11 kG ist  $-55 < P < -5$ .

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1. Die Polarisation ist stark anisotrop.
2. Diese Anisotropie ist bei den beiden Magnetfeldern ziemlich verschieden; sie ist bei 3,4 kG noch schärfer ausgeprägt als bei 11 kG.
3. Die Polarisation ist bei 11 kG überwiegend negativ.

In anderen Systemen wurde nur schwächere Hochfeld-ONP beobachtet. Am stärksten ist sie noch in Acridin. Leider gelang es uns bisher nicht, genügend große Acridin-Einkristalle herzustellen. An einem polykristallinen Stück wurde  $P = -10$  gemessen, bei Einkristallen dürften sich bei optimaler Orientierung höhere Werte ergeben.

Bei reinem Fluoren wurde bei 3,4 kG nur geringe, in Dibenzothiophen praktisch keine ONP gefunden.

Die untersuchten dotierten Kristalle, die im Niederfeld starke ONP zeigen, haben im Hochfeld bei 3,4 kG noch eine schwache ONP, die typisch um mehr als eine Größenordnung kleiner ist als die bei Phenacin und mehr als Ausläufer eines Niederfeld-ONP-Mechanismus erscheint.

## 5.2. ONP im Niederfeld

Die stärksten Polarisationen wurden in folgenden dotierten Kristallen erreicht:

Anthracen,	
dotiert mit Phenacin	(Abb. 9)
Fluoren,	
dotiert mit Anthracen (h-10)	(Abb. 10, I und 11, I)
dotiert mit Anthracen (d-10)	
dotiert mit Acridin	(Abb. 10, II und 11, II)
dotiert mit Phenacin	(Abb. 10, III und 11, III).

Bei anderen Gastmolekülen im Wirtskristall Fluoren (Phenanthren, Benz-f-indan, Quinoxalin, Carbazol, Naphthalin, Dibenzothiophen) gabe es entweder keinen meßbaren Effekt oder er war so schwach, daß er nicht näher untersucht wurde. Die günstigste Konzentration der Gastmoleküle in den dotierten Kristallen ist jeweils 1000 ppm (s. Abschnitt 3).

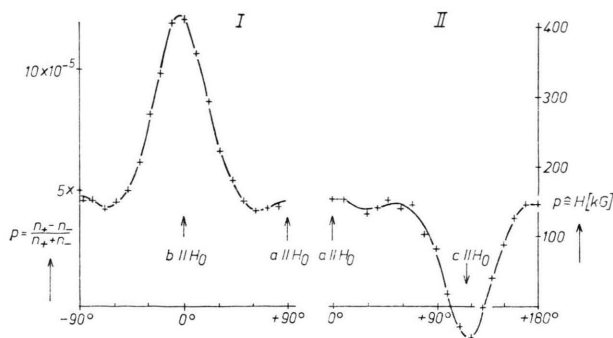


Abb. 9. ONP der Protonen in Anthracen, dotiert mit 1000 ppm Phenacin, bei festem  $H_0 = 80$  G als Funktion der Orientierung von  $H_0$  in zwei Kristallebenen. I)  $H_0$  in der  $a,b$ -Ebene; II)  $H_0$  in der  $a,c$ -Ebene. Als Ordinate ist die absolute Polarisation, Gl. (49), und das Magnetfeld  $H$  mit der äquivalenten Boltzmann-Verteilung, Gl. (50), aufgetragen.

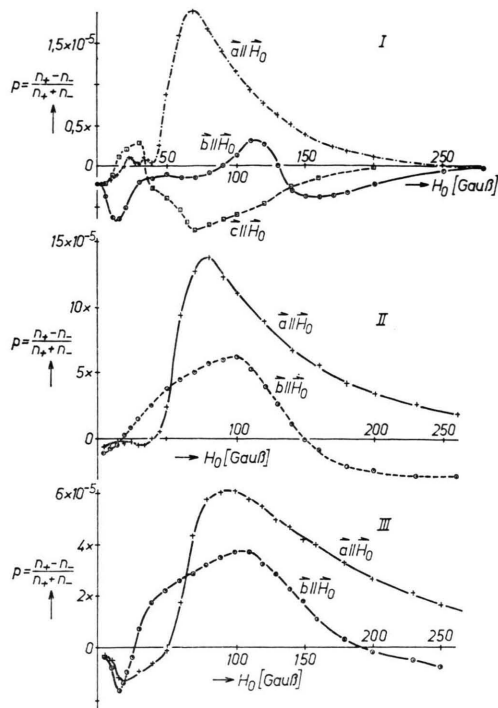


Abb. 11. ONP der Protonen in Fluoren mit verschiedenen Gästen als Funktion des Polarisationsfeldes  $H_0$ , parallel zu verschiedenen Kristallachsen. I) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Anthracen; II) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Acridin; III) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Phenacin.

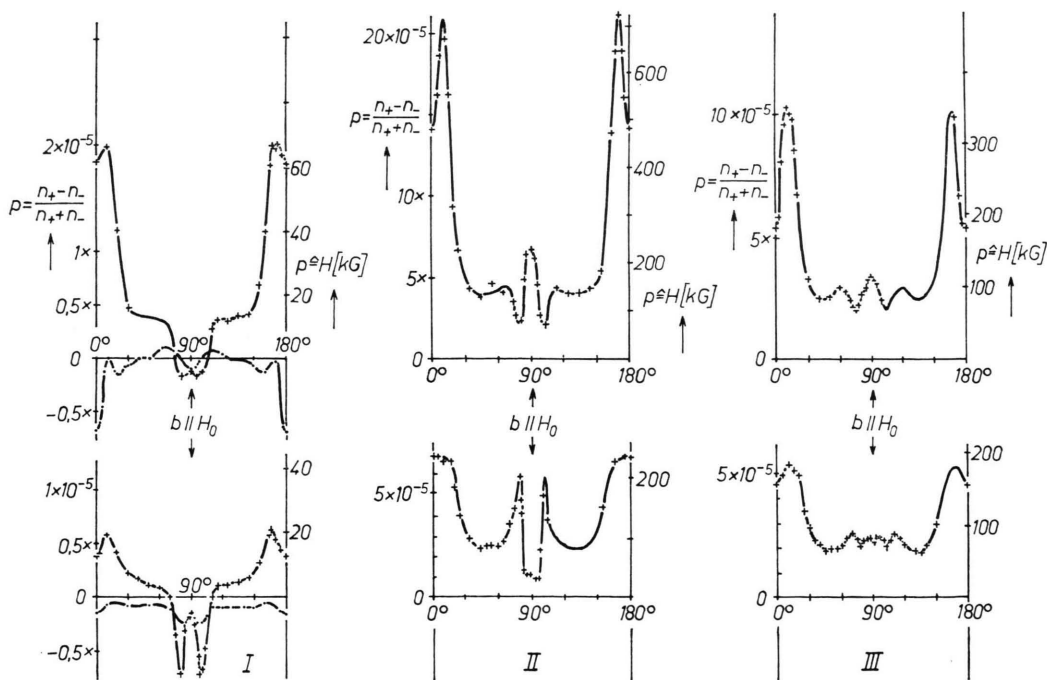


Abb. 10. ONP der Protonen in Fluoren mit verschiedenen Gästen bei  $H_0 = 80$  G (oben) und  $H_0 = 140$  G (unten) als Funktion der Orientierung von  $H_0$ . I) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Anthracen; Kreuze (+):  $H_0$  in der  $a,b$ -Ebene, Punkte (·):  $H_0$  in der  $b,c$ -Ebene; II) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Acridin; III) Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Phenacin. Man beachte die unterschiedlichen Ordinatenmaßstäbe.

Bei reinem Acridin ergab sich eine schwach positive ONP im Niederfeld. Bei Phenacin ist bei 1 kG noch merkliche ONP zu finden, bei kleineren  $H_0$ -Feldern wird aber dann  $T_{1,0}$  zu kurz. Bei reinem Anthracen wurde eine Niederfeld-ONP gefunden<sup>10a</sup>.

#### a) Richtungs- und Feldabhängigkeit

Wir betrachten nun die Richtungs- und Feldabhängigkeit von  $M_L$  bei den oben genannten dotierten Kristallen (Abb. 9, 10, 11). Hier ist die Polarisation im absoluten Maß  $p = (n_+ - n_-) / (n_+ + n_-)$  aufgetragen. Die ONP-Ergebnisse besitzen wieder die gleiche Symmetrie wie die Einheitszelle des Kristalls (Abb. 9, 10). Bei Fluoren als Wirtssubstanz hat man wegen der orthorhombischen Struktur jetzt zusätzlich Spiegelsymmetrie zur  $a,b$ -Ebene und  $b,c$ -Ebene, da diese Ebenen Gleitspiegelebenen sind (Abb. 10).

Bei der  $H_0$ -Abhängigkeit der ONP (Abb. 11) zeigen sich bei den Kristallen Fluoren, dotiert mit Anthracen (h-10), Acridin, Phenacin in dieser Reihenfolge gewisse Ähnlichkeiten; z. B. ist die Polarisation parallel  $a$  von etwa 50 bis 150 G stets positiv, ein Maximalwert wird bei 60 bis 90 G erreicht. Bei den Richtungsabhängigkeiten hat man bei 80 G,  $H_0$  parallel  $a,b$ -Ebene, bei diesen Kristallen ebenfalls verwandte Züge (Abb. 10), bei 140 G sind die entsprechenden Kurven allerdings recht verschieden. Anthracen (h-10) als Gastmolekül liefert bis auf geringfügige Unterschiede quantitativ gleiche Feld- und Richtungsabhängigkeit wie Anthracen (h-10) als Gast.

Bei Feldern über 200 G wird  $M_L$  in diesen dotierten Kristallen immer kleiner, bei 3,4 kG ist sie aber noch vom Boltzmann-Gleichgewicht verschieden. Da gleichzeitig  $T_{1L}^{-1}$  länger wird, ist das Experiment etwas langwierig, so daß nicht genauer gemessen wurde.

Die schärfste Winkelabhängigkeit wurde bei Fluoren, dotiert mit Acridin, gemessen ( $H_0 = 140$  G,  $H_0$  in  $a, b$ , Abb. 10, II). Dort ändert sich etwa  $10^\circ$  von der  $b$ -Achse entfernt die Polarisation innerhalb von  $3^\circ$  um einen Faktor 5, absolut um  $\Delta p = 5 \cdot 10^{-6}$ .

#### b) $H_0$ -Felder unter 5 G

Unter  $H_0 = 5$  G verschwindet die ONP keineswegs, sondern behält einen endlichen Wert (Abb. 11). Die erzeugte ONP ist jetzt als Ausrichtung der Kernspins entlang des lokalen dipolaren Feldes  $H_{\text{lok}}$  zu verstehen und kann nach Gl. (52) durch eine Spin-

temperatur beschrieben werden. Es fällt auf, daß in dem am genauesten untersuchten System Anthracen in Fluoren die größte Abweichung der Spintemperatur von der Gittertemperatur im Nullfeld erreicht wurde, die auch die bei 80 G erzielten Werte noch übertrifft.

Wie zu erwarten, findet man für  $H_0 \lesssim H_{\text{lok}}$  ( $\sim 2$  G) keine merkliche Orientierungsabhängigkeit mehr.

Allerdings würde man erwarten, daß die im Nachweisfeld gemessene Polarisation von dessen Orientierung zu den molekularen Achsen abhängt, weil der selektiven Besetzung der elektronischen Nullfeldniveaus eine Spinausrichtung in molekularen Achsen Ebenen entspricht, was sich auch auf die Kernaussrichtung auswirken muß. Je nachdem, ob man das Nachweisfeld senkrecht zu- oder in der ausgezeichneten Achsenebene einschaltet, würde man eine unterschiedliche Polarisation erwarten. Deshalb wurden genauere Untersuchungen am System Anthracen in Fluoren unternommen, bei denen das verbleibende äußere Feld durch einen Mu-Metallbehälter auf  $H_0 \leq 3 \cdot 10^{-3}$  G reduziert wurde. Die dabei erzeugte ONP war innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$

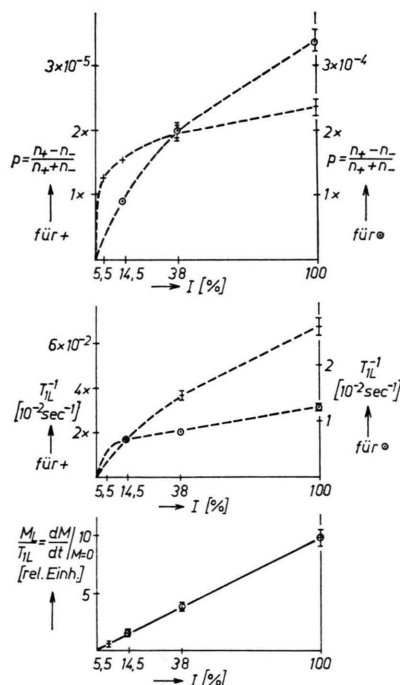


Abb. 12. Gleichgewichts-ONP, Rate  $T_{1L}^{-1}$  und ihr Produkt  $M_L/T_{1L}$  als Funktion der Lichtintensität  $I$  bei dünnen Kristallen sowie optimaler Orientierung und Feldstärke. Kreuze (+): Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Anthracen. Kreise (○): Anthracen, dotiert mit 1000 ppm Phenacin.

unabhängig von der Orientierung des Nachweisfeldes relativ zu den Kristallachsen. Dieses negative Ergebnis ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die verschiedenen molekularen Achsensysteme der vier Fluoren-Moleküle pro Einheitszelle und die unterschiedlichen Hauptachsensysteme der Hyperfeinwechselwirkung zu einer effektiven Ausmittelung der erwarteten Orientierungsabhängigkeit führen können.

### c) Abhängigkeit von der Lichtintensität

Die Abhängigkeit von  $T_{1L}^{-1}$  und  $M_L$  als Funktion der eingestrahnten Lichtintensität zeigt Abb. 12. Die Lichtintensität wurde durch geeichte Graufilter (engmaschige Drahtgitter) variiert.  $M_L$  und  $T_{1L}^{-1}$  wuchsen mit steigender Intensität  $L$  bei Fluoren, mit Anthracen dotiert, und Anthracen, mit Phenacin dotiert, sehr verschieden. Eine Art Sättigung ist in beiden Fällen nicht eindeutig festzustellen. In Abb. 12 ist auch  $dM/dt|_{M=0} = M_L/T_{1L}$  aufgetragen, das in beiden Systemen weniger als 1% des Wertes bei  $L_{\max}$  von dem linearen Zusammenhang  $M_L/T_{1L} = C \cdot L$  abweicht. Die jeweilige Konstante  $C$  hängt noch von der Art des Kristalls ab. Eine solche Proportionalität fand sich im Rahmen der jeweiligen Genauigkeit bei allen untersuchten Systemen, die merkliche ONP zeigen.

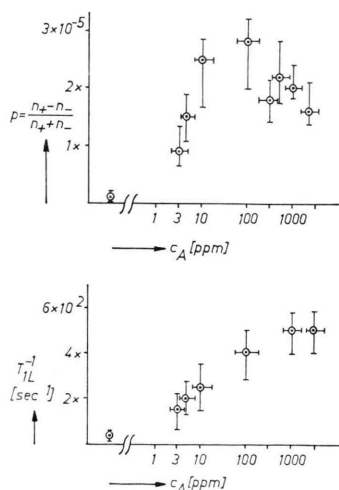


Abb. 13. ONP und  $T_{1L}^{-1}$  der Protonen in Fluoren als Funktion der Anthracen-Konzentration bei  $H_0 = 80$  G und  $H \parallel a$ . Absorbiert wurde in die gesamte Anthracen- $S_1$ -Bande, während beim reinen Fluoren (Werte links unten) auch in die Fluoren-Absorptionsante eingestrahlt wurde.

Für das Experiment ist es wichtig, daß höhere Lichtintensität höheres  $M_L/T_{1L}$  bedeutet, also ONP-

Abhängigkeiten bei gleichem  $\Delta t$  genauer und wegen des kürzeren  $T_{1L}$  auch schneller aufgenommen werden können.

Die Kurven für  $T_{1L}^{-1}$  zeigen für  $L = 0$  den vernachlässigbaren Wert der Dunkelrelaxationsrate  $w^0$  des jeweiligen Kristalls an.

### d) Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierung

Die Änderung der Dotierung ändert qualitativ nicht Feld- und Richtungsabhängigkeit. Das ist experimentell von Bedeutung, da man sich so die für das Experiment optimale Konzentration aussuchen kann. Abb. 13 zeigt den Zusammenhang von  $M_L$  und  $T_{1L}^{-1}$  mit der Konzentration des Anthracens im Wirtskristall Fluoren. Auffallend ist dabei, daß  $M_L$  sich nur um einen Faktor 4 ändert von 1000 ppm bis herunter zu 10 ppm. Der Abfall bei 2000 ppm dürfte auf zu schlechte Ausleuchtung zurückzuführen sein. Der Abfall bei  $< 10$  ppm ist sicher auch durch die Alterung bedingt, die bei den erforderlichen langen Einstrahlzeiten zur Erreichung von  $M_L$  bei diesen geringen Konzentrationen recht beträchtlich ist (Abschn. 3).

Die Abnahme von  $T_{1L}^{-1}$  mit abnehmender Konzentration ist langsamer als man erwarten würde: Bei diesen Kristallen hat man ungefähr doppeltes  $T_{1L}^{-1}$  bei doppeltem  $L$ , und so erwartet man bei gleichmäßiger Ausleuchtung auch doppeltes  $T_{1L}^{-1}$  bei doppelter Konzentration. Hier ergibt sich aber zwischen 3 ppm und 1000 ppm nur ein Unterschied von einem Faktor  $\sim 4$ .

Zum Vergleich sind in Abb. 13 noch die Werte für reines Fluoren eingetragen. Daran ist zu sehen, daß der Anthracen-Gehalt sicher kleiner war als  $5 \cdot 10^{-7}$ .

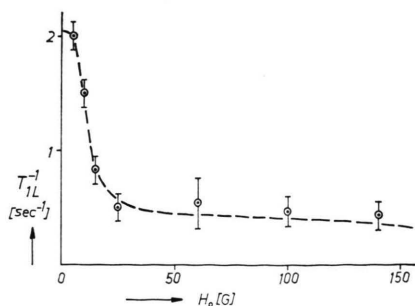


Abb. 14.  $T_{1L}^{-1}$  der Protonen von Fluoren, dotiert mit 1000 ppm Anthracen als Funktion des Feldes  $H_0$ .

e) *Abhängigkeit des  $T_{1L}^{-1}$  vom  $H_0$ -Feld*

Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt, hängt  $T_{1L}^{-1}$  nicht von der Orientierung ab, sondern nur von dem Betrag von  $H_0$ . Diese Abhängigkeit im Fall des Kristalls Fluoren, mit  $10^{-3}$  Anthracen dotiert, zeigt Abb. 14. Es fällt auf, daß  $T_{1L}$  bei Feldern  $\sim 5$  G (Größenordnung der lokalen Felder) ziemlich plötzlich um einen Faktor 2 bis 3 kürzer wird. Bei höheren Feldern wird  $T_{1L}$  langsam monoton größer, es erreicht bei 3,4 kG ca. 300 sec. Bei Dotierung mit Acridin und Phenacin ist das  $T_{1L}$  zwar länger, aber die Abhängigkeit vom  $H_0$ -Feld ist ähnlich.

## V. Diskussion

Es erscheint zweckmäßig, die beiden Hauptgruppen von Ergebnissen getrennt zu diskutieren, und zwar zunächst die Meßresultate an reinem Phenacin im hohen Feld und im Abschnitt 2 diejenigen an dotierten Kristallen im niederen Feld.

### 1. ONP an reinem Phenacin

Zunächst ergibt sich die Frage, warum gerade beim Phenacin relativ große ONP-Werte im hohen Feld auftreten. Im theoretischen Teil wurde gezeigt, daß im hohen Feld die Übertragung der elektronischen Spinpolarisation durch Relaxationsmechanismen von der Art des Overhauser-Effekts große ONP erzeugen kann und daß dafür im wesentlichen das Produkt aus dem Lebensdauerfaktor und dem reduzierten Elektronenspinpolarisationsfaktor maßgebend ist, s. Gleichung (30). Wir vermuten, daß die Besonderheit von Phenacin neben den günstigen Absorptionsbedingungen beim Lebensdauerfaktor liegt, und zwar aus folgenden Gründen: Einmal ist die unbekannte Lebensdauer der Triplettexcitonen wegen der größeren Spin-Bahn-Kopplung relativ zu anderen Molekulkristallen kurz, da schon die Lebensdauer der Triplettzustände in isolierten Phenacin-Molekülen nur etwa 10 msec beträgt. Andererseits beruht die elektronische Relaxation von Triplettexcitonen überwiegend auf Modulation der Feinstrukturwechselwirkung  $\mathcal{H}_{FS}$  in Gl. (1) <sup>9, 11</sup>; die Excitonen im Phenacin scheinen sich aber nach theoretischen und experimentellen Untersuchungen <sup>15</sup> überwiegend längs einer Reihe von translations-äquivalenten Molekülen zu bewegen. Solche „linearen Excitonen“, die für Phenacin auch durch die Lage der

Moleküle im Kristall wahrscheinlich gemacht werden, haben nur eine geringere Wirksamkeit auf die Spin-Gitter-Relaxationsraten  $w_{ij}$ . Infolgedessen ergibt sich für Phenacin ein um Größenordnungen größerer Lebensdauerfaktor. Andererseits ist die selektive Besetzung der elektronischen Triplett-niveaus eine so allgemeine Erscheinung, daß nicht zu erwarten ist, daß gerade beim Phenacin der reduzierte Elektronenpolarisationsfaktor einen besonders großen Wert hat.

Besonders einfache Schlüsse könnte man aus Experimenten im Höchstfeld ( $H_0 \gtrsim 10^5$  G) ziehen, wo wegen  $\langle S_z \rangle \rightarrow 0$  bei überwiegend skalarer Kopplung eine isotrope, positive ONP zu erwarten wäre und bei überwiegend dipolarer Kopplung eine in der Mehrzahl der Orientierungen negative ONP, deren Orientierungsabhängigkeit durch den Kopplungsparameter  $\xi$  bestimmt wird.

Die Computer-Berechnungen der Elektronenpolarisationsfaktoren haben jedoch gezeigt, daß auch bei dem höchsten untersuchten Feld von  $H_0 = 11$  kG die ONP noch nicht in ausreichender Näherung durch die Gl. (19) beschrieben wird. Deshalb kann zunächst noch nicht entschieden werden, welcher der Terme in Gl. (18) das Vorzeichen der Polarisation bestimmt. Wenn allerdings der Term mit  $s_{13}$  auch bei 11 kG schon maßgebend ist, so wäre aus der vorherrschend negativen Polarisation auf eine überwiegend dipolare Kern-Elektron-Wechselwirkung zu schließen. Da bei der intramolekularen Wechselwirkung im aromatischen  $\geq C-H$ -Fragment der skalare Anteil <sup>8</sup> überwiegt, wäre weiter zu schließen, daß die ONP zu einem wesentlichen Anteil durch intermolekulare Wechselwirkungen zustande kommt.

Die gegenüber 11 kG unterschiedliche ONP-Anisotropie bei 3,4 kG, die auch mit Vorzeichenwechsel verbunden und stärker ausgeprägt ist, führen wir darauf zurück, daß nun alle Terme in Gl. (18) und in Abhängigkeit von der Orientierung verschieden stark zur ONP beitragen.

Abschließend läßt sich sagen, daß auch bei Feldern von einigen 10 kG die Orientierungs- und Feldabhängigkeit der ONP noch im wesentlichen durch die Elektronenpolarisationsfaktoren bestimmt sind. Messungen bei höheren Feldern werden vorbereitet, um endgültig über die Art der Hyperfeinwechselwirkung und quantitative Ergebnisse des ONP-Mechanismus entscheiden zu können.

## 2. ONP an dotierten Kristallen

Hohe ONP-Resultate in niederen Feldern ( $< 200$  G) wurden nur in dotierten Kristallen gefunden, mit der Ausnahme von Phenacin, wo die Abnahme der ONP bei kleineren Feldern von der zunehmenden Dunkelrelaxationsrate  $w^0$ , d. h. dem abnehmenden Leckfaktor, bestimmt scheint.

Fluoren-Kristalle wurden besonders eingehend untersucht, da

- a) die größten Polarisierungen erzielt wurden,
- b) Fluoren eine für die Orientierungsabhängigkeit günstige Kristallstruktur besitzt (orthorhombisch),
- c) die kürzesten Polarisationszeiten erzielt wurden, was ein schnelleres Ansammeln von Meßdaten erlaubte.

Da in dotierten Kristallen zwei Sorten von Triplettanregungen, die lokalisierten Triplettzustände der Gastmoleküle bzw. die Triplettexcitonen im Wirtsgitter, vorkommen können, erheben sich zwei Fragen, die zum Teil unabhängig vom Mechanismus der ONP beantwortbar sind:

1. Welchen Einfluß haben die Triplettanregungen der Gast- bzw. Wirtsmoleküle auf die Kernpolarisation bzw. -relaxation?
2. Welche Ursachen können für die effektivere ONP in dotierten gegenüber reinen Kristallen verantwortlich sein?

Die Gastmoleküle Anthracen, Acridin und Phenacin in Fluoren besitzen tiefliegende Triplettzustände, die als Fallen für die Excitonenanregungen wirken. Wegen ihrer relativ langen Lebensdauer vermögen sie sicher effektiv zur Kernrelaxation beizutragen analog dem bekannten Mechanismus, der zur Kernrelaxation im Festkörper durch paramagnetische Verunreinigungen mittels Spindiffusion führt. Andererseits wirkt sich die lange Lebensdauer der lokalisierten Triplettzustände ungünstig auf ihren Beitrag zur ONP aus, da der Lebensdauerfaktor klein wird.

Die Symmetrie der Orientierungsabhängigkeit der ONP (Abb. 9, 10) läßt keine Entscheidung in dieser Frage zu, obwohl die Hauptachsensysteme der beiden Feinstrukturoperatoren  $\mathcal{H}_{\text{FS}}$  zu den lokalisierten bzw. Excitonen-Triplettzuständen verschieden sind. Sowohl die Mittelung der Operatoren zum Excitonen-Feinstrukturoperator als auch die Mittelung der ONP-Beiträge der lokalisierten Triplettzustände

verschieden orientierter Gastmoleküle führt zu einer Orientierungsabhängigkeit, die durch Symmetrie des Kristalls bestimmt ist in Übereinstimmung mit den Experimenten.

Die auch quantitativ gleichen ONP-Ergebnisse in Fluoren, dotiert mit protoniertem ( $A_{\text{h10}}$ ) und deuteriertem ( $A_{\text{d10}}$ ) Anthracen erlauben jedoch den Schluß, daß in diesem System von den lokalisierten Gastzuständen kein wesentlicher Beitrag zur ONP kommt. Selbst wenn man annimmt, daß die Hyperfeinwechselwirkung überwiegend auf intermolekularer Kern-Elektron-Kopplung beruht, würde man auf Grund des unterschiedlichen Lebensdauerfaktors merkliche Unterschiede in der ONP erwarten.

Nach diesen Überlegungen muß man davon ausgehen, daß in dotierten Fluoren-Kristallen die ONP dominierend durch die Triplettexcitonen im Fluoren-Gitter zustande kommt. Es stellt sich unmittelbar die Frage, wie die Excitonen angeregt werden können, obwohl nur in die unterhalb der Absorptionskante von Fluoren liegenden Singlettbanden der Wirtsmoleküle eingestrahlt wurde.

Tatsächlich konnte in der Reihenfolge Anthracen, Phenacin, Acridin, in der die ONP zunimmt, ein zunehmend effizienter Energietransport vom  $S_1$ -Zustand des Gastes (Donor) in das Triplettexcitonenband des Wirtes nachgewiesen werden<sup>24, 25</sup>.

Besonders günstige Donormoleküle sollten auch solche sein, die im Singlettzustand zwar langwelliger als das Wirtsmolekül absorbieren können, deren unterster Triplettzustand jedoch energetisch höher liegt. Jede Triplettanregung des Gastes sollte dann ins Excitonenband des Wirtes entleert werden. Anthracen, dotiert mit Phenacin, stellt ein derartiges System dar und ergibt auch die höchste in Anthracen-Kristallen gefundene ONP. Andererseits ergaben Donormoleküle dieser Art, wie Carbazol, Dibenzothiophen und Quinoxalin in Fluoren keine merklichen ONP-Effekte.

Reine Fluoren- und Anthracen<sup>10a</sup>-Kristalle zeigen wesentlich geringere ONP-Effekte als dotierte Kristalle. Ein einfacher experimenteller Grund kann durch die unterschiedlichen Absorptionsverhältnisse gegeben sein. Während bei reinen Kristallen mit scharfer Absorptionskante nur Licht in einem sehr schmalen Frequenzbereich gleichmäßig in den üblichen Kristalldicken von einigen mm, alles höher-

<sup>24</sup> R. S. H. LIU u. R. E. KELLOGG, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 250 [1969].

<sup>25</sup> H. ZIMMERMANN, D. STEHLIK u. K. H. HAUSSER, Chem. Phys. Lett. **11**, 496 [1971].

frequente Licht jedoch nur in einer dünnen Oberflächenschicht absorbiert wird, hat die Absorption über die ganze Frequenzbreite der Singlettbande des Gastmoleküls in geeigneten Konzentrationen eine erhöhte Ausleuchtung des Kristalls zur Folge. Die Abnahme des ONP-Effekts in Fluoren bei Anthracen-Konzentration über 1000 ppm (Abb. 13) kann in diesem Zusammenhang als Verschlechterung der Absorptionsbedingungen durch zu kurze Absorptionslänge interpretiert werden.

Was den Mechanismus der ONP in niederen Feldern angeht, so gehen die bisherigen Überlegungen nicht über erste Ansätze hinaus. Im theoretischen Teil wurde dargelegt, daß die ONP auf Grund von Relaxationsübergängen analog dem Overhauser-Effekt als zeitabhängige Störungstheorie 1. Ordnung in Feldern mit  $H_{FS} \gg H_Z^S$  verschwindet. Sieht man einmal von Relaxationsmechanismen höherer Ordnung ab, so müssen andere Mechanismen die beobachtete ONP in niederen Feldern bestimmen. Rechnungen am Modellsystem von zwei Elektronen und zwei Protonen<sup>3</sup> haben gezeigt, daß die selektive Be- und Entvölkerung der elektronischen Triplett-niveaus durch Spin-Bahn-Kopplung infolge der Mischung der elektronischen Spinfunktionen durch die Hyperfeinwechselwirkung mit einer selektiven Be- und Entvölkerung der magnetischen Kernniveaus verbunden ist. Der vorgeschlagene Mechanismus ergibt Kernpolarisationen, die stark von Betrag und Richtung des Magnetfeldes abhängen, sowie im Vorzeichen wechseln und die beobachtete Größenordnung von  $10^{-6} - 10^{-4}$  in niederen Feldern erreichen; insbesondere wird auch eine Ausrichtung der Kerne entlang der dipolaren Felder im äußeren Nullfeld vor-

ausgesagt, und gerade dies sind die wesentlichen Kennzeichen der ONP im niederen Feld.

Zum Schluß sei noch die in diesen Experimenten erzielte absolute Kernpolarisation verglichen mit Ergebnissen, die durch optisches Pumpen im Festkörper<sup>26, 27</sup> erzielt wurden. Im Unterschied zu dieser Arbeit ist dabei zur selektiven Besetzung der elektronischen Niveaus polarisiertes Licht erforderlich. Die so erzeugte Elektronenpolarisation wird durch Hyperfein-Relaxations-<sup>26</sup> oder auch durch hochfrequenzinduzierte<sup>27</sup> Übergänge auf die magnetischen Kernniveaus übertragen. Da diese Experimente bei tiefer Temperatur durchgeführt wurden, waren die erzielten absoluten Kernpolarisationen höher, die Angabe des Magnetfeldes mit der äquivalenten Boltzmann-Polarisation nach Gl. (50) ermöglicht jedoch einen von der Temperatur unabhängigen Vergleich.

Die maximal erzielten Polarisationen waren für Si<sup>29</sup>-Kerne in mit P<sup>31</sup> dotiertem Silicium<sup>26</sup>:

$$p \triangleq H = 28 \text{ kG},$$

Tm<sup>69</sup>-Kerne in mit Tm<sup>2+</sup> dotiertem CaF<sub>2</sub><sup>27a</sup>:

$$p \triangleq H = 240 \text{ kG},$$

F<sup>19</sup>-Kerne in mit Tm<sup>2+</sup> dotiertem CaF<sub>2</sub><sup>27b</sup>:

$$p \triangleq H = 10 \text{ kG},$$

H<sup>1</sup>-Kerne in mit Acridin dotiertem Fluoren:

$$p \triangleq H = 10^3 \text{ kG}.$$

Unser besonderer Dank gilt Herrn H. ZIMMERMANN, der die Vielzahl von Kristallen herstellte und besonders reine Substanzen durch Synthetisieren verfügbar machte. Herrn Dr. KARL und dem Kristall-Labor der Universität Stuttgart danken wir für die Überlassung von reinem Anthracen und einigen reinen Dotiersubstanzen.

<sup>26</sup> G. LAMPEL, Phys. Rev. Lett. **20**, 491 [1968].

<sup>27</sup> a) L. F. MOLLENAUER, W. B. GRANT u. C. D. JEFFRIES, Phys. Rev. Lett. **20**, 488 [1968]; b) W. B. GRANT, PhD-Thesis, Berkeley, Cal., USA, Techn. Report UCB-34P20-T6, Januar 1971.