

Protonen-Relaxation durch Triplet-Excitonen in Naphthalin- und Anthracen-Kristallen

H. KOLB und H. C. WOLF

Physikalisches Institut, Teil 3, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 51–55 [1972]; eingegangen am 22. Oktober 1971)

The spin lattice relaxation time T_1 of protons in naphthalene and anthracene crystals is decreased by the presence of metastable triplet excitons in these crystals. The exciton induced relaxation time $T_{1,\text{Exc}}$ is measured at 300 °K and 77 °K and at Larmor frequencies between 0.4 and 44 MHz. From the frequency dependence of $T_{1,\text{Exc}}$ the exciton-proton correlation time τ_c at the two temperatures is determined to $5.5 \cdot 10^{-12}$ sec and $4.1 \cdot 10^{-12}$ sec ($\pm 10\%$) in anthracene and $2.1 \cdot 10^{-11}$ sec and $1 \cdot 10^{-11}$ sec in naphthalene, assuming scalar proton-electron interaction and statistical incoherent hopping motion of the excitons. The predictions of a theoretical model for exciton-migration are in satisfying agreement with the experimental results as far as experimental data for the parameters of that model are available.

I. Einleitung

Der Einfluß von Triplettexcitonen auf die Spin-Gitterrelaxation von Protonen wurde 1967 erstmals von MAIER in Anthracen-Einkristallen beobachtet¹. Aus der Dispersion der durch Excitonen bestimmten Spin-Gitterrelaxationszeit $T_{1,\text{Exc}}$ der Protonen wurde eine Korrelationszeit τ_c bestimmt, die als mittlere Hüpfzeit der Excitonen im Kristall gedeutet werden kann. Hieraus läßt sich ein Diffusionskoeffizient für die Excitonen berechnen.

In dieser Arbeit soll über die Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Excitonen auf die Spin-Gitterrelaxation der Protonen in Naphthalin und Anthracen berichtet werden. Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Excitonenbeweglichkeit

kann man sich nähere Aufschlüsse über den Mechanismus ihrer Diffusionsbewegung erhoffen, insbesondere darüber, welche Wechselwirkungen für den Energietransport in Molekülkristallen verantwortlich sind. Es wurden deshalb die Relaxationszeit $T_{1,\text{Exc}}$ und die Korrelationszeit τ_c in Naphthalin und Anthracen-Einkristallen bei 300 °K und bei 77 °K bestimmt.

II. Experimentelles

Die Erzeugung der Triplettexcitonen in Naphthalin und Anthracen erfolgte, wie in¹ beschrieben, durch optische Anregung der Kristalle im Singulettzustand. Durch intersystem crossing (Übergang $S_1 - T_1$) wird der Triplettzustand besetzt.

Um die maximal erreichbare stationäre Triplettexcitonenkonzentration zu erhöhen, wurden alle Naphthalinkristalle mit 0.2% Chinoxalin dotiert². Dies wirkt sich in unbeleuchtetem Zustand nicht auf die Protonenrelaxation aus. Wird der Kristall jedoch beleuchtet, so geschieht die Anregung des Naphthalintripletts über das Singulett bzw. Triplett niveau des Chinoxalin. Dort sind die Übergangsgraten sehr viel höher als im Naphthalin, was zu einer wesentlich höheren stationären Excitonenkonzentration in den so dotierten Naphthalinkristallen führt.

Die untersuchten Kristalle wurden mit Ausnahme des Anthracen-Kristalls II (Harshaw) im Stuttgarter Kristallabor gezogen. Es wurden insgesamt 2 Naphthalin-Kristalle und 3 Anthracen-Kristalle untersucht. Die Lebensdauer der Triplett-Excitonen betrug 70 msec im Naphthalin-Kristall I, 24 msec in den Anthracen-Kristallen I und III.

Die optische Anregung erfolgte mit einer Hg-Höchstdrucklampe HBO 1000 (Philips). Als Filter zur Anregung in den Singulett-Zustand wurden verwendet:

Naphthalin, 300 °K: Schott UG 11, 2 mm,
BG 1, 2 mm,
WG 305, 2 mm.

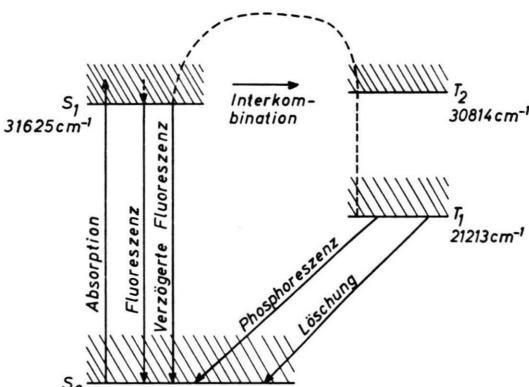


Abb. 1. Schema für die optische Anregung von Triplett-Excitonen in Naphthalin-Kristallen.

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



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

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

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Naphthalin, 77 °K: ebenso, jedoch ohne BG 1.
 Anthracen, 300 °K: Interferenzfilter 436 nm und
 Calfex-Infrarot-Filter.
 Anthracen, 77 °K: CuSO₄-Lösung 80%, 3 cm,
 und Infrarot-Filter.

Die stationär erreichbaren Exciton-Konzentrationen waren in der Größenordnung 10¹³ bis 10¹⁴ cm⁻³.

III. Meßmethode

Die Messung der Spin-Gitterrelaxationszeit T_1 der Protonen erfolgte wie in ¹ nach einer 90°–90°-Impulsfolge, wobei der erste der beiden 90°-Impulse das Spinsystem sättigte, d. h. die Magnetisierung der Probe in Feldrichtung zu Null machte. Nach einer variablen Zeit t wurde dann durch einen zweiten 90°-Impuls die inzwischen wieder aufgebaute Komponente der z -Magnetisierung abgefragt. Aus der Amplitude des wieder aufgebauten Signals als Funktion der Zeit wurde T_1 bestimmt.

Die Messung der Feld- bzw. der Frequenzabhängigkeit von T_1 erfolgte nach einer Zweifelder-Methode, d. h. Relaxations- und Meßfeld waren nicht identisch. Diese Methode ist ausführlich in ³ beschrieben. Meßfrequenz war in allen Fällen 44 MHz in einem Felde $H_0 = 10,3$ kG.

Sämtliche Meßkristalle waren mit der a -Achse parallel zu H_0 orientiert. Die Lichteinstrahlung erfolgte in b -Richtung.

IV. Meßergebnisse

1. Unbeleuchteter Kristall

Die Relaxationszeiten $T_{1,0}$ ohne Licht zeigen die Abb. 2 und 3. Die Abweichungen in $T_{1,0}$ zwischen den verschiedenen Meßproben lagen innerhalb der Meßfehler. Die Meßgenauigkeit ist bei den extrem langen Relaxationszeiten ($T_1 > 5$ h) durch unvermeidliche Instabilitäten der Meßapparatur bestimmt und beträgt dort ca. 15%. Die kurzen Relaxationszeiten ($T_1 < 1,5$ h) sind mit einem Fehler von ca. 8% behaftet.

Die Relaxationsprozesse ohne Licht sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Der über einen größeren H_0 -Bereich feldunabhängige Verlauf von $T_{1,0}$ in Anthracen sowie in Naphthalin bei 77 °K ist vermutlich durch elektronenparamagnetische Verunreinigungen in den Kristallen bestimmt. Ihre Konzentration lässt sich zu 10¹⁵ bis 10¹⁶ cm⁻³ abschätzen. Dies gilt nicht für Naphthalin bei 300 °K. Hier ist $T_{1,0}$ sehr viel kürzer und stark feldabhängig. In diesem Fall ist für $T_{1,0}$ vermutlich eine Vibrationsbewegung ganzer Naphthalin-Moleküle verantwortlich ^{4, 4a}.

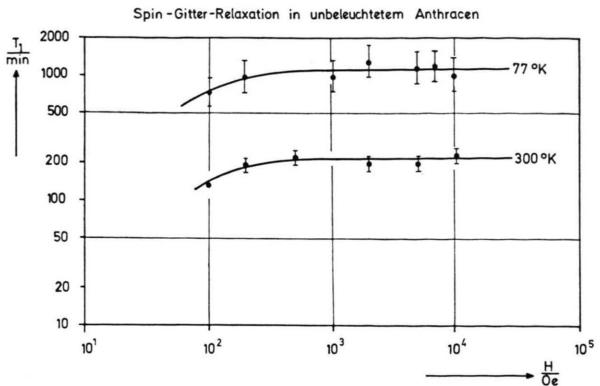


Abb. 2. Relaxationszeit T_1 der Protonen in Anthracen bei 300 °K und 77 °K.

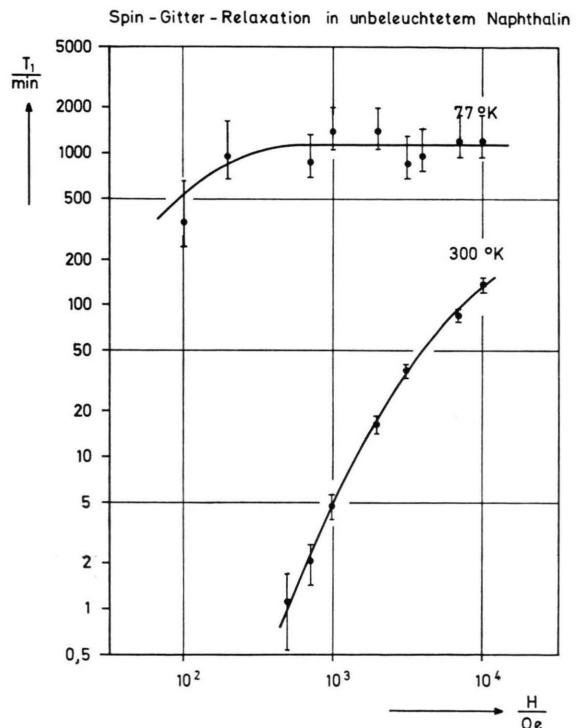


Abb. 3. Relaxationszeit T_1 der Protonen in Naphthalen bei 300 °K und 77 °K.

2. Beleuchteter Kristall

In den beleuchteten Kristallen wird eine wesentlich verkürzte und feldabhängige Relaxationszeit $T_{1,bel}$ gemessen. Der Einfluss der durch die Lichteinstrahlung erzeugten Excitonen auf T_1 lässt sich abtrennen; es gilt

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

Wenn $T_{1,0}$ groß ist gegenüber $T_{1,bel}$, das heißt bei einem starken Beleuchtungseffekt, ist $T_{1,Exc}$ fast

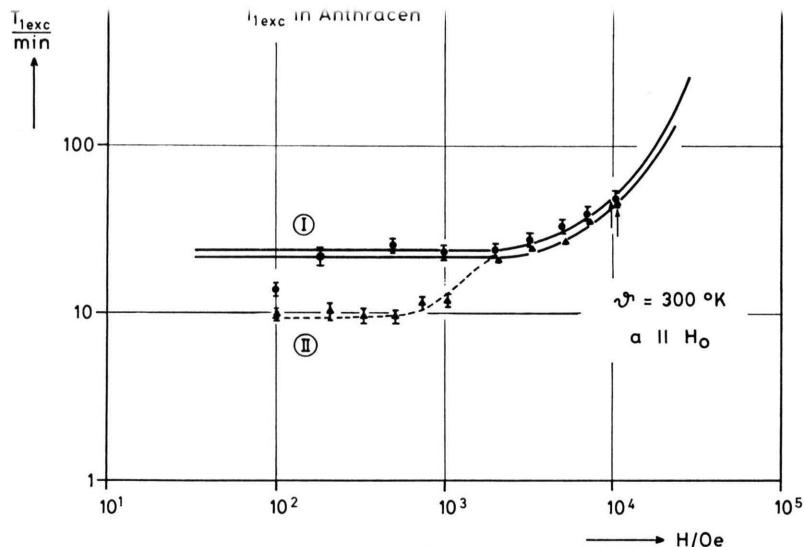


Abb. 4 a.

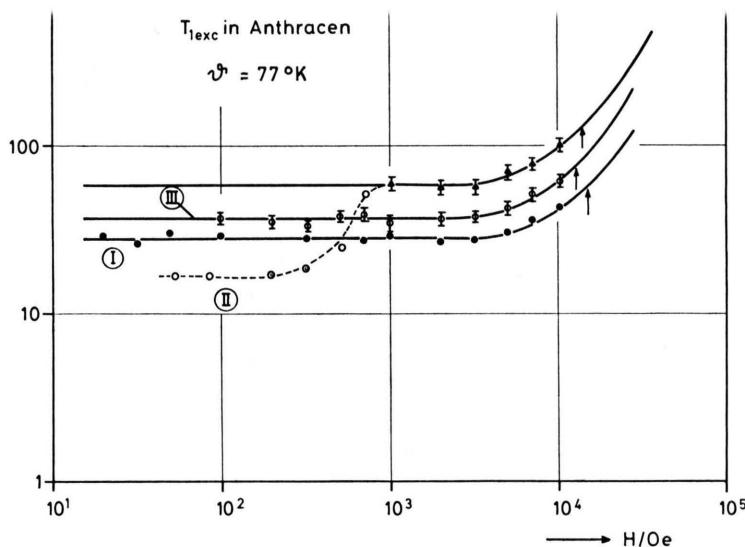


Abb. 4 b.

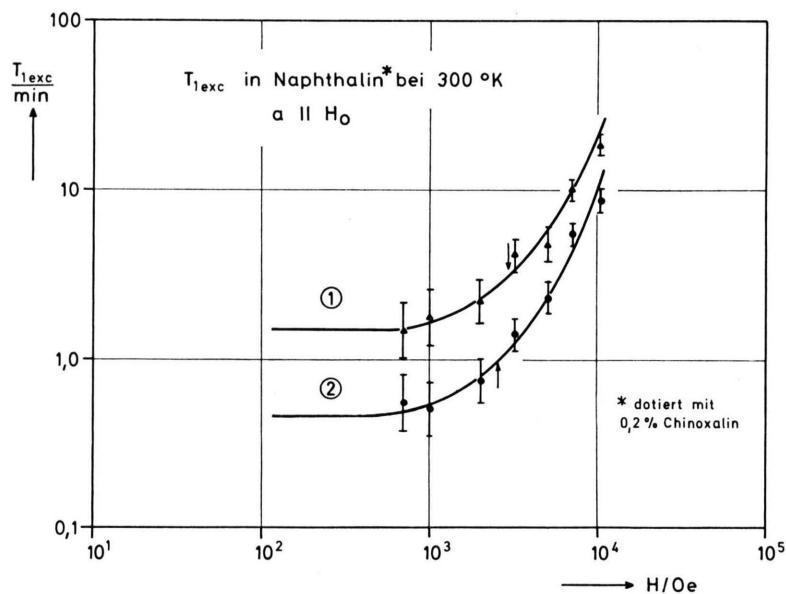


Abb. 4 c.

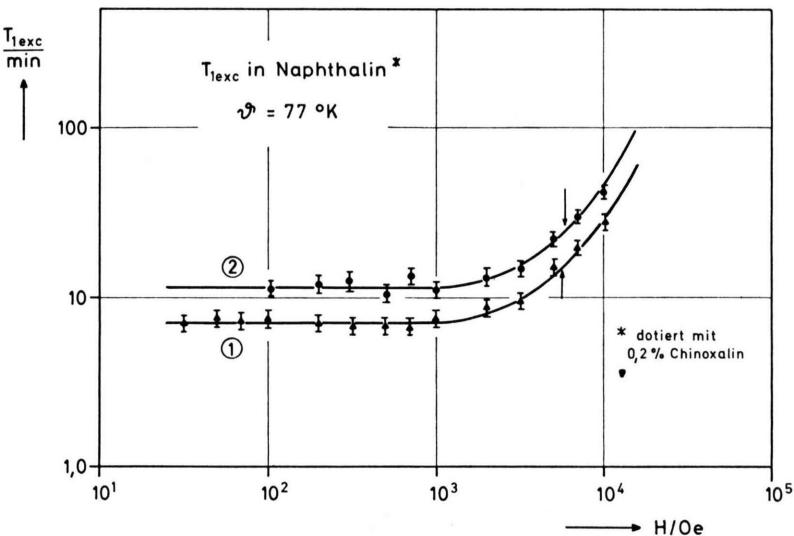


Abb. 4 d.

Abb. 4. Relaxationszeit $T_{1,\text{Exc}}$ der Protonen bei 300°K und 77°K in Anthracen (a, b) und Naphthalin (c, d) als Funktion des äußeren Magnetfeldes H_0 . In den Teilbildern a, b, d ist $T_{1,\text{Exc}}$ innerhalb der Meßgenauigkeit identisch mit der gesamten Relaxationszeit mit Licht, $T_{1,\text{bel}}$. — Eingetragen sind die Meßpunkte und Anpassungskurven nach Gl. (2). Die Pfeile bezeichnen die Stelle der Kurve, für die $\omega_s \tau_c = 1$ gilt. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die verschiedenen Kristall-Exemplare.

gleich $T_{1,\text{bel}}$. Bei den hier untersuchten Kristallen trifft das zu, mit Ausnahme von Naphthalin bei 300 °K. In diesen Fällen ist der Meßfehler von $T_{1,\text{bel}}$ etwa genau so groß wie der von $T_{1,\text{Exc}}$, nämlich ca. 8% (siehe oben). Die Abb. 4 a, b, d zeigen die Ergebnisse für $T_{1,\text{Exc}}$ in Anthracen bei 77 °K und 300 °K sowie Naphthalin bei 77 °K.

In Naphthalin bei 300 °K (Abb. 4 c) ist $T_{1,0}$ bereits relativ kurz. Hier unterscheiden sich $T_{1,0}$ und $T_{1,\text{bel}}$ mit abnehmendem Felde immer weniger, entsprechend steigt der Fehler für das berechnete $T_{1,\text{Exc}}$ stark an. Für Felder unterhalb 700 Oe ist die Angabe eines $T_{1,\text{Exc}}$ hier nicht mehr sinnvoll.

V. Diskussion der gemessenen Relaxationszeiten

$$T_{1,\text{Exc}}$$

Die Feld- bzw. Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeiten $T_{1,\text{Exc}}$ in Abb. 4 a – d lässt sich beschreiben durch Debye-Kurven der Form

$$T_{1,\text{Exc}} = k \cdot \tau / (1 + \omega^2 \tau^2),$$

wobei k eine Anpassungskonstante, ω eine Larmor-Frequenz und τ eine Korrelationszeit bedeuten. Die entsprechenden Anpassungskurven sind als ausgezogene Kurven in den Abb. 4 a – d eingetragen.

Wie bereits in ¹ ausgeführt, versuchen wir, die Meßwerte $T_{1,\text{Exc}}$ mit der Beweglichkeit der Excitonen zu erklären. Wir nehmen für die Diffusion der Excitonen im Kristall ein statistisches Hüpfmodell an. Ferner setzen wir überwiegend skalare Hyperfein-Wechselwirkung zwischen Protonen und Excitonen voraus. Die beobachtete Protonen-Relaxation entspricht dann gekoppelten Elektron-Kern-Relaxationsprozessen (*flip-flop*-Prozessen) mit der charakteristischen Frequenz $\omega_I - \omega_S$ (ω_I Protonen-Larmor-Frequenz, ω_S Elektronen-Larmor-Frequenz). Es gilt $\omega_I \ll \omega_S$; wir können deshalb ω_I vernachlässigen und erhalten nach ⁵ folgenden Ausdruck für $T_{1,\text{Exc}}$:

$$\frac{1}{T_{1,\text{Exc}}} = \frac{1}{3} S(S+1) \frac{n}{N} A^2 \frac{2\tau_c}{1+\omega_S^2\tau_c^2}. \quad (2)$$

Hierin bedeuten: τ_c Korrelationszeit, im Modell diejenige Zeit, die das Exciton im Mittel an einem Gitterplatz verbringt; S Excitonenspin, hier $S=1$; A Skalare Kopplungskonstante für die Hyperfein-Wechselwirkung; N Anzahl der Moleküle im cm³, n stationäre Excitonen-Konzentration.

Die durch Anpassung von Gl. (2) an die Meßwerte (Abb. 4) erhaltenen Korrelationszeiten τ_c sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten D für Triplettexcitonen in Naphthalin und Anthracen bei 77 °K und 300 °K. Die Meßfehler betragen ca. ± 10%.

	300 °K		77 °K	
	τ_c [sec]	D [cm ² s ⁻¹]	τ_c [sec]	D [cm ² s ⁻¹]
<i>Anthracen</i>				
Krist. I	$5,8 \cdot 10^{-12}$		$4,1 \cdot 10^{-12}$	
II	$5,3 \cdot 10^{-12}$		$3,8 \cdot 10^{-12}$	
III	—		$4,3 \cdot 10^{-12}$	
gemittelt	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
<i>Naphthalin</i>				
Krist. 1	$2,0 \cdot 10^{-11}$		$1,0 \cdot 10^{-11}$	
2	$2,2 \cdot 10^{-11}$		$9,6 \cdot 10^{-12}$	
gemittelt	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1 enthält ebenfalls die Diffusionskonstanten D der Triplett-Excitonen, die sich nach der Gleichung $D = a^2/4 \tau_c$ ergeben (a = kleinster Molekülabstand in der *ab*-Ebene). Dabei ist berücksichtigt, daß die Diffusion fast ausschließlich in der *ab*-Ebene, also zweidimensional erfolgt ⁶.

In Anthracen war durch Messung von $T_{1,\text{Exc}}$ als Funktion des Anregungslichtes eine Bestimmung der stationären Excitonen-Konzentration möglich. Bei maximaler Lichtintensität ergab sich

$$n = 2,2 \cdot 10^{13} (\pm 25\%) \text{ cm}^{-3} \text{ bei } 77 \text{ °K}, \\ n = 1 \cdot 10^{14} (\pm 25\%) \text{ cm}^{-3} \text{ bei } 300 \text{ °K}.$$

Die höhere Konzentration bei 300 °K ergibt sich durch die günstigere Geometrie der Meßanordnung und die stärkere Absorption in der Kante der Eigenabsorption.

Für Anthracen kann mit den gemessenen $T_{1,\text{Exc}}$ -Werten im Bereich $\omega_S \tau_c \ll 1$ dann auch die skalare Kopplungskonstante A in Gl. (2) berechnet werden. Mit den Zahlenwerten $S = 1$, $N = 4,2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $\tau_c = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ ergibt sich

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{\overline{A^2}} = 6,3 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ oder } = 3,6 \text{ G}.$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlertoleranz gut überein mit Messungen von GRIVET ⁷.

VI. Diskussion des Hüpfmodells

Die bisherige Diskussion der Messungen lieferte als Modellparameter eine Korrelationszeit τ_c , die angibt, wie lange das Exciton auf einem Gitterplatz bleibt, bevor es weiterhüpft. Eine weitergehende Diskussion muß die physikalische Natur des Hüpfprozesses, d. h. die verantwortlichen Wechselwir-

kungsprozesses aufklären und die Korrelationszeit mit anderen Excitoneneigenschaften vergleichen.

Das Problem der Übertragung von Spin und damit gekoppelter Anregungsenergie von einem angeregten Molekül auf eine Umgebung, bestehend aus den 4 nächst benachbarten, nichtangeregten Molekülen im Kristall wurde von HAKEN und REINECKER^{8, 8a} für kohärenten und inkohärenten Austausch behandelt. Im Grenzfall inkohärenter Bewegung des Excitons ergibt sich folgender Ausdruck für die Hüpfzeit:

$$\tau_c = \hbar / 4 [4 \gamma_1 + (2 J^2 / \gamma_0)] . \quad (3)$$

Dabei bedeuten: $2(\gamma_0 + \gamma_1)$ = Halbwertsbreite der optischen Absorptionslinie, γ_1 = Fluktuation des Austauschintegrals, J = Statisches Austauschintegral zwischen zwei nächst benachbarten Molekülen, hier zwischen den beiden nicht äquivalenten Molekülen einer Einheitszelle.

Ein Vergleich der damit berechneten Korrelationszeiten mit den hier gemessenen ist nur teilweise möglich, da nicht alle Größen der Gl. (3) bekannt sind. Die Übereinstimmung ist jedoch hinsichtlich der Größenordnung befriedigend. Im einzelnen ergibt sich:

a) Naphthalin

$2(\gamma_0 + \gamma_1)$ ist die Halbwertsbreite der optischen Absorptionslinie $S_0 \rightarrow T_1$. Bei 300°K wurde die Emissionslinie $T_1 \rightarrow S_0$ gemessen zu $\leq 280 \text{ cm}^{-1}$ (vgl.⁹), die Absorptionslinie ist nicht bekannt. Da γ_1 sehr klein ist, setzen wir $\gamma_0 \leq 140 \text{ cm}^{-1}$. Da die Linienform nicht analysiert ist, kann dies nur eine obere Grenze sein.

γ_1 wird aus Abstand und Linienbreite der ESR-Linien von Triplett-Excitonen aus den Messungen von HAARER und WOLF¹⁰ nach⁸ berechnet zu $\gamma_1 = 0,025 \text{ cm}^{-1}$, unter Verwendung der optischen Daten^{10a}.

Die Größe J ist aus der Davydov-Aufspaltung bei $4,2^\circ\text{K}$ zu $J = 1,2 \text{ cm}^{-1}$ bekannt^{11, 12}. Unter der An-

nahme, daß J von der Temperatur nur wenig abhängt, ergibt sich aus Gl. (3) bei 300°K $\tau_c = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$ gegenüber dem hier gemessenen Wert $\tau_c = 2 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$. Bei 77°K liegen die Meßdaten für Gl. (3) nicht vor.

b) Anthracen

Für Anthracen liegen ebenfalls nur Werte für die Berechnung von τ_c bei 300°K vor. Es gilt

$$\begin{aligned} J &= 2,12 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{vgl. } 6, 13), \\ \gamma_0 &= 65 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{vgl. } 13), \\ \gamma_1 &= 0,035 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{vgl. } 8, 10). \end{aligned}$$

Mit diesen Werten ergibt sich aus Gl. (3) für Anthracen bei 300°K $\tau_c = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$ gegenüber dem Meßwert $\tau_c = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$.

Der hier vorgenommene Vergleich zwischen Meßwerten in Tab. 1 und nach Gl. (3) berechneten Werten soll zeigen, daß sich Übereinstimmung hinsichtlich der Größenordnung ergibt. Zur Frage der Temperaturabhängigkeit von τ_c ist zu bemerken, daß die Größen γ_1 und γ_0 mit abnehmender Temperatur kleiner werden, J wird größer. Solange genauere Meßdaten dieser Größen fehlen, ist ein quantitativer Vergleich zwischen den hier vorgelegten Ergebnissen der Kernresonanz und den Daten aus anderen Messungen (optische Spektren, ESR, Diffusionsmessungen) noch nicht möglich. Das muß künftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die in Tab. 1 zusammengestellten Meßdaten der Kernresonanz deuten darauf hin, daß die Korrelationszeit der Excitonen und damit ihre Hüpfzeit zwischen 300°K und 77°K um ca. 30% (Anthracen) und ca. 50% (Naphthalin) kürzer werden.

Für wertvolle Diskussionen und Anregungen danken wir Professor H. HAKEN und Dr. P. REINECKER (Stuttgart) sowie Dr. A. SUNA (Wilmington, Del.).

Die Untersuchungen erfolgten mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Sonderforschungsbereich 67.

- ¹ G. MAIER u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **23a**, 1068 [1968].
- ² H. SIXL u. M. SCHWOERER, Z. Naturforsch. **25a**, 1383 [1970].
- ³ R. HAUSSER, H. KOLB u. G. SIEGLE, Z. Angew. Physik **22**, 375 [1967].
- ⁴ J. V. SCHÜTZ u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **27a**, 42 [1972].
- ^{4a} O. LAUER, Dissertation, Heidelberg 1971.
- ⁵ A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961, S. 309 f.
- ⁶ R. H. CLARKE u. R. M. HOCHSTRASSER, J. Chem. Phys. **46**, 4532 [1967].
- ⁷ G. GRIVET, Chem. Phys. Lett. **4**, 104 [1969].
- ⁸ H. HAKEN u. P. REINECKER, Z. f. Physik, im Druck.
- ^{8a} P. REINECKER, Dissertation, Stuttgart 1971.
- ⁹ K. W. BENZ, H. PORT u. H. C. WOLF, Z. Naturforsch. **26a**, 787 [1971].
- ¹⁰ D. HAARER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. **10**, 359 [1970].
- ^{10a} P. REINECKER u. H. HAKEN, Z. Physik, im Druck.
- ¹¹ D. M. HANSON u. G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. **43**, 4174 [1965].
- ¹² C. L. BRAUN u. H. C. WOLF, Chem. Phys. Lett. **9**, 260 [1971].
- ¹³ P. AVAKIAN, V. ERN, R. E. MERRIFIELD u. A. SUNA, Phys. Rev. **165**, 974 [1968].