

Die kinetischen Konstanten des Triplett-Zustandes von Fluoren-Molekülen

H. SIXL und H. C. WOLF

Physikalisches Institut, Teil 3, der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 198–209 [1972]; eingegangen am 20. Oktober 1971)

The Cinetic Constants of the Triplet State of Fluorene Molecules

The metastable triplet state T_1 of fluorene molecules in a fluorene crystal, disturbed by the presence of dibenzothiophene ("X-traps") was investigated at 1.6 and 4.2 °K. From ESR measurements a model for the fluorene X-traps is derived. The X-trap molecule is misoriented by an angle of 2,5° in the fluorene crystal.

The rate constants for population (s), radiative decay (k^D) and total decay (k) of the three magnetic sublevels of T_1 were determined by analysis of phosphorescence intensity and decay time in high magnetic field and by optically detected ESR. We find (with z = axis perpendicular to the molecule, x = long axis):

$$\begin{aligned} s_x &= (60 \pm 10)\%, & s_y &= (20 \pm 5)\%, & s_z &= (20 \pm 5)\%, \\ k_x^D &= 0, & k_y^D &= (95 \pm 5)\%, & k_z^D &= (5 \pm 5)\%, \\ k_x &= (0.06 \pm 0.03) \text{ sec}^{-1}, & k_y &= (0.48 \pm 0.06) \text{ sec}^{-1}, & k_z &= (0.06 \pm 0.03) \text{ sec}^{-1} \end{aligned}$$

The average spin lattice relaxation rate constant is $w = (0.8 \pm 0.2) \text{ sec}^{-1}$.

I. Einleitung

Triplet-Zustände organischer Moleküle sind durch die Dipolwechselwirkung der Elektronen bereits im Nullfeld in drei Komponenten (charakterisiert durch die Spinfunktionen τ_x , τ_y , τ_z) aufgespalten. Im hohen äußeren Magnetfeld H_0 werden daraus die Zeeman-Niveaus, charakterisiert durch τ_+ , τ_0 , τ_- . Seit einigen Jahren wird die selektive Be- und Entvölkering dieser Spinzustände untersucht. Die Auswahlregeln hierfür werden durch die Symmetrie-Eigenschaften der interkombinierenden Wellenfunktionen bestimmt^{1–3}. Die Beobachtung der Optischen Elektronenspin-Polarisation⁴ und der Optische Nachweis der ESR^{5, 6} eröffneten den Weg zur Untersuchung zahlreicher Moleküle in ihrem tiefsten Triplet-Anregungszustand^{7–13} T_1 .

In der vorliegenden Arbeit werden die kinetischen Konstanten für die Triplet-Spinzustände des Fluoren-Moleküls untersucht. Das Fluoren-Molekül befindet sich dabei als Falle — sogenannte X-Falle¹⁴ — in einem Fluoren-Kristall. Der Kristall ist mit Dibenzothiophen dotiert. Entsprechend Abb. 1 wirkt Dibenzothiophen im Singulett-System als Falle, da sein tiefster Singulett-Anregungszustand S_1^D tiefer liegt als das S_1^F -Excitonenband des Wirtes Fluoren. Der Triplet-Zustand T_1^D von Dibenzothiophen liegt dagegen höher als das

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

T_1^F -Excitonenband. Als Falle für die Anregungsenergie wirken hier Fluoren-Moleküle, die durch die Nachbarschaft des Dibenzothiophen-Moleküls gestört sind. Der Triplet-Zustand T_1^{F-X} dieses gestörten Fluoren-Moleküls liegt tiefer als das Wirt- T_1 -Band. Diese Fluoren-Moleküle, die X-Fallen, werden hier untersucht. X-Fallen mit den gleichen spektroskopischen Eigenschaften sind auch in den Fluoren-Kristallen ohne Dotierung mit Dibenzothiophen vorhanden. Ihre Konzentration nimmt jedoch mit der Dotierung zu.

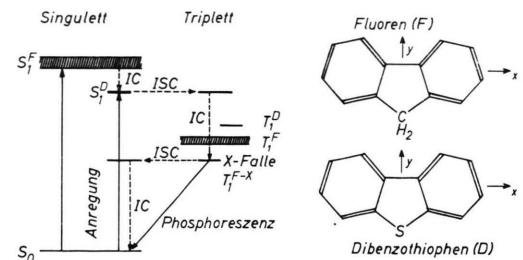


Abb. 1. Schematisches Energiediagramm der durch Dibenzothiophen (D) induzierten Fluoren (F) X-Fallen. Die Energien der Singulett (S)- und Triplet (T)-Niveaus be tragen nach¹⁵:

$$\begin{aligned} S_1^F &= 33174 \text{ cm}^{-1}, & S_1^D &\approx 30500 \text{ cm}^{-1}, \\ T_1^D &\approx 24350 \text{ cm}^{-1}, & T_1^F &\approx 23900 \text{ cm}^{-1}, \\ T_1^{F-X} &= 23798 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Achsen wurden unabhängig von der Molekülsymmetrie wie in⁹ bezeichnet: z-Achse senkrecht zur Molekülebene, x-Achse als lange Achse des Moleküls.

Der Weg der Anregungsenergie geht bei Singulett-Anregung über das Excitonenband S_1^F des Wirtes in den Fallenzustand S_1^D . Von hier erfolgt



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.

Intersystem-Crossing in ein vibronisches Niveau des Triplett-Zustandes von Dibenzothiophen, T^D . Von dort gelangt die Anregungsenergie schließlich — mit oder ohne Vermittlung des Triplett-Excitonenbandes des Wirtes, T_1^F , in den tiefsten Fallenzustand T_1^{F-X} . Bei dieser Art der Anregung profitieren die Fluoren-X-Fallen von der hohen Intersystem-Crossing Wahrscheinlichkeit des Sensibilisators Dibenzothiophen¹⁵.

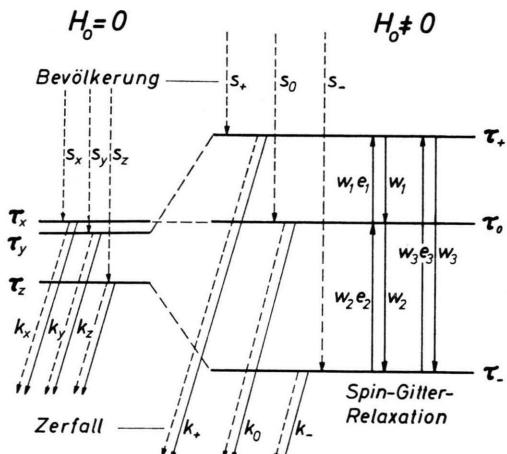


Abb. 2. Die Übergangswahrscheinlichkeit ohne und mit äußerem Magnetfeld H_0 . Der Zerfall (k) setzt sich aus strahlenden (k^D) und strahlungsfreien (k^{ISC}) Anteilen zusammen. Das ist durch die ausgezogenen und unterbrochenen Pfeile dargestellt. Die Boltzmannfaktoren wurden mit e abgekürzt.

Die vorliegende Arbeit hat die folgenden Ziele:

1. Die Struktur der X-Falle in Fluoren wird mit ESR untersucht.

2. Die kinetischen Konstanten des Moleküls im Nullfeld ($H_0 = 0$), siehe Abb. 2,

für die Bevölkerung

s_x, s_y, s_z

für den strahlenden Zerfall

k_x^D, k_y^D, k_z^D

für den Gesamt-Zerfall

k_x, k_y, k_z

sowie für die Spin-Gitter-Relaxation w

werden bestimmt. Die Experimente dazu werden jedoch in einem endlichen äußeren Feld $H_0 \neq 0$ ausgeführt. Dabei sollen die Möglichkeiten und Grenzen von folgenden experimentellen Methoden aufgezeigt werden:

- Elektronenspin-Resonanz (ESR),
- Phosphoreszenz im hohen Magnetfeld,
- Optischer Nachweis der ESR (ODMR).

Es wird gezeigt, daß hier tatsächlich alle genannten Methoden nötig sind. Nur in dem (hier nicht) erfüllten Falle langer Spingitter-Relaxationszeiten, genauer $w_i < k_i$ ($i = x, y, z$) können mit einer Methode alleine die Bevölkerungs- und Zerfallskonstanten bestimmt werden.

II. Experimentelles

1. Die Kristalle. Das synthetisch erzeugte Fluoren wurde mit der Gastsubstanz Dibenzothiophen im molaren Verhältnis von 0,1% gemischt und aus der Schmelze zu Einkristallen gezogen¹⁶.

Die Kristallstruktur von Fluoren ist bekannt¹⁷. Der Kristall ist orthorhombisch (D_{2h}) mit 4 Molekülen in der Einheitszelle, siehe Abb. 3. Die lange Molekülachse ist parallel zur c-Achse des Kristalls. Mit der b-Achse bilden die Moleküle einen Winkel von $34^\circ 50'$. Die Richtungskosinus des Winkels zwischen den Kristall- und den Molekülachsen sind in Tab. 1 angegeben.

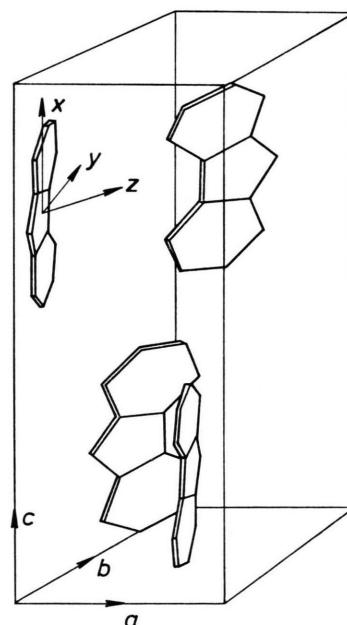


Abb. 3. Die Einheitszelle des Fluoren-Einkristalls nach¹⁵ und¹⁷.

Tab. 1. Richtungskosinus des Winkels zwischen Kristall- und Molekülachse. Es sind für alle Moleküle in der Einheitszelle zwei Sätze von Richtungskosinus-Werten angebar. Der zweite Satz entsteht aus dem ersten, indem die Vorzeichen der mit einem Stern versehenen Zahlen umgekehrt werden.

Fluoren	x	y	z
a	0,8208	0	0,5712*
b	0,5712*	0	0,8208
c	0	1	0

2. Meßtemperatur. Alle Messungen erfolgten im Bereich zwischen 4,2 und 1,6 °K. Der Kristall tauchte dazu in das flüssige Helium ein.

3. Optische Anregung. Die Anregung erfolgte in das Singulett-System (siehe Abb. 1) mit einer Quecksilber-Lampe HBO 200 (Osram). Aus ihrem Spektrum wurde der Bereich um 313 nm durch 3 mm Filterglas UG 11 (Schott) und 70 mm Wasser ausgefiltert.

4. Spektrometer. Die Apparaturen für die ESR-Messungen (9,4 GHz)¹⁸ und zur Messung der Phosphoreszenz im äußeren Magnetfeld¹⁹ bis 50 kOe wurden bereits früher beschrieben. Die experimentelle Anordnung zum optischen Nachweis der ESR und zur Beobachtung der Phosphoreszenz im niederen Magnetfeld H_0 ist in Abb. 4 gezeigt. Dabei wurden Anregungs- und Phosphoreszenzlicht mit einem rotierenden Zerhacker im Gegentakt unterbrochen. Das Emissionssignal wurde nach Verstärkung durch Photomultiplier und Elektrometer (Keithley) auf einem xy-Schreiber aufgenommen.

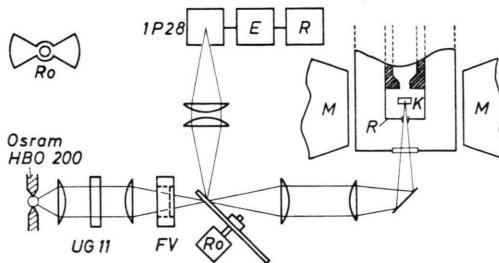


Abb. 4. Experimentelle Anordnung für ESR und ODMR. Ro: Rotor; M: Magnet; 1P28: Photomultiplier; E: Verstärker; K: Kristall; UG 11: Filter; Re: Schreiber; FV: Fotoverschluß; HBO 200: Quecksilberlampe; R: Resonator.

III. Energien, Spinfunktionen, Übergangswahrscheinlichkeiten

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Bevölkerungs- und der Zerfallskonstanten im Nullfeld. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden jedoch in einem endlichen Feld $H_0 \neq 0$ durchgeführt. Es muß deshalb zunächst der Zusammenhang zwischen den Spin-Funktionen im Feld H_0 mit den Nullfeld-Funktionen gefunden werden.

Der Spin-Hamilton-Operator \mathcal{H}_S für den Triplett-Zustand organischer Moleküle lautet²⁰

$$\mathcal{H}_S = \mu_B H_0 g S + D \mathcal{S}_z^2 + E (\mathcal{S}_x^2 - \mathcal{S}_y^2), \quad (1)$$

$S = 1$ (Spinquantenzahl),

μ_B Bohrsches Magneton,

H_0 äußeres Magnetfeld,

g Tensor zweiter Stufe,

S Vektoroperator des Spins mit den Komponenten $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$,

D, E Feinstrukturkonstanten,

x, y, z Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors.

Bezeichnet man die Spinfunktionen im Nullfeld ($H_0 = 0$) mit τ_x, τ_y, τ_z , so kann man die Spinfunktionen im Magnetfeld ($H_0 \neq 0$) als eine Linear-kombination der orthonormierten Nullfeld-Spinfunktionen darstellen:

$$\tau_i = \sum_u c_{iu} \tau_u \quad u = x, y, z; \quad i = +, 0, -. \quad (2)$$

Die Energiewerte E_i und die komplexen Koeffizienten c_{iu} errechnen sich aus dem Gleichungssystem²¹

$$\begin{aligned} (D - E - E_i) c_{ix} - i r g \mu_B H_0 c_{iy} \\ + i q g \mu_B H_0 c_{iz} &= 0, \\ i r g \mu_B H_0 c_{ix} + (D + E - E_i) c_{iy} \\ - i p g \mu_B H_0 c_{iz} &= 0, \quad (3) \\ - i q g \mu_B H_0 c_{ix} + i p g \mu_B H_0 c_{iy} \\ - E_i c_{iz} &= 0. \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten p, q, r die Richtungskosinus der Winkel zwischen dem Magnetfeld H_0 und den Molekülachsenrichtungen x, y, z . Die Bestimmung der E_i und der c_{iu} aus diesem Gleichungssystem wurde programmiert. Sie wurden für die interessierenden Magnetfeldrichtungen und -feldstärken mit einem Computer (TR 4 — Telefunken Rechenanlage 4) berechnet.

Die Energieaufspaltung und die Spinfunktionen in den drei Hauptachsenrichtungen mit Magnetfeld parallel zur x, y und z -Achse sind in der Abb. 5 für die Feinstrukturkonstanten des Fluoren-X-Triplettzustandes dargestellt.

Im Hochfeld, d.h. wenn die Zeeman-Aufspaltung groß ist gegen die Nullfeld-Aufspaltung, ist das Gleichungssystem (3) für jede Magnetfeldorientierung geschlossen lösbar. Insbesondere gelten für die Absolutquadrate der Koeffizienten $|c_{iu}|^2$ und für die Energiewerte E_i die Beziehungen der Tab. 2.

Tab. 2. Die Energiewerte und die Absolutquadrate der Koeffizienten der Spinfunktionen im Hochfeld ($g \mu_B H_0 \gg |D| + |E|$).

$ c_{iu} ^2$	$u = x$	$u = y$	$u = z$	E_i
$i = +$	$\frac{1-p^2}{2}$	$\frac{1-q^2}{2}$	$\frac{1-r^2}{2}$	$+ g \mu_B H_0$
$i = 0$	p^2	q^2	r^2	0
$i = -$	$\frac{1-p^2}{2}$	$\frac{1-q^2}{2}$	$\frac{1-r^2}{2}$	$- g \mu_B H_0$

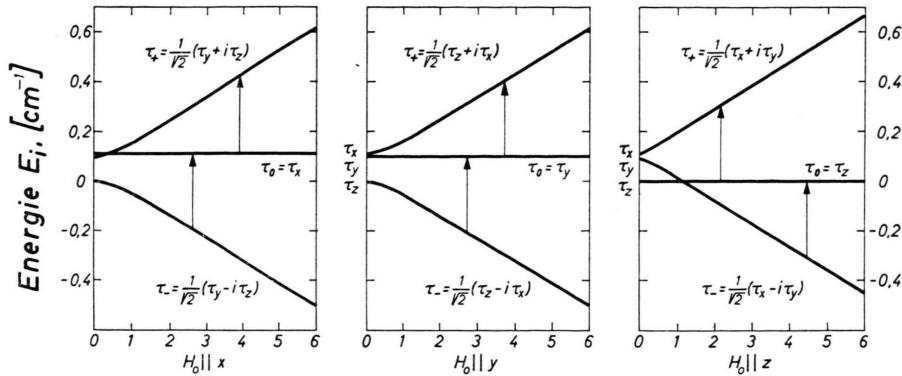


Abb. 5. Energieniveauschema und Spinfunktionen (τ) im Nullfeld und im Hochfeld für die Fluoren-X-Falle. Die Berechnung erfolgte mit $g = 2,003$ und den Feinstrukturkonstanten $D/hc = 0,1063 \text{ cm}^{-1}$ und $E/hc = -0,0030 \text{ cm}^{-1}$.

Ebenso wie die Spinfunktionen sind auch die Übergangswahrscheinlichkeiten k_i und s_i im Felde $H \neq 0$ eindeutige Linearkombinationen der Nullfeld-Wahrscheinlichkeiten k_u und s_u . Es gilt:

$$k_i = \sum_u |c_{iu}|^2 k_u, \quad s_i = \sum_u |c_{iu}|^2 s_u. \quad (4)$$

Die Wahrscheinlichkeit k_i für den Zerfall eines Spinzustandes i in den Singulett-Grundzustand setzt sich additiv zusammen aus dem (meist überwiegenden) strahlungslosen Anteil k_i^{ISC} und einem strahlenden Anteil k_i^D :

$$k_i = k_i^{\text{ISC}} + k_i^D. \quad (5)$$

Die Wahrscheinlichkeit k für den Zerfall bzw. s für die Bevölkerung aller drei Spinzustände ist gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten für den Zerfall bzw. für die Bevölkerung der einzelnen Zustände, es gilt^{2,8}:

$$k = \sum_i f_i k_i, \quad s = \sum_i s_i = \sum_u s_u. \quad (6)$$

Dabei ist f_i derjenige Bruchteil der Moleküle, der sich im i -ten Spin-Zustand befindet.

Die Zerfallszeiten der Spinzustände sind definiert durch

$$\tau_i = 1/k_i, \quad \text{bzw.} \quad \tau = 1/k. \quad (7)$$

Für die Zerfallszeit wird hier der gleiche Buchstabe wie für die Spinfunktionen verwendet.

Übergänge zwischen den drei Nullfeld- oder Zeeman-Niveaus können durch die Spin-Gitter-Wechselwirkung verursacht werden. Mit der vereinfachenden (aber ungeprüften) Annahme, daß die drei Wahrscheinlichkeiten w_1 , w_2 und w_3 (siehe

Abb. 2) gleich groß sind, ergibt sich im Drei-Niveau-System für die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 (siehe^{8,9,22}):

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

IV. Die kinetischen Gleichungen

Abbildung 2 zeigt die Nullfeld-Niveaus, die Zeeman-Niveaus und die für diese Niveaus maßgebenden Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die Bewegungsgleichungen des 3-Niveau-Systems im Magnetfeld H_0 lauten:

$$\begin{aligned} dN_0/dt &= -(k_0 + w_1 e_1 + w_2 + s_0) N_0 \\ &\quad + (w_1 - s_0) N_+ \\ &\quad + (w_2 e_2 - s_0) N_- + s_0 N_S, \\ dN_+/dt &= + (w_1 e_1 - s_+) N_0 \\ &\quad - (k_+ + w_1) N_+ + w_3 + s_+ N_+ \\ &\quad + (w_3 e_3 - s_+) N_- + s_+ N_S, \\ dN_-/dt &= + (w_2 - s_-) N_0 \\ &\quad + (w_3 - s_-) N_+ \\ &\quad - (k_- + w_3 e_3 + w_2 e_2 + s_-) N_- + s_- N_S. \end{aligned} \quad (9)$$

Dabei ist

N_S die Anzahl der dotierten Moleküle, d.h. die Konzentration der X-Fallen,

$N_{0,+,-}$ die Besetzungsanzahl der Spin-Zustände 0, +, -.

Die allgemeine Lösung der Gl. (9) ist eine Linearkombination von Exponentialfunktionen. Ohne weitgehende Vereinfachungen lassen sich die Exponentialfaktoren und die Koeffizienten nicht geschlossen anschreiben.

Die stationäre Intensität und das zeitliche Verhalten der Intensitäten in ESR, ODMR und Phosphoreszenz-Spektren werden durch die Besetzungszahlen $N_{0,+,-}$ bestimmt. Deren Kinetik wurde mit dem Computer TR 4 berechnet. Beispiele dafür folgen in Teil VI, VII und VIII.

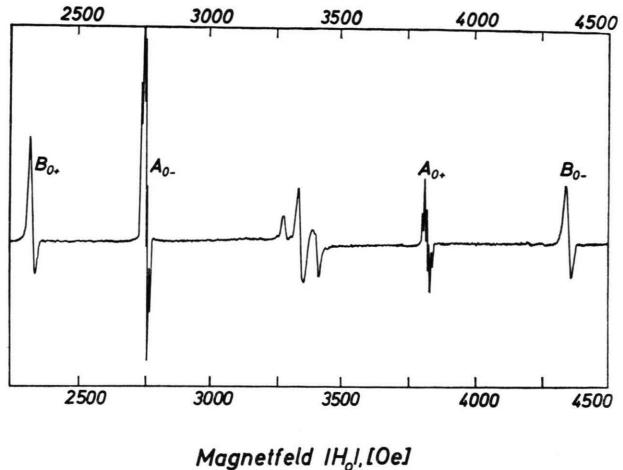
V. ESR-Messungen

1. Die Struktur der X-Falle

Abbildung 6 zeigt ein ESR-Spektrum der Fluoren-X-Falle. Von den vier Molekülen der Einheitszelle des Fluoren-Kristalls sind je zwei magnetisch äquivalent. Man erhält im ESR-Spektrum deshalb vier Linien. Je zwei davon gehören zu den Molekül-Orientierungen A und B.

Abbildung 7 zeigt die Winkelabhängigkeit der ESR-Linien bei Drehung des Magnetfeldes in der ab-Ebene des Kristalls. Diejenigen Orientierungen, bei denen die ESR-Linien der A- und B-Moleküle aufeinanderfallen, entsprechen den Magnetfeld-Orientierungen H_0 parallel zu den *Kristallachsen* a und b. Aus Symmetriegründen (siehe Abb. 3) sind in diesen Orientierungen die Kristallmoleküle untereinander magnetisch äquivalent. Die *Richtung der Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors* erhält man nach Abb. 7 aus denjenigen Orientierungen, bei denen der Abstand der zusammengehörenden ESR-Linien (Hoch- und Niederfeldlinie, siehe Abb. 5) maximal ist. Wenn man annimmt, daß auch in den gestörten Fluoren-Molekülen der X-Fallen die Hauptachsen des Feinstruktur-Tensors mit den Molekülachsen zusammenfallen, dann entnimmt man aus Abb. 7 für den Winkel, den die kurze Achse (y) der Fluoren-Moleküle mit der b-Achse des Kristalls bildet, den Wert $\alpha = 37^\circ 30'$. Für den ungestörten Kristall beträgt dieser Winkel (nach¹⁷) $\alpha' = 34^\circ 50'$. Die X-Fallen-Moleküle sind also in Fluoren-Kristall geringfügig fehlorientiert. Diese Fehlorientierung wurde in den folgenden Untersuchungen berücksichtigt. Tabelle 1 ist entsprechend abzuändern.

Abbildung 8 zeigt ein mögliches Modell für die X-Fallen. Wegen des größeren Platzbedarfes des S-Atoms im Dibenzothiophen-Molekül wird das dem S-Atom benachbarte Fluoren-Molekül etwas aus seiner ursprünglichen Lage verdrängt. Dieses Modell ist jedoch hypothetisch. Der Beitrag des Dibenzothiophen-Moleküls zur Struktur der X-Falle ist nicht genau bekannt.



Magnetfeld $|H_0|, [\text{Oe}]$

Abb. 6. Das ESR-Spektrum des Triplett-Zustandes der Fluoren-X-Falle bei stationär optischer Anregung. Kristalltemperatur: $4,2^\circ\text{K}$; Mikrowellendämpfung: 70 dB (0 dB = 500 mW); Magnetfeld-Modulationsamplitude: 10 kOe; Magnetfeld-Vorschubgeschwindigkeit: 1 min/kOe. Das Magnetfeld liegt parallel zur y-Achse der A-Moleküle. Die B-Moleküle sind 15° gegen die z-Achse geneigt. Übergänge zwischen den Niveaus $|+\rangle$ und $|0\rangle$ sind mit $0+$, zwischen $|0\rangle$ und $|-\rangle$ mit $0-$ bezeichnet.

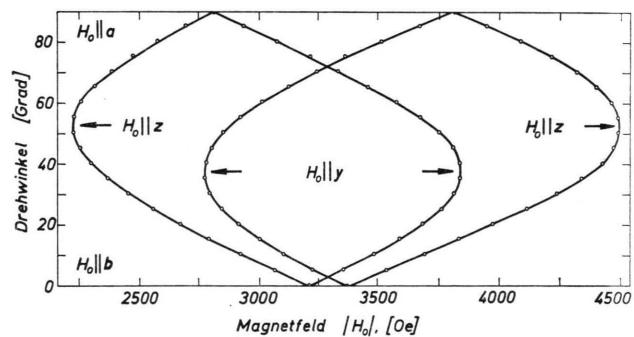


Abb. 7. Die Winkelabhängigkeit der ESR-Linien von Fluoren-X-Fallen bei Drehung des Magnetfeldes in der ab-Ebene des Fluoren-Kristalls.

Auswertung der ESR-Spektren ergibt mit $g = 2,003$ (isotrop) die folgenden Feinstruktur-Konstanten für die untersuchten Moleküle:

$$\begin{aligned} D/hc &= (0,1063 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}, \\ E/hc &= -(0,0030 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

2. Instationäre ESR-Messungen

Die Kinetik der Bevölkerung und des Zerfalls der drei Spin-Zustände konnte in anderen Systemen (siehe^{8,9,11}) aus der Zeitabhängigkeit des ESR-Signals nach Aus- und Einschalten des Anregungslichtes bestimmt werden. In dem hier untersuchten

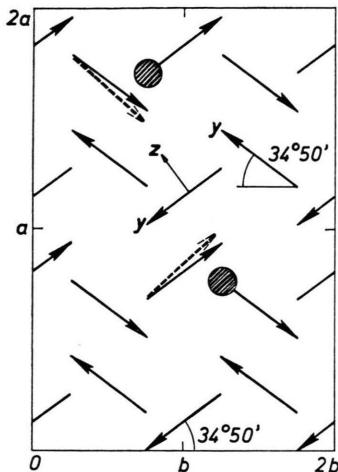


Abb. 8. Die Kristallstruktur von Fluoren (Projektion in die ab -Ebene) und ein Modell der Fluoren-X-Falle. Das Kerngerüst der Fluorenmoleküle ist durch die Pfeile dargestellt. Die Pfeilspitzen geben dabei jeweils die positive y -Richtung an. Die Molekülachse x steht senkrecht auf der ab -Ebene. Das Dibenzothiophen-Molekül ist an der Stelle, an der der Schwefel sitzt, durch einen Kreis gekennzeichnet. Das dem Schwefel benachbarte Fluorenmolekül wird aus seiner ursprünglichen Lage abgedrängt (unterbrochener Pfeil).

System ist das nicht möglich. Offensichtlich sind die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 zu kurz.

Nach Ausschalten des Anregungslichtes zerfallen die ESR-Signale unabhängig von der Magnetfeldorientierung mit einer Zerfallszeit von 5 sec. Beim Einschalten des Anregungslichtes in der Orientierung H_0 parallel zur x -Achse ist die Niederfeld-

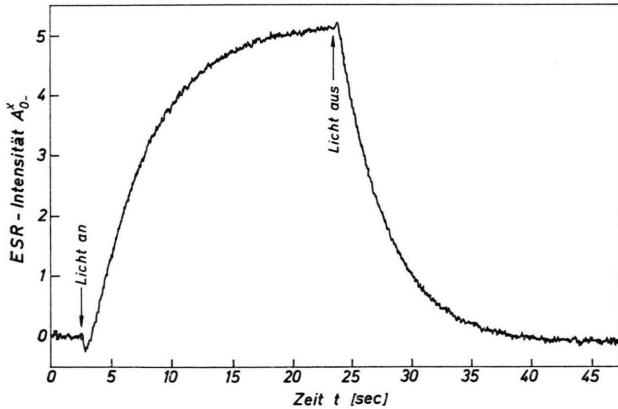


Abb. 9. Zeitlicher Verlauf des ESR-Signals A_x^z (siehe Abb. 6) nach An- und Ausschalten der optischen Anregung. Das Magnetfeld liegt parallel zur x -Molekülachse. Der Mikrowellenübergang findet zwischen den beiden Triplettspinzuständen $|0\rangle$ und $|-\rangle$ statt. Kristalltemperatur $1,6^\circ\text{K}$, Mikrowellendämpfung: 86 db Zeitkonstante der Apparatur: 0,1 sec; positive Intensitäten bedeuten ESR-Absorption, negative ESR-Emission.

Linie kurzzeitig emissiv, ehe sich die stationäre Absorption einstellt. Beim Ausschalten nimmt die Absorption kurzzeitig noch etwas zu (siehe Abbildung 9). Nach Abb. 5 folgt daraus: das mittlere Niveau wird stärker bevölkert als das untere, oder

$$s_x = s_0 > s_- = \frac{1}{2}(s_y + s_z).$$

Mehr Information über die Kinetik wird dem ESR-Spektrum nicht entnommen.

VI. Die Phosphoreszenz im hohen Magnetfeld

Bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern H_0 ist im thermischen Gleichgewicht praktisch nur das tiefste Zeeman-Niveau besetzt (bei $4,2^\circ\text{K}$ und 50 kOe gilt für die Besetzungszahlen $N_- : N_0 : N_+ = 1 : 0,2 : 0,04$). Die Intensität und die Abklingzeit der Phosphoreszenz-Emission wird deshalb im thermischen Gleichgewicht fast alleine durch das tiefste Zeeman-Niveau bestimmt. Die Beiträge der Nullfeld-Funktionen τ_x, τ_y, τ_z zu den jeweils tiefsten Hochfeldfunktionen τ_- hängen nach Abb. 5 und Tab. 2 von der Orientierung des Kristalls im Felde H_0 ab. Intensität und Abklingdauer der Phosphoreszenz werden deshalb im allgemeinen von der Orientierung abhängig.

Die Zeeman-Komponenten des Phosphoreszenzspektrums konnten wegen zu großer Linienbreite (10 cm^{-1}) nicht spektral aufgelöst werden. Bei den

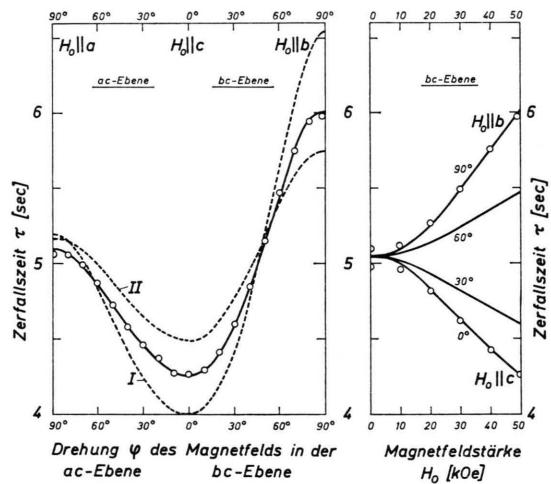


Abb. 10. Die Zerfallszeiten der Phosphoreszenz der Fluoren-X-Fallen im hohen Magnetfeld (50 kOe); Temperatur: $4,2^\circ\text{K}$. Die Punkte sind gemessen, die Kurven wurden berechnet. Ausgezogene Kurve: $k_x = 0,06$; $k_y = 0,48$; $k_z = 0,06$. Unterbrochene Kurven: I: $k_x = 0,0$; $k_y = 0,6$; $k_z = 0$; II: $k_x = 0,1$; $k_y = 0,4$; $k_z = 0,1$. Alle Werte haben die Dimension sec^{-1} .

im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde jeweils der Bereich des O—O-Überganges der Phosphoreszenz gemessen. Nach Ausschalten des Anregungslichtes klang die Phosphoreszenz in allen Fällen nach einer einheitlichen Exponentialfunktion über mindestens 3 Dekaden ab. Das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeiten der Spin-Gitter-Relaxation w groß sind gegen die des Zerfalls k .

Abb. 10 zeigt die Zerfallszeit τ als Funktion der Orientierung im Magnetfeld, Abb. 11 die Phosphoreszenz-Intensität. Aus diesen Abhängigkeiten werden im folgenden die Absolutwerte der Zerfalls-Konstanten k und die Relativwerte der strahlenden Anteile k^D bestimmt.

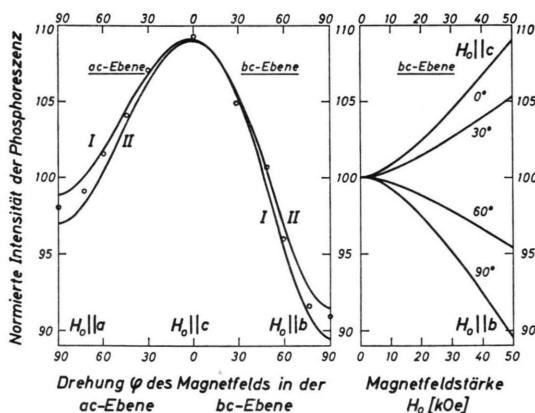


Abb. 11. Die Intensität der Phosphoreszenz der Fluoren-X-Fallen im hohen Magnetfeld (50 kOe); Temperatur 4,2°K. Die Punkte sind gemessen, die Kurven wurden mit den folgenden relativen Werten für die Konstanten des strahlenden Zerfalls berechnet. I: $k_x^D = 0$; $k_y^D = 1$; $k_z^D = 0$; II: $k_x^D = 0$; $k_y^D = 1$; $k_z^D = 0,1$; für I und II wurde für die Zerfallskonstanten (in sec⁻¹) $k_x = 0,06$, $k_y = 0,48$, $k_z = 0,06$ verwendet.

Wichtig ist dabei, daß bei den hier gewählten Magnetfeld-Orientierungen alle 4 Moleküle der Einheitszelle magnetisch äquivalent sind. Unter dieser Voraussetzung besitzen alle Moleküle des Kristalls die gleichen Phosphoreszenz-Eigenschaften. Nur dann ist die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der kinetischen Konstanten anwendbar.

Zerfallszeit und Intensität sind auch von der Stärke des äußeren Feldes H_0 abhängig¹. Diese Abhängigkeit ist in den Abb. 10 und 11 ebenfalls enthalten. Sie wird jedoch zur Auswertung nicht herangezogen.

Die Intensität der Phosphoreszenz ist proportional zu den Besetzungszahlen. Es gilt

$$I_{\text{Phos}}(t) \sim \sum_i k_i^D N_i(t), \quad i = +, 0, -. \quad (10)$$

Im thermischen Gleichgewicht zerfallen die Zeeman-Niveaus gekoppelt. Im Hochfeld gilt dann für die Zerfallskonstante k nach Gl. (4), (6) und Tab. 2

$$k = f(p) k_x + f(q) k_y + f(r) k_z$$

mit

$$f(h) = \frac{(1-h^2) + 2e_2 h^2 + e_3(1-h^2)}{2(1+e_2+e_3)} \quad (11)$$

und $h = p, q, r$.

Gl. (11) enthält die Abhängigkeit der Zerfallszeit $\tau = 1/k$ von der Orientierung (p, q, r) und den relativen Besetzungszahlen e_i , die in thermischem Gleichgewicht durch die Boltzmann-Faktoren gegeben sind.

Durch Anpassen von nach Gl. (11) berechneten Kurven an die Meßwerte von Abb. 10 wurden die folgenden Zerfallskonstanten bestimmt:

$$\begin{aligned} k_x &= (0,06 \pm 0,03) \text{ sec}^{-1}; & \tau_x &= 17 \text{ sec}; \\ k_y &= (0,48 \pm 0,06) \text{ sec}^{-1}; & \tau_y &= 2 \text{ sec}; \\ k_z &= (0,06 \pm 0,03) \text{ sec}^{-1}; & \tau_z &= 17 \text{ sec}. \end{aligned}$$

Den strahlenden Anteil des Zerfalls erhält man aus den stationären Intensitäten. Bei stationärer Anregung gilt für die sich einstellende stationäre Phosphoreszenz-Intensität nach Gl. (10) und Tab. 2:

$$\begin{aligned} I_{\text{Phos}} &\sim s N_s \frac{k^D}{k+s} \\ &= s N_s \frac{f(p) k_x^D + f(q) k_y^D + f(r) k_z^D}{f(p) k_x + f(q) k_y + f(r) k_z + \sum_u s_u} \quad (12) \end{aligned}$$

bezüglich k und $f(h)$ siehe Gl. (11).

Bei kleiner Anregungsintensität, $s_i \ll k_i$, gilt $I_{\text{Phos}} \sim k^D/k$. Da für k^D und k die gleiche Orientierungs-Abhängigkeit gilt, ändert sich I_{Phos} bei Drehung des Kristalls im Magnetfeld nur dann, wenn die Verhältnisse $k_x : k_y : k_z$ und $k_x^D : k_y^D : k_z^D$ verschieden sind, wenn für strahlende und strahlungslose Prozesse also unterschiedliche Auswahlregeln gelten. — Anpassung berechneter Kurven an die Meßwerte in Abb. 11 unter Berücksichtigung der bereits bestimmten k -Werte ergibt die relativen strahlenden Zerfalls-Wahrscheinlichkeiten:

$$k_x^D = 0, \quad k_y^D = (95 \pm 5)\%, \quad k_z^D = (5 \pm 5)\%.$$

VII. Die optisch nachgewiesene Elektronenspinresonanz (ODMR)

Wenn die Zerfalls-Konstanten k_t^D für die verschiedenen Spinzustände verschieden groß sind, verursachen Mikrowellenübergänge durch eine Umbesetzung eine Änderung der Gesamtintensität der Phosphoreszenz. Darauf beruht der optische Nachweis der ESR^{5, 6, 21}. Man kann diese Methode auch für kinetische Messungen benutzen, indem man die Intensitäten der ODMR-Signale quantitativ auswertet. Dabei können die relativen Bevölkerungs- konstanten s und die relativen strahlenden Zerfallskonstanten k^D bestimmt werden.

Die Abb. 12—14 zeigen die Gesamt-Intensität der Phosphoreszenz von Fluoren-X-Fallen bei kontinuierlicher Mikrowellen-Einstrahlung als Funk-

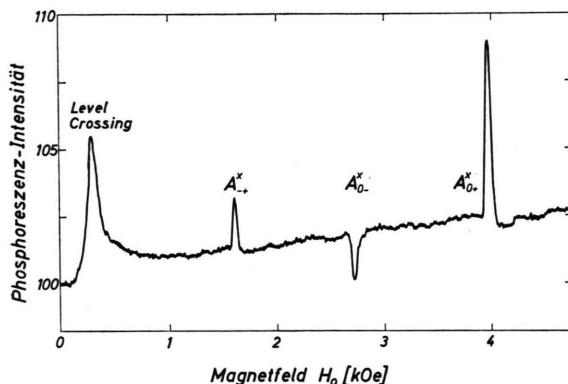


Abb. 12. Die Intensität der Phosphoreszenz der Fluoren-X-Falle bei kontinuierlicher optischer Anregung und Mikrowellenbestrahlung (ODMR). Temperatur: 1,6 °K; Mikrowellendämpfung: 20 db; Apparatekonstante: 0,2 sec. Magnetfeld parallel zur x -Achse der Fluoren-Moleküle in der Orientierung A.

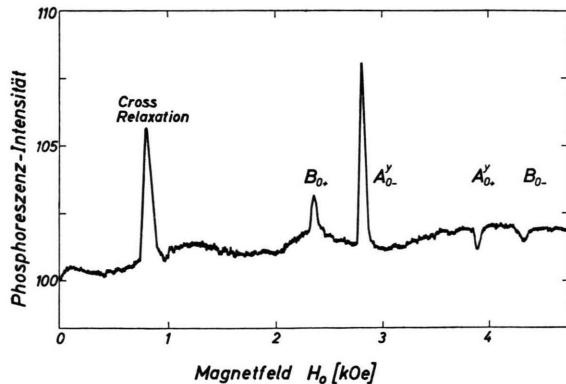


Abb. 13. Die Intensität der Phosphoreszenz wie Abb. 12, Magnetfeld parallel zur y -Achse der A-Fluoren-X-Fallen. Die B-Fluorenmoleküle sind 15° von der z -Achsenorientierung entfernt.

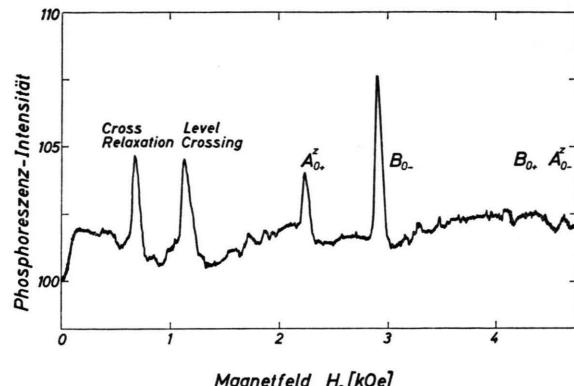


Abb. 14. Die Intensität der Phosphoreszenz wie Abb. 12, Magnetfeld parallel zur z -Achse der A-Fluoren-X-Fallen. Die B-Fluorenmoleküle sind 15° von der y -Achsenorientierung entfernt.

tion des Magnetfeldes H_0 . Die Mikrowellen-Intensität war dabei so groß, daß die Übergänge gesättigt wurden. Die Zeit zum Durchfahren einer Resonanzlinie war 10mal schneller als die Phosphoreszenz-Lebensdauer. Unter diesen Umständen wird die *Anfangs-Intensität* des ODMR-Signals gemessen. Sie ist im allgemeinen verschieden von der stationären Intensität bei langsamem Durchgang²¹.

Die Abb. 12—14 enthalten außer den ESR-Signalen für die Molekülsorten A und B im Bereich kleinerer Felder weitere Signale, die auf Kreuzrelaxation und level crossing zurückzuführen sind. Diese Linien werden erst in Abschnitt VIII behandelt.

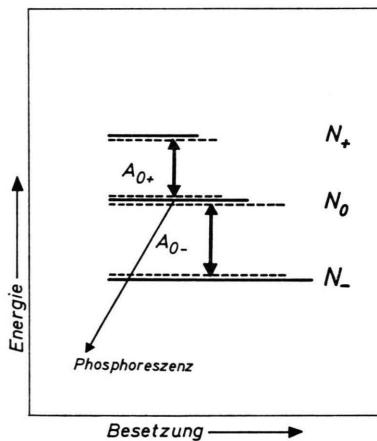


Abb. 15. Die optisch nachgewiesene magnetische Resonanz ODMR (schematisch). Die Änderung der Besetzung bei Mikrowellensättigung verursacht bei A_{0-} eine Zunahme, bei A_{0+} eine Abnahme der Phosphoreszenz. — Boltzmann-Besetzung vor Mikrowellensättigung; - - - Gleichbesetzung während Mikrowellensättigung.

Die ODMR-Signale A_{0+} , A_{0-} , B_{0+} und B_{0-} unterscheiden sich nach Intensität und Vorzeichen. Bei Variation der Magnetfeld-Orientierung ändern sich die Intensitäten. Zur qualitativen Auswertung ist in Abb. 15 das Prinzip der ODMR erläutert. Unter der vereinfachenden Annahme, daß nur das mittlere Niveau strahlt ($k_+^D = k_-^D = 0$), nimmt bei Sättigung des ESR-Überganges A_{0+} die Phosphoreszenzintensität ab, bei Sättigung von A_{0-} nimmt sie dagegen zu.

Unmittelbar läßt sich aus dem Vorzeichen der ODMR-Signale bei Vergleich der Abb. 12–14 mit Abb. 5 entnehmen, daß die Phosphoreszenz bevorzugt über den Nullfeld-Spinzustand τ_y erfolgt.

Die Übergänge A_{0-} sind negativ für die Magnetfeld-Orientierungen parallel zu den Molekülachsen x und z , positiv bei der Orientierung H_0 parallel zur Achse y . Aus diesen Beobachtungen folgt

$$\begin{aligned} H_0//x: \quad k_0^D &= k_x^D < \frac{1}{2}(k_y^D + k_z^D) = k_+^D = k_-^D, \\ H_0//y: \quad k_0^D &= k_y^D > \frac{1}{2}(k_x^D + k_z^D) = k_+^D = k_-^D, \\ H_0//z: \quad k_0^D &= k_z^D < \frac{1}{2}(k_x^D + k_y^D) = k_+^D = k_-^D, \end{aligned}$$

es muß also gelten $k_y^D > k_z^D, k_x^D$.

Die Anfangsintensität des ODMR-Signals ist proportional zur Differenz der stationären Besetzungszahlen N_s der beteiligten Zustände vor Mikrowellen-Sättigung und zur Differenz der Konstanten k^D für den strahlenden Zerfall. Die ODMR-Intensitäten wurden unter Verwendung der in VI bestimmten Konstanten k_x , k_y und k_z mit dem Computer berechnet. Dabei wurden die Relaxationswahrscheinlichkeiten $w_i = w$, die Verhältnisse der Bevölkerungskonstanten s_i/s_j und die Verhältnisse der Konstanten des strahlenden Zerfalls k_i^D/k_j^D variiert.

Das Verhältnis der beiden zu einer einheitlich orientierten Molekülsorte gehörenden Hoch- und Niederfeld ODMR-Signale wird neben den Bevölkerungskonstanten s_i im wesentlichen durch die Relaxationswahrscheinlichkeit w bestimmt. Bei $w = \infty$ ist das Verhältnis -1 und bei $w = 0$ erhält man $+1$.

Die Differenz der jeweiligen Intensitäten der beiden zusammengehörigen ODMR-Signale wird neben einem kleinen Einfluß der Relaxation im wesentlichen durch die Bevölkerungskonstanten s_i und durch die strahlenden Zerfallskonstanten k_i^D bestimmt.

Die Bestimmung der s_i , k_i^D und w_i ist also im allgemeinen nicht völlig unabhängig voneinander. Mit zunehmender Spin-Gitter-Relaxation geht der Einfluß der s_i und w_i immer mehr verloren. Im allgemeinen ist man bei der Auswertung zu einem iterativen Vorgehen gezwungen.

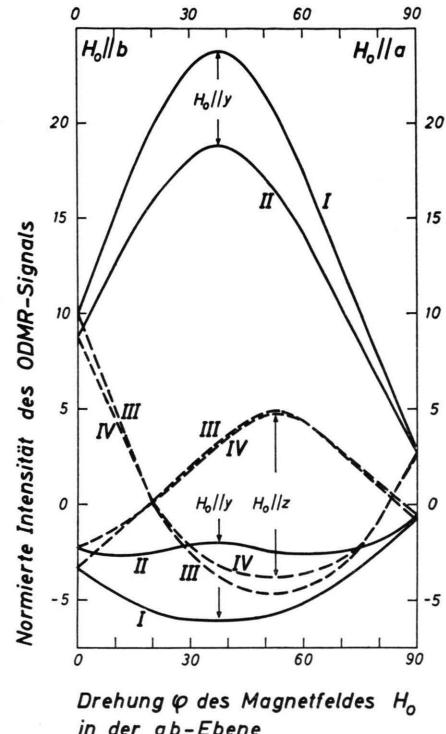


Abb. 16. Berechnete Winkelabhängigkeit der Intensität der ODMR-Signale für die A-Fluoren-X-Fallen (ausgezogene Kurven I und II) bzw. für die B-Fluoren-X-Fallen (unterbrochene Kurven III und IV). Drehung des Magnetfeldes in der ab -Ebene (entsprechend Abb. 7). Die experimentellen Werte liegen zwischen den Kurven I und II bzw. III und IV. Es wurden die folgenden Konstanten verwendet:

$$\begin{aligned} s_x &= 60\%; s_y = 20\%; s_z = 20\%; \\ k_x &= 0,06 \text{ sec}^{-1}; k_y = 0,48 \text{ sec}^{-1}; k_z = 0,06 \text{ sec}^{-1}; \\ k_x^D &= 0; k_y^D = 95\%; k_z^D = 5\%. \end{aligned}$$

I und III: $w = 0,6 \text{ sec}^{-1}$; II und IV: $w = 1,2 \text{ sec}^{-1}$.

In Abb. 16 sind die Intensitäten der ODMR-Signale in Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldes aufgetragen. Es wurden zur Wahrung der Übersicht für die A und B Moleküle nur je zwei für unterschiedliches w berechnete Kurven eingezeichnet. Die beste Anpassung der Rechnung an die Meßpunkte wurde mit den folgenden Konstanten erreicht:

$$\begin{aligned} k_x^D &= 0, \quad s_x = (60 \pm 10)\%, \\ k_y^D &= (95 \pm 5)\%, \quad s_y = (20 \pm 5)\%, \end{aligned}$$

$$k_z^D = (5 \pm 5)\%, \quad s_z = (20 \pm 5)\%, \\ w(T = 1,6 \text{ } ^\circ\text{K}) = (0,8 \pm 0,2) \text{ sec}^{-1}, \\ T_1 = (0,4 \pm 0,1) \text{ sec.}$$

VIII. Weitere Meßergebnisse

1. Level crossing „Resonanzen“ und Kreuzrelaxation

Bei Messung der Phosphoreszenz-Intensität als Funktion der Stärke des äußeren Magnetfeldes H_0 beobachtet man im Bereich zwischen 250 und 1100 Oe „Resonanzen“. In Abb. 12 bis 14 sind sie bezeichnet. Einstrahlung von Mikrowellen ist dabei nicht erforderlich.

Level crossing-Resonanzen treten beim Übergang vom Nullfeld- in den Hochfeldbereich auf, wenn sich die Energieterme von zwei verschiedenen Triplett-Spinzuständen schneiden. Wenn die Be- und Entvölkerungsraten für die beiden sich kreuzenden Terme verschieden sind — das ist im allgemeinen der Fall — dann führt der am Kreuzungspunkt mögliche Besetzungsaustausch zu einer Änderung der Phosphoreszenz-Intensität.

Kreuzrelaxationsprozesse werden bei denjenigen H_0 -Werten beobachtet, bei denen im Energie-

Termschema der Triplett-Zustände zwei mögliche Übergänge Energie-gleich sind. Durch gleichzeitiges gegensinniges Spin-Umkappen in zwei verschiedenen Molekülen sind dann unter Energieerhaltung Übergänge und damit Umbesetzungen innerhalb des Zeeman-Systems möglich. Das führt zu einer Änderung der Phosphoreszenz-Intensität, wenn die kinetischen Konstanten der beteiligten Niveaus verschieden sind²¹.

Abbildung 17 zeigt Beispiele für level crossing und Kreuzrelaxation im Termschema. Die Resonanzstellen und das Vorzeichen der beobachteten Intensitätsänderungen in der Phosphoreszenz können bei Kenntnis der in den Abschnitten VI und VII gewonnenen Daten berechnet werden. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment dient zur zusätzlichen Überprüfung der mit den verschiedenen Methoden gewonnenen Daten.

2. Polarisation der Phosphoreszenz

Das Phosphoreszenzlicht ist bevorzugt parallel zur a -Achse des Kristalls polarisiert, d.h. parallel zur z -Achse der Moleküle oder senkrecht zur Molekülebene. Der Polarisationsgrad wurde nicht quantitativ gemessen.

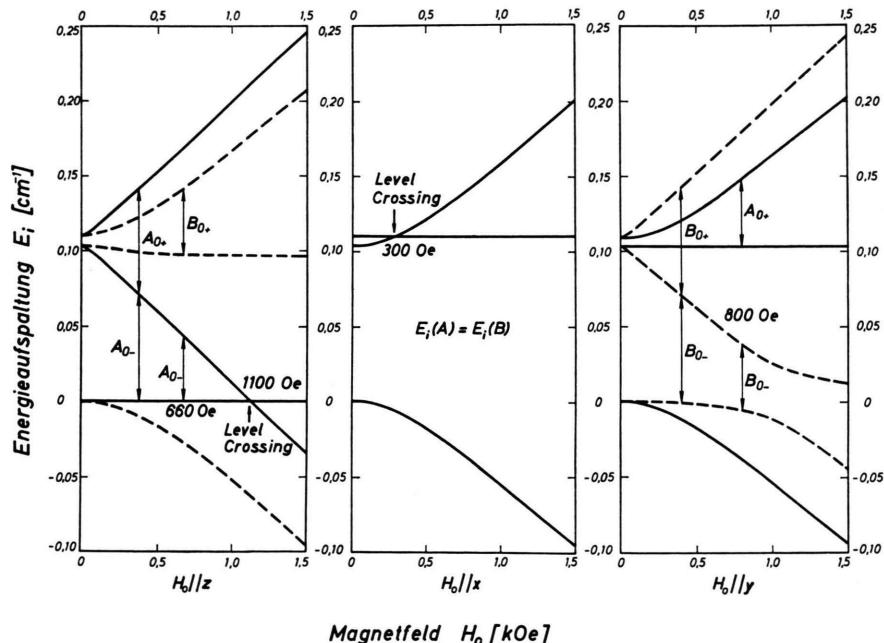


Abb. 17. Berechnete Aufspaltung der Energieniveaus der Spinzustände im magnetischen Niederfeldbereich. Das Magnetfeld ist parallel zu einer Molekülachse der A-Moleküle (ausgezogene Kurven). Bei H_0 parallel x sind alle Moleküle magnetisch äquivalent. g -Faktor und Feinstrukturdaten siehe Abb. 5.

IX. Diskussion

1. Zusammenstellung der Meßergebnisse

Die Messung der kinetischen Konstanten ergab

1. Der Zerfall des Triplett-Zustandes der Fluoren-X-Fallen erfolgt bevorzugt über den Spinzustand τ_y . Die Beiträge der beiden anderen Spinzustände sind fast eine Größenordnung kleiner.
2. Der strahlende Zerfall erfolgt ebenfalls bevorzugt, und zwar zu $95 \pm 5\%$, über den Spinzustand τ_y .
3. Die Bevölkerung erfolgt weniger selektiv. Bevorzugt bevölkert wird das Niveau τ_x (zu 60%).
4. Das Phosphoreszenzlicht ist senkrecht zur Molekülebene polarisiert.
5. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beträgt ($0,4 \pm 0,1$) sec. Sie ist erheblich kürzer als die Lebensdauer der Triplett-Zustände.

Im folgenden sollen einige dieser Ergebnisse diskutiert werden.

2. Der strahlende Zerfall (k^D)

Übergänge zwischen den Singulett- und den Triplett-Zuständen sind Spin-verboten. Spin-Bahn-Kopplung mischt die reinen Triplett-Funktionen ${}^3\psi_j^0$ mit den reinen Singulett-Funktionen ${}^1\psi_i^0$ und bewirkt damit eine teilweise Aufhebung des Übergangs-Verbotes.

Man erhält für die Übergangswahrscheinlichkeit k^D der Phosphoreszenz²³:

$$k^D \sim \left| \sum_i \frac{\langle {}^3\psi_1^0 | \mathcal{H}_{LS} | {}^1\psi_i^0 \rangle}{{}^3E_1 - {}^1E_i} \langle {}^1\psi_0^0 | e \mathbf{r} | {}^1\psi_i^0 \rangle \right|^2 + \sum_j \frac{\langle {}^1\psi_0^0 | \mathcal{H}_{LS} | {}^3\psi_j^0 \rangle}{{}^1E_0 - {}^3E_j} \langle {}^3\psi_1^0 | e \mathbf{r} | {}^3\psi_j^0 \rangle \right|^2, \quad (13)$$

\mathcal{H}_{LS} Operator der Spin-Bahn-Kopplung,
 ${}^1E_i, {}^3E_j$ Energie der Singulett (i)- bzw. Triplett (j)-Elektronenzustände,
 $e \mathbf{r}$ Dipoloperator.

Die Auswertung dieser Gleichung geschieht mit dem Matrixelementensatz der Gruppentheorie²⁴ unter Zerlegung der Funktionen ψ in ihren Ortsanteil φ und ihren Spintanteil τ . Aus dem experimentellen Ergebnis, daß der strahlende Zerfall überwiegend über τ_y erfolgt und die Emission dabei senkrecht zur Molekülebene polarisiert ist, folgt für

die Ortsfunktion des Zustandes T_1 von Fluoren die Symmetrie B_2 . Dies bestätigt, daß durch die Spin-Bahnkopplung $\pi\pi^*$ - und $\sigma\pi^*$ -Zustände^{23,25} gemischt werden.

3. Der strahlungslose Zerfall (k^{ISC})

Messungen der Phosphoreszenz-Quantenausbeute an zahlreichen aromatischen Kohlenwasserstoffen²⁶ ergeben, daß beim Zerfall des metastabilen Triplettzustandes die strahlungslosen Prozesse überwiegen. Es gilt in guter Näherung $k = k^{ISC}$.

Die strahlungslosen Übergänge werden durch eine Modulation der inner- und zwischenmolekularen Coulomb-Wechselwirkung infolge der Molekülschwingungen verursacht. Nach (27) ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit k^{ISC} der Ausdruck

$$k^{ISC} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \rho_E \left[\langle {}^1\psi_0^0 | \mathcal{H}_{LS} | {}^3\psi_1^0 \rangle \right. \\ \left. + \sum_{j \neq 1} \frac{\langle {}^1\psi_0^0 | \mathcal{H}_{LS} | {}^3\psi_j^0 \rangle \langle {}^3\psi_j^0 | \mathcal{T}_K | {}^3\psi_1^0 \rangle}{E_j - E_1} \right. \\ \left. + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle {}^1\psi_0^0 | \mathcal{T}_K | {}^1\psi_i^0 \rangle \langle {}^1\psi_i^0 | \mathcal{H}_{LS} | {}^3\psi_1^0 \rangle}{E_i - E_1} \right]^2 \quad (14)$$

\mathcal{T}_K Operator der kinetischen Energie der Kerne.

ρ_E Zustandsdichte der vibronisch angeregten Endzustände ${}^1\psi_0^0$.

Das erste Glied in Gl. (14) beschreibt die direkte Spin-Bahn-Kopplung. Zwischen zwei $\pi\pi^*$ -Zuständen sind die entsprechenden Matrixelemente sehr klein. Dieser Mechanismus kann vernachlässigt werden. Die beiden Summen-Glieder beschreiben die vibronische Spin-Bahn-Kopplung, d.h. die durch Molekülschwingungen vermittelte Beimischung anderer Molekülfunktionen. Je nach der Symmetrie der induzierenden Schwingung erhält man unter Benutzung des Matrixelementen-Satzes die Auswahlregeln in Tab. 3.

Tab. 3. Die Auswahlregeln für die vibronische Spin-Bahn-(vLS)-Kopplung.

vLS-Kopplung	k_x^{ISC}	k_y^{ISC}	k_z^{ISC}	induzierende Schwingung
$\pi\pi^* - \pi\pi^*$	0	0	± 0	A ₁ in-plane
$\pi\pi^* - \{\sigma\sigma^*\}$	± 0	0	0	A ₂ out-of-plane
$\{\pi\sigma^*\}$	0	± 0	0	B ₁ out-of-plane

Der Vergleich mit den experimentellen Daten ergibt:

- Die vibronische Spin-Bahn-Kopplung koppelt nur $\sigma\pi^*$, $\pi\sigma^*$ oder $n\pi^*$ -Zustände mit $\pi\pi^*$ -Zuständen,
- die den Übergang induzierende Molekülschwingung hat die Symmetrie B_1 .

4. Die Bevölkerung (s)

Die in Gl. (14) angegebene Formel für den strahlungslosen Zerfall des Triplett-Zustandes T_1 gilt mit den entsprechenden Funktionen auch für die strahlungslosen Übergänge vom tiefsten Singulett-Anregungszustand S_1 in das Triplett-System. Diese Übergänge sorgen bei optischer Anregung in das Singulett-System für die Bevölkerung des Triplett-Zustandes T_1 . Zu beachten ist allerdings, daß im Energiebereich zwischen S_1 und T_1 noch weitere Triplett-Zustände (T_2 , T_3 , ...) liegen können. Der

S-T-Übergang kann dann unter Umständen auch in höhere T-Zustände erfolgen, die zu S_1 energetisch günstiger liegen. Zu beachten ist ferner, daß auf dem Wege zwischen dem tiefsten S_1 -Zustand (in unserem Falle Dibenzothiophen, Abb. 1) und dem untersuchten T_1 -Zustand (Fluoren) Energie zwischen Molekülen übertragen wird. In unserem System erfolgt die S-T-Interkombination vermutlich im Dibenzothiophen-Molekül. Nach²⁸ bleibt die dabei durch Symmetrie-Auswahlregeln des Dibenzothiophen-Moleküls bestimmte Spin-Orientierung bei der Übertragung auf das Fluoren mit großer Wahrscheinlichkeit erhalten.

Eine quantitative Analyse der hier beobachteten Bevölkerungs-Konstanten s ist aus diesen Gründen schwierig. Sie wurde noch nicht durchgeführt.

Herrn Dr. M. SCHWOERER danken wir für wertvolle Anregung und Diskussionen. Die Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Sonderforschungsbereich 67 unterstützt.

- ¹ T. AZUMI, C. M. O'DONNELL u. P. S. McGLYNN, J. Chem. Phys. **45**, 2735 [1966].
- ² M. S. DE GROOT, I. A. HESSELMANN u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **12**, 259 [1967].
- ³ M. S. DE GROOT, I. A. HESSELMANN u. J. H. VAN DER WAALS, The Triplet State, Proc. of an intern. Symposium, Beirut 1967, A. Zahlan, Cambridge University Press 101 [1967].
- ⁴ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Magnetic Resonance and Relaxation, Proc. of the XIVth Colloque AMPERE 1966, R. Blinc, North-Holland Publishing Co. Amsterdam 87 [1967].
- ⁵ M. SHARNOFF, J. Chem. Phys. **46**, 3268 [1967].
- ⁶ A. L. KWIRAM, Chem. Phys. Letters **1**, 272 [1967].
- ⁷ M. SCHWOERER u. H. SIXL, Chem. Phys. Letters **2**, 14 [1968].
- ⁸ M. SCHWOERER u. H. SIXL, Z. Naturforsch. **24a**, 952 [1969].
- ⁹ H. SIXL u. M. SCHWOERER, Z. Naturforsch. **25a**, 1383 [1970].
- ¹⁰ H. SIXL u. M. SCHWOERER, Chem. Phys. Letters **6**, 21 [1970].
- ¹¹ R. H. CLARKE, Chem. Phys. Letters **6**, 413 [1970].
- ¹² M. A. EL-SAYED, J. Chem. Phys. **54**, 680 [1971].
- ¹³ D. A. ANTHEUNIS, J. SCHMIDT u. J. H. VAN DER WAALS, Chem. Phys. Letters **6**, 255 [1970].
- ¹⁴ H. C. WOLF u. K. W. BENZ, Proc. of the Organic Solid State Chemistry Conference, Rehovot 1970.
- ¹⁵ A. BREE u. R. ZWARICH, J. Chem. Phys. **51**, 903 [1969].
- ¹⁶ Die Kristalle wurden uns freundlicherweise vom Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Molekulare Physik, Heidelberg, überlassen.
- ¹⁷ D. M. BURNS u. J. IBALL, Proc. Roy. Soc. London A **142**, 674 [1933].
- ¹⁸ M. SCHWOERER u. H. C. WOLF, Mol. Cryst. **3**, 177 [1967].
- ¹⁹ D. KILPPER u. M. SCHWOERER, Z. Naturforsch. **26a**, 1425 [1971].
- ²⁰ M. GOUTERMANN u. W. MOFFIT, J. Chem. Physics **30**, 1107 [1959].
- ²¹ H. SIXL, Dissertation, Stuttgart 1971.
- ²² D. HAARER, H. C. WOLF, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. **10**, 359 [1970].
- ²³ W. S. VEEMAN u. J. H. VAN DER WAALS, Mol. Phys. **18**, 63 [1970].
- ²⁴ V. HEINE, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 102 [1960].
- ²⁵ B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **51**, 2396 [1969].
- ²⁶ J. LANGELAAR, R. P. H. RETTSCHNIK u. G. J. HOLJINK, J. Chem. Phys. **54**, 1 [1971].
- ²⁷ B. R. HENRY u. W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. **54**, 1072 [1971].
- ²⁸ J. GROMER, H. SIXL u. H. C. WOLF, erscheint in Chem. Phys. Letters **12**, 574 [1972].