

Optische Kernspin Polarisation (ONP) in Anthracen dotiert mit Phenazin im Temperaturbereich 1,4...300 K

G. Dittrich *, D. Stehlik ** und K. H. Hausser

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

(Z. Naturforsch. 32a, 652–658 [1977]; eingegangen am 29. März 1977)

*Optical Nuclear Polarisation (ONP) in Anthracene doped with Phenazine
in the Temperature Range 1.4...300 K*

ONP of proton spins in anthracene doped with 1000 ppm phenazine has been measured as a function of the external magnetic field H_p and its orientation with respect to the crystalline axes for the temperatures: 300, 78, 4.2 and 1.4 K. At 300 K characteristic features in magnetic fields up to 150 G are similar to results observed in doped fluorene crystals. They are interpreted as due to ONP as a consequence of level anti-crossing (LAC) in the triplet state of guest-host complexes. The zero-field splitting tensor is: $D^* = \pm 0.0101(2) \text{ cm}^{-1}$, $|E^*| \lesssim |\pm 0.00081| \text{ cm}^{-1}$ with the principal axes $z^* \parallel b$, y^* and x^* in the ac -plane with $\angle(y^*, a) = 30 \pm 1^\circ$. No complex formation is observed at or below 78 K.

The most prominent feature at all temperatures is the field dependence of ONP when the magnetic field is oriented along the projection of the long molecular in-plane axes of the anthracene molecules. The excitable triplet states in the doped anthracene crystal are discussed in terms of their qualification as ONP-active states.

1. Einleitung

Optische Kernspin Polarisation (ONP) wurde zuerst entdeckt an den Protonen in einem Anthracen-Einkristall¹. In einer Reihe von reinen und dotierten aromatischen Kristallen wurde bei Lichteinstrahlung in die Absorptionsbande eine starke Polarisation der Protonen beobachtet, die in hohen Magnetfeldern von einigen Kilogauss etwa einen Faktor 100 betrug und in niederen Feldern von 100 Gauss bis zu mehr als einem Faktor 10^4 relativ zu der Kernpolarisation im Boltzmann-Gleichgewicht².

Die ONP steht in enger Beziehung zur optischen Elektronen Polarisation (OEP) der beiden ungepaarten Elektronen des angeregten Triplett-Zustands³. Die OEP ist ein sehr allgemeines Phänomen; sie ist die Folge von Auswahlregeln für das 'intersystem crossing', das auf der Mischung von Singlett- und Triplett-Zuständen durch die Spin-Bahn-Kopplung beruht. Diese Auswahlregeln können in Kombination mit der Hyperfeinwechselwirkung auch eine selektive Bevölkerung und Entvölkerung der Elektronen Kern Unterniveaus bewirken⁴. Die Übersichtsartikel von Hausser und Wolf³ und von Stehlik⁵ berücksichtigen die Literatur bis Mitte 1975.

* Present address: G. Dittrich, Centre de Recherches de Pont-à-Mousson, B.P. 28, F-54700 Pont-à-Mousson.

** To whom all correspondence should be addressed: D. Stehlik, FU Berlin, Fachbereich Physik (FB 20, WE 1 B), Königin-Luise-Strasse 34 A, D-1000 Berlin 33.

Alle bisherigen Untersuchungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Wir haben in der vorliegenden Arbeit das System Anthracen, dotiert mit 1000 ppm Phenazin, im Temperaturbereich von 1,4 bis 300 K untersucht. Dieses System wurde ausgewählt, weil aus früheren Messungen^{2, 6} bekannt war, daß bei Zimmertemperatur in einem Magnetfeld von 80 G hohe ONP-Werte auftreten und weil es im Unterschied zu anderen Systemen, die ebenfalls hohe Polarisation bei Zimmertemperatur ergeben, insbesondere dotierte Fluorenkristalle^{2, 6-8} im gesamten Temperaturbereich keine irreversiblen Veränderungen durchmacht und daher für Messungen der Temperaturabhängigkeit geeignet ist.

2. Experimentelles

Meßproben und Orientierung

Das Koordinatensystem x , y , z ist im folgenden so in das Molekülgerüst der Anthracen- bzw. Phenazin-Moleküle gelegt, daß die x -Achse parallel zur langen und die y -Achse parallel zur kurzen Molekülachse liegt, so daß die z -Achse senkrecht auf der Molekülebene steht. Anthracen kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P 2_1/a$, zwei Moleküle pro Einheitszelle: die Abmessungen derselben betragen bei 300 K: $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 6,04 \text{ \AA}$, $c = 11,18 \text{ \AA}$, $\beta = \angle(ac) = 124^\circ 42'$. Ebenso sind die Winkel der beiden inäquivalenten Molekülachsensysteme relativ zu den Kristallachsen bekannt⁹. Die langen Achsen der Molekülebenen der beiden Moleküle pro Einheitszelle liegen nahezu parallel der kristallinen c -



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.

Achse [$\angle(x_{A,B'}c) = 12^\circ$]. Die gemeinsame Projektion \bar{x} der molekularen x -Achsen in die ac -Ebene schließt mit der a -Achse einen Winkel $\varphi_{ac}(\bar{x}) = 119,9^\circ$ ein.

Einkristalle aus reinstem Anthracen dotiert mit 1000 ppm Phenazin wurden aus der Schmelze¹⁰ gezogen und mittels einer Kristallfadensäge zu Würfeln von etwa 3–4 mm Kantenlänge geschnitten, deren Flächen parallel zu den ab -, ac - und bc -Ebenen des Kristalls verliefen. Wegen der scharfen Orientierungsabhängigkeit ist eine genaue und reproduzierbare Orientierung der Kristalle erforderlich. Die Justierung erfolgte zunächst an einem optischen Zweikreisgoniometer, mit dem die Lage der Spalteinheit (ab -Ebene) bestimmt wurde. Die genaue Orientierung wurde mit einem Röntgen-Spektrometer vorgenommen. Da der Goniometerkopf für alle drei Geräte (optisches Zweikreisgoniometer, Röntgen-Spektrometer und Kristallsäge) verwendbar war, konnte mit einem Sägeschnitt jede gewünschte Ebene auf $\pm 0,2$ Grad geschnitten werden. Die auf diese Weise hergestellten Kristallwürfel wurden dann so auf dem Probenkopf befestigt, daß jeder gewünschte Winkel zwischen den Kristallachsen und dem äußeren Magnetfeld eingestellt werden konnte. Es zeigte sich, daß der die Genauigkeit begrenzende Faktor in den Kristallen selbst lag. Diese bestanden in der Regel aus mehreren mikrokristallinen Bereichen, deren Hauptachsen gegeneinander um bis zu ± 2 Grad geneigt waren, so daß die Genauigkeit der Orientierung durch den Fehler bei der Angabe der Richtung der Kristallachsen bestimmt wurde.

Wesentlich war eine genaue Festlegung der Orientierung in der ac -Ebene. Zur Kontrolle konnte die Messung der Kernpolarisation selbst dienen, da bei Magnetfeldern um $H_p = 800$ G ein besonders scharfes Minimum der Polarisation in Abhängigkeit der Feldorientierung im Bereich $H_p \parallel c$ sowohl in der ac -Ebene als auch senkrecht dazu auftrat.

Meßmethodik

Die Durchführung der Messungen bei Zimmertemperatur ist in früheren Arbeiten eingehend beschrieben². Zur Anregung der Triplett-Zustände diente die ausgefilterte Hg-Linie bei 435 nm einer 200 W Quecksilber-Hochdrucklampe. Da die NMR-Relaxationszeiten ohne Licht sehr lang sind, konnte die „Zwei-Felder-Methode“ problemlos angewandt werden, bei der unabhängig vom Polarisationsfeld H_p die Kernresonanzabsorption der Protonen immer bei einer Festfrequenz von 40 MHz entsprechend einem Meßfeld H_{obs} von 9,4 kG gemessen wird.

Zur Einstellung der gewünschten Temperatur wurde die Probe in einem Thermostaten nach Dr.

Klipping gebracht, der ein automatisches Nachfüllen des Heliums auch bei Messungen unterhalb von 4,2 K bzw. unterhalb des Lambda-Punktes erlaubt. Die Messungen wurden bei folgenden vier Temperaturen durchgeführt: 300 K, 78 K, 4,2 K und 1,4 K.

Die früher beschriebene Messung der Kernresonanzabsorption nach der Methode des adiabatischen schnellen Durchgangs stieß auf Schwierigkeiten, da es auf Grund der Struktur des Kryostaten nicht gelang, eine bei allen Temperaturen stabile Nulllinie zu erhalten. Deshalb wurden die Messungen nach der Impulsmethode durchgeführt unter Verwendung eines NMR-Impulsspektrometers (BRUKER SXP 40) und eines Transient Recorders (DATALAB DL 905). Der freie Induktionsabfall wurde mit einem X, Y-Schreiber aufgezeichnet und ausgewertet. Die Anfangsamplitude ist der Besetzungsdifferenz zwischen den beiden Kern-Zeeman-Niveaus und somit der Kernpolarisation proportional. Der Proportionalitätsfaktor wird durch Eichung bezüglich des Boltzmann-Gleichgewichts aller Protonen des Kristalles ermittelt.

Die sinnvollste Meßgröße eines ONP-Experiments ist die Polarisationsrate $\dot{p}(0)$ ^{2, 3, 5}, extrapoliert auf den Beginn der Lichtbestrahlung, zu dem die Anfangspolarisation Null eingestellt ist. Innerhalb der Meßgenauigkeit baut sich die ONP exponentiell mit der Zeitkonstante T_{1L} auf. Daher ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$p_L = \dot{p}(0) T_{1L}$$

zwischen der maximal erreichbaren ONP p_L und der Polarisationsrate $\dot{p}(0)$. Letztere ist unabhängig von den Kernrelaxationsprozessen im Grundzustand und allein durch die Eigenschaften des optischen Pumpzyklus bestimmt, allerdings ist $\dot{p}(0)$ proportional zur absorbierten Lichtintensität, welche stark mit der Temperatur aufgrund der unterschiedlichen Einstrahlbedingungen variiert. Um die Meßresultate besser vergleichen zu können, wurde folgendes Verfahren benutzt.

Es zeigt sich, daß bei den verfügbaren Lichtintensitäten die ONP bei langen Bestrahlungszeiten gesättigt werden kann, d. h. weitgehend unabhängig von der Lichtleistung ist. Bestimmt man bei festgehaltenen äußeren Parametern für jede Temperatur $T_{1L}^f(T)$, so gibt die Meßgröße

$$p_\infty = \dot{p}(0) T_{1L}^f$$

in Abhängigkeit von den äußeren Parametern das Verhalten von $\dot{p}(0)$ wieder und erlaubt einen realistischeren Amplitudenvergleich bei verschiedenen Temperaturen, da sie weitgehend unabhängig von der Lichtleistung ist. Daher werden die ONP-Resultate in dieser Arbeit einheitlich als p_∞ angegeben.

3. Ergebnisse

Da die *ab*-Ebene Spaltebene ist, kann die Variation der Magnetfeldorientierung in dieser kristallinen Ebene am einfachsten untersucht werden. Abbildung 1 zeigt bei Zimmertemperatur die Protonen-ONP in Abhängigkeit von der Feldorientierung in der *ab*-Ebene bei drei Polarisationsfeldern, deren Wahl später zu erläutern ist. Bei $H_p \parallel b$ findet man für $H_p \lesssim 100$ G ein ausgeprägtes Maximum, ebenso für $H_p \gtrsim 150$ G, entsprechend früheren Messungen^{2, 6}. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit im schmalen Feldbereich dazwischen erstmals eine auffällige Änderung der ONP beobachtet, wobei für $H_p = 117,5$ G ein deutliches ONP-Minimum auftritt.

Trägt man für $H_p \parallel b$ die ONP in Abhängigkeit von der Polarisationsfeldstärke H_p auf, so erhält man den unteren Teil von Abbildung 2. Man beobachtet einen charakteristischen dispersionsförmigen Verlauf. Die für die Orientierungsabhängigkeit in Abb. 1 gewählten Felder entsprechen den Extremwerten bzw. dem Wendepunkt der Feldabhängigkeit in Abbildung 2. Dieses ONP-Verhalten zeigt eine weitgehende Analogie zu Ergebnissen in dotierten Fluoreenkristallen⁸. Sie konnten dort als ONP durch „Level-Anti-Crossing“ (LAC)^{5, 11} im angeregten Triplettzustand von Gast-Wirt-Komplexen erklärt werden. Wendet man diese Interpretation auf das vorliegende System an, so sollte ein zweiter LAC-Fall für eine Feldorientierung senkrecht zur *b*-Achse, d. h. in der *ac*-Ebene zu beobachten sein. Tatsächlich zeigt sich bei der Feldorientierung $\varphi_{ac} = 30^\circ$ zur kristallinen *a*-Achse eine markante Feldabhän-

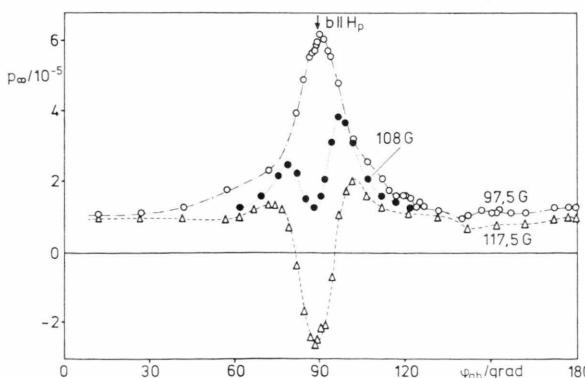


Abb. 1. ONP der Protonen in Anthracen dotiert mit 1000 ppm Phenazin in Abhängigkeit von der Orientierung φ_{ab} des Magnetfeldes in der *ab*-Ebene, bei drei ausgewählten Feldstärken $H_p = 97,5, 108$ und $117,5$ Gauß. Das Polarisationsmaß p_∞ ist im Text definiert. $T \sim 300$ K.

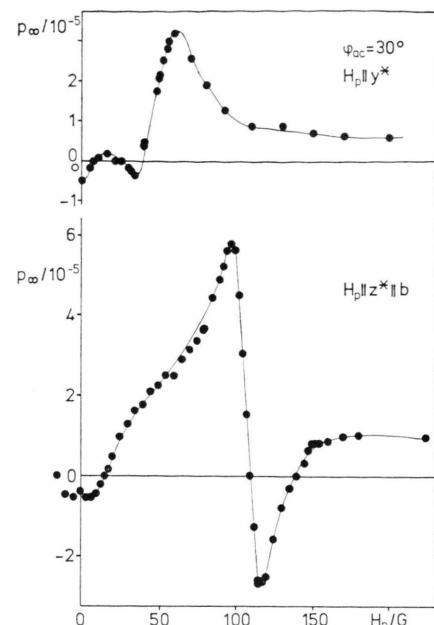


Abb. 2. ONP in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke H_p im Kristallsystem von Abbildung 1. $T \sim 300$ K. Oben: Magnetfeld H_p in der *ac*-Ebene mit einem Winkel von $\varphi_{ac} = 30^\circ$ zu *a*-Achse. Unten: Magnetfeld H_p entlang der kristallinen *b*-Achse.

gigkeit, die im oberen Teil von Abb. 2 wiedergegeben ist. Die Analogie zu den Resultaten in dotierten Fluoreenkristallen⁸ ist offensichtlich.

Zu bemerken bleibt, daß das in Abb. 1 und 2 gezeigte ONP-Verhalten sehr von der Kristallbeschaffenheit abhängt. Nur gute Kristalle zeigten die Effekte deutlich; bei gealterten Kristallen oder geringeren Kristallqualitäten wurde zwar noch qualitativ das gleiche Verhalten beobachtet, jedoch bei zunehmend kleinerer Effektamplitude. So erklärt sich auch, daß bei früheren Messungen entsprechende Ergebnisse unentdeckt blieben.

Die bisher beschriebenen Resultate können nur bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Bei 78 K gibt es kein Anzeichen mehr für die dispersionsartige Feldabhängigkeit im unteren Teil von Abbildung 2. Statt dessen wird lediglich ein breites ONP-Maximum zwischen 80 und 130 G beobachtet. Entsprechend ändert sich die Feldabhängigkeit bei der Orientierung $\varphi_{ac} = 30^\circ$, die in Abb. 3 für die tiefen Temperaturen wiedergegeben ist. Bei 78 K steigt die Polarisation von einem negativen Nullwert steil bis zu einem Maximum bei 40 G an, um dann langsam zu höheren Feldern hin abzunehmen. Auffällige Feldabhängigkeiten ergeben sich jedoch

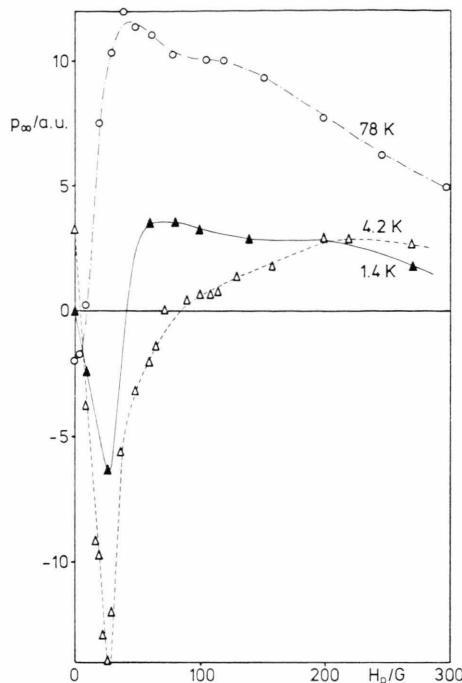


Abb. 3. Feldabhängigkeit der ONP in beliebigen Einheiten bei den Temperaturen 78 K, 4,2 K und 1,4 K. Magnetfeldorientierung wie bei Abb. 2 oben, $\varphi_{ac} = 30^\circ$.

wieder für die tiefsten Temperaturen. Bei 4,2 K tritt ein scharfes ONP-Minimum bei $H_p = 26$ G auf. Oberhalb des Nulldurchgangs der Polarisation bei $H_p \sim 80$ G bleibt eine schwache, positive ONP bis zu Feldern von 450 G erhalten. Während bei 300 K und 78 K negative „Nullfeldpolarisationen“ beobachtet wurden, findet man bei 4,2 K einen beträchtlichen positiven Wert.

Eine ähnliche Feldabhängigkeit ergibt sich bei 1,4 K, allerdings ist im Rahmen der Meßgenauigkeit keine „Nullfeldpolarisation“ zu beobachten. Außerdem erreicht die ONP nach Durchlaufen des Minimums bereits bei $H_p = 40$ G den Nulldurchgang.

In Abb. 4 ist die Orientierungsabhängigkeit der ONP in der ac -Ebene bei 4,2 K aufgetragen. Während die Feldabhängigkeit in Abb. 3 ein scharfes Minimum zeigte, erstreckt sich die negative Polarisation bei $H_p = 26$ G über einen breiten Winkelbereich in der ac -Ebene und geht nur im Bereich um $\varphi_{ac} = 120^\circ$ in ein schmaleres ONP-Maximum mit schwach positiven Maximalwerten über. Bei höheren Polarisationsfeldern H_p zeichnet sich jedoch die Orientierung $\varphi_{ac} = 120^\circ$ durch ein sehr

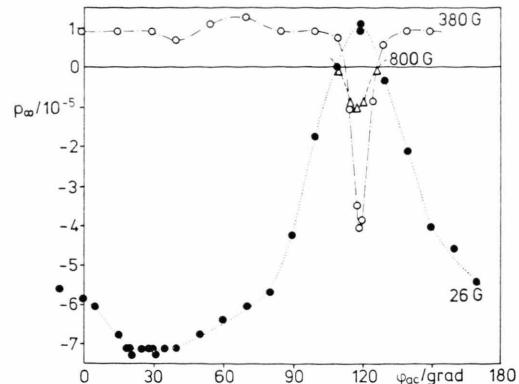


Abb. 4. ONP bei 4,2 K in Abhängigkeit von der Magnetfeldorientierung in der ac -Ebene für drei Feldstärken $H_p = 26$; 380 und 800 Gauß.

scharfes ONP-Minimum mit Halbwertsbreiten bis herunter zu 7° aus.

Im folgenden soll das auffällige ONP-Verhalten entlang dieser dritten ausgezeichneten Richtung $\varphi_{ac} = 120^\circ$ in der Nähe der c -Achse ($\varphi_{ac} = \beta = 124,7^\circ$) untersucht werden. Abbildung 5 zeigt die ONP in Abhängigkeit von der Polarisationsfeldstärke H_p bei dieser Orientierung für die vier untersuchten Temperaturwerte. Die gemessenen Polarisationen sind in willkürlichen Einheiten aufgetragen, um den generellen Kurvenverlauf besser vergleichbar zu machen. Wie in Abschnitt 2 erläutert, lassen sich die absoluten Polarisationswerte schlecht vergleichen, da es nicht möglich war, identische Proben bei allen Temperaturen zu vermessen, mehr noch weil unterschiedliche Lichtabsorptionsverhältnisse vorlagen.

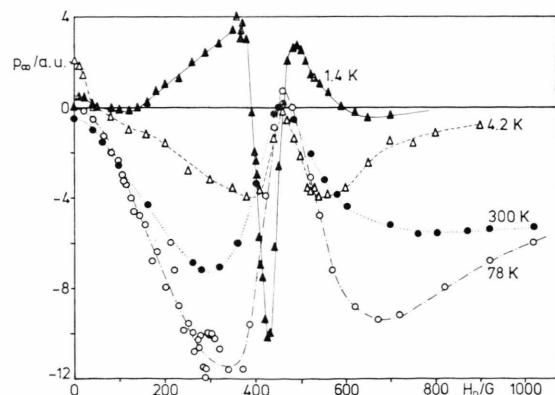


Abb. 5. ONP in beliebigen Einheiten als Funktion der Magnetfeldstärke H_p in der ac -Ebene bei einem Winkel $\varphi_{ac} = 120^\circ$ zur a -Achse. Ein Vergleich der Absolutwerte bei den 4 Meßtemperaturen 300 K, 78 K, 4,2 K und 1,4 K ist nur bedingt möglich, s. Text und Tabelle 1.

Durch Verwendung der Größe p_∞ lässt sich der zweite Mangel weitgehend kompensieren, wobei sich für die negativen ONP-Minima im Bereich $200 < H_p < 400$ G folgende Werte ergeben:

Tab. 1. Vergleich der absoluten ONP-Extrema * in Abbildung 5.

Temperatur [K]	300	78	4.2	1.4
System I	300	78	4.2	1.4
System II $p_\infty [10^{-5}]$	{ -1,0		-4,0 *	-12,0 *
System III	{ -3,0 *		-16,0 *	

Abgesehen von dem Ergebnis bei der tiefsten Temperatur 1,4 K zeigt die charakteristische Feldabhängigkeit in Abb. 5 sehr ähnliches Verhalten zwischen 4,2 und 300 K, im Gegensatz zu den Feldabhängigkeiten von Abb. 2, die bei 78 K und darunter nicht mehr beobachtet wurden. Die Kurven in Abb. 5 lassen sich beschreiben als Überlagerung einer breiten negativen ONP, deren Breite mit zunehmender Temperatur anwächst, und einer schmalen positiven ONP, die die negative ONP in etwa kompensiert und deren Maximum bei $H_p = 460$ G den genauesten Fixpunkt der gesamten Feldabhängigkeit darstellt.

Qualitativ ähnlich, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen erscheint der ONP-Verlauf bei 1,4 K. Ein breites, jetzt positives ONP-Maximum ist überlagert von einem scharfen, jetzt negativen ONP-Minimum, dessen Extremwert allerdings zu niederm Feld verschoben ist und bei $H_p = 423$ G beobachtet wird. Angedeutet erscheint auch eine breite negative ONP, die möglicherweise einen Rest der bei höheren Temperaturen gefundenen Feldabhängigkeit darstellt.

Die Form der Feldabhängigkeitskurven in Abb. 5, insbesondere bei hohen Feldern, wird stark beeinflusst durch das ONP-Verhalten in Abhängigkeit von der Feldorientierung, die in Abb. 6 a bei verschiedenen Feldstärken im Bereich der Orientierung $\varphi_{ac} = 120^\circ$ bei Zimmertemperatur vermessen wurde. Im Feldbereich oberhalb einiger 100 G bis zur Größenordnung 10 kG zeigt die Orientierungsabhängigkeit in der ac-Ebene ein scharfes Minimum mit Halbwertsbreiten um 8° . Allerdings verändert sich die Feldorientierung am ONP-Minimum mit zunehmendem Feld zu kleineren Winkeln φ_{ac} , weg von der kristallinen c-Achse bei $\varphi_{ac} = 124,7^\circ$. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 6 b für mehrere Kristallproben aufgetragen, zusammen mit den Meßwerten, die

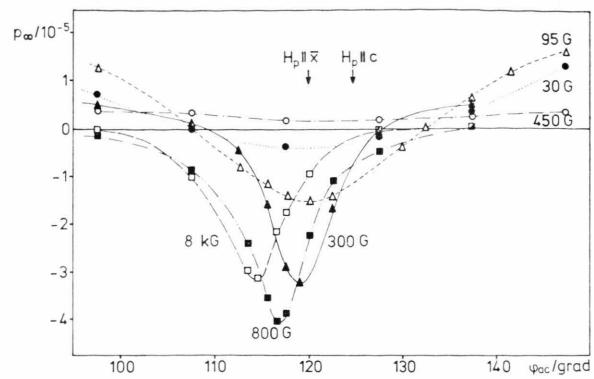


Abb. 6 a.

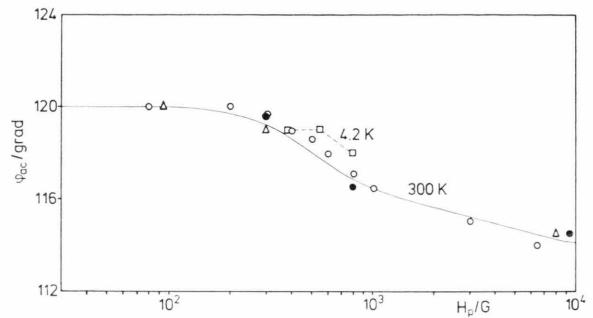


Abb. 6 b.

Abb. 6. a) ONP als Funktion der Magnetfeldorientierung in der ac-Ebene im Bereich der in Abb. 5 benutzten Orientierung $\varphi_{ac} = 120^\circ$. $T \sim 300$ K. Zum Vergleich ist die Orientierung der c-Achse ($\varphi_{ac} = 124,7^\circ$) und der Projektion \bar{x} ($\varphi_{ac} = 120^\circ$) der langen Achsen der Anthracenmoleküle in der ac-Ebene angegeben.

b) Orientierung des Magnetfeldes H_p beim ONP-Minimum in Abb. 6 a, aufgetragen als Funktion der Magnetfeldstärke. Die unterschiedlichen Zeichen kennzeichnen unterschiedliche Kristallproben. Die Meßpunkte (\circ) verdanken wir Dipl. Phys. P. Rösch, der die in Abb. 6 wiedergegebenen Effekte erstmals beobachtete.

aus der Meßreihe von Abb. 4 bei 4,2 K zur Verfügung stehen. Bei Feldern $H_p \lesssim 200$ G bleibt das ONP-Minimum im Rahmen der Meßgenauigkeit bei der Feldorientierung $\varphi_{ac} = 120^\circ$, die die gemeinsame Projektion \bar{x} der langen Achsen der beiden inäquivalenten Molekülebenen pro Einheitszelle darstellt. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß bei Zimmertemperatur das ONP-Minimum bei einer Variation der Feldorientierung senkrecht zur ac-Ebene mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ in der ac-Ebene liegt und keine Nebenextrema, etwa bei den Feldorientierungen entlang der langen Molekülachsen $x_{A,B}$, beobachtet werden konnten.

4. Diskussion

Die Ergebnisse der Abb. 1 und 2 sind früheren Messungen an Fluoren dotiert mit Anthracen, Acrin oder Phenazin⁸ sehr ähnlich und können auch analog interpretiert werden. Entsprechend dem Mechanismus der ONP durch selektive Besetzung der Elektron-Kern-Unterniveaus^{4, 5, 11} sind besonders hohe Polarisationen im Bereich des ‚level-crossing‘ zu erwarten, bei denen sich jeweils zwei der drei elektronischen Nullfeldniveaus der Triplettzustände kreuzen, wobei wegen der Hyperfeinwechselwirkung ein Abstoßen der Nullfeldniveaus auftritt, das ‚Level-Anti-Crossing‘ (LAC). Der beobachtete Verlauf der ONP als Funktion von H_p konnte durch Computer-Rechnungen¹¹ simuliert werden, allerdings auf der Basis sehr viel kleinerer Nullfeldaufspaltungsparameter D und E als diejenigen des Fluorens und der dotierten Moleküle. ESR-Messungen¹² zeigten, daß Triplettzustände mit solch kleinen D und E Parametern nachweisbar sind. Sie wurden als Exciplexe zwischen Gast- und Wirtsmolekülen interpretiert^{12, 5, 8}. Für ihre Entstehung ist eine thermische Anregungsenergie notwendig, was daraus hervorgeht, daß unterhalb 180 K die darauf beruhenden Effekte nicht mehr zu beobachten waren. Die Übereinstimmung zwischen den aus ONP- und ESR-Messungen ermittelten Hauptachsen und -werten des Nullfeldaufspaltungstensors ist so frappierend, daß man es bei beiden Meßmethoden sicher mit demselben Phänomen zu tun hat.

Die Feldabhängigkeiten der Abb. 2 lassen sich auf diese Weise interpretieren. Sie zeigen dieselbe charakteristische Form wie die entsprechenden in dotiertem Fluoren. Weiterhin spricht für diese Erklärung, daß für die Bildung eines Anthracen-Phenazin-Exciplexes offenbar auch eine thermische Anregungsenergie vergleichbarer Größe erforderlich ist, da die gemessenen Feldabhängigkeiten bei 78 K nicht mehr vorhanden sind.

Die Auswertung des Feinstrukturtensors kann nach demselben Schema wie bei den in Fluoren beobachteten Komplexen^{5, 8} erfolgen. Das Hauptachsensystem sei wieder als x^* , y^* , z^* bezeichnet. Die z^* -Achse sei durch das höchste LC-Feld charakterisiert und liegt demnach parallel der b -Achse, $z^* \parallel b$. Aus Abb. 2 folgt für die Wendepunktstelle der dispersionsförmigen Feldabhängigkeit $H_{LC}^{*} = 108 \pm 2$ G.

In Analogie zu den Fluorenkristallen sei die Hauptachse x^* durch die Richtung entlang der lan-

gen molekularen Achsen der Anthracen-Wirts-Moleküle festgelegt und schließt demnach mit der a -Achse den Winkel $\varphi_{ac} = 120^\circ$ in der ac -Ebene ein. Der zweite LC-Fall wird bei der Hauptachse y^* ($\varphi_{ac} = 30^\circ$) beobachtet. Als obere Grenze für $H_{LC}^{y^*}$ kann die Feldstelle maximaler Steigung genommen werden^{5, 8}. Aus Abb. 2 ergibt sich $H_{LC}^{y^*} \leq 45 \pm 3$ G. Damit ergeben sich folgende Nullfeldaufspaltungsparameter:

$$|D^*| = 0,0101(2) \text{ cm}^{-1}, |E^*| \leq 0,00081(2) \text{ cm}^{-1}.$$

Mit der getroffenen Zuordnung der Hauptachsen zu den Kristallachsen ergibt sich das gleiche relative Vorzeichen der Nullfeldaufspaltungsparameter. Bemerkenswert erscheint, daß sich die Richtungen der Hauptachsen x^* , y^* , z^* durch Mittelwertbildung der Hauptachsen der beiden inäquivalenten Molekülpositionen im Anthracenkristall ergeben.

Die Nullfeldaufspaltungsparameter sind sehr klein und vergleichbar zu denen im Fluorenkristall⁸. Während die Klärung der Natur der Komplexbildung weiterer Untersuchungen bedarf, erscheint es bei dem vorliegenden experimentellen Material gesichert, daß die in dotierten Fluoren- und Anthracenkristallen identifizierten Triplettzustände mit ihrer charakteristischen kleinen Nullfeldaufspaltung auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind.

Da die auf Komplexbildung beruhenden ONP-Effekte bei Temperaturen von 78 K und darunter nicht mehr auftreten, müssen andere Triplettzustände ONP-wirksam sein können. Nach dem allgemeinen ONP-Mechanismus ist effektive Kernpolarisation möglich, wenn die Lebensdauer τ_T der verursachenden Triplettzustände folgende Bedingung erfüllt⁵:

$$1/A \lesssim \tau_T \lesssim \tau_S.$$

Sie besagt, daß τ_T von der Größenordnung oder länger als der Reziprokwert der Hyperfeinwechselwirkungskonstante A in Frequenzeinheiten ist. Nur dann kann eine wirksame Mischung der reinen Elektronen- und Kernspinzustände als Folge der statischen Hyperfeinwechselwirkung erfolgen. Bei typischen Werten für A in aromatischen Molekülen ist $\tau_T \gtrsim 10^{-8} - 10^{-7}$ sec verlangt, was für alle Fallenzustände zutrifft, jedoch weit delokalisierte Zustände ausschließt. Andererseits muß τ_T in geeigneter Relation zur elektronischen Spinrelaxationszeit τ_S stehen. Da bei höheren Temperaturen τ_S im μsec -Bereich liegen kann, steht nur ein schmaler

Spielraum von Triplettlebensdauern zur Verfügung. Damit lassen sich nun für die in phenazindotiertem Anthracen bekannten Triplettzustände Kriterien für ihre ONP-Wirksamkeit aufstellen.

Bei den gewählten Einstrahlbedingungen wird primär der Gast-Singulettzustand von Phenazin homogen im Kristall besetzt. Durch „intersystem-crossing“ wird zunächst der Phenazin-Triplettzustand T_1^{Ph} besetzt, der jedoch energetisch ca. 750 cm^{-1} über dem Triplettzustand des Anthracens liegt¹³. Daher bleibt T_1^{Ph} zu kurz besetzt, um ONP erzeugen zu können. Durch Phenazin werden im Anthracenkristall X-Fallen induziert, deren tiefster Triplettzustand bei 1,6 und 4,2 K bzgl. der magnetischen Wechselwirkungen und der dynamischen Konstanten genau vermessen wurden^{14, 15}. Die elektronische Energie dieses Triplettzustandes T_1^{AX} ist um großenordnungsmäßig 50 cm^{-1} gegenüber dem Triplettexcitonenband des Anthracen-Wirkstoffs abgesenkt. Auch bei höheren Temperaturen ist davon auszugehen, daß die Lebensdauer im Fallenzustand vor einer Entvölkerung ins Excitonenband ausreicht, um die ONP-Bedingung $\tau_T \gtrsim 10^{-8} \text{ sec}$ zu erfüllen. Demgegenüber wandern die Anregungsenergien im Excitonenband zu schnell, um Kernpolarisation zu ermöglichen. Als ONP-wirksam

qualifizieren also vor allem die Triplettzustände der Anthracenfallen, d. h. i. w. der durch Phenazin induzierten X-Fallen.

Damit ist es naheliegend, ONP-Effekte in den LC-Bereichen dieser Triplettzustände zu vermuten. Setzt man die Nullfeldaufspaltungsparameter der X-Fallen¹⁵ ein, so erhält man LC-Felder von $H_{\text{LC}}^x = 380 \text{ G}$ und $H_{\text{LC}}^z = 742 \text{ G}$ bei Feldorientierungen entlang der molekularen x - bzw. z -Achsen. Beobachtet werden konnte aber nur ein Effekt bei der Feldorientierung entlang der Projektion \bar{x} der molekularen x -Achsen in die ac -Ebene und einem zentralen Feld um 450 G. Eine mögliche Interpretation bietet sich mit der Annahme von über mehr als einen Gitterplatz delokalisierten Triplettzuständen an.

Sieht man einmal ab von der Frage des verursachenden Triplettzustandes, so zeigen die Ergebnisse der ONP-Feldabhängigkeit bei $\varphi_{ac} = 120^\circ$ in Abb. 4 das charakteristische Verhalten, das für eine ONP durch LAC, modifiziert durch selektive elektronische Relaxation vorausgesagt wird¹¹. Auf diese Weise könnten die sehr breiten Feldabhängigenzen der Abb. 5 als LAC-Effekte und auch ihre Temperaturabhängigkeit verstanden werden. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig vor einer eingehenden Diskussion.

- ¹ G. Maier, U. Haeberlen, H. C. Wolf u. K. H. Hausser, *Phys. Lett.* **25 A**, 384 [1967].
- ² H. Schuch, D. Stehlik u. K. H. Hausser, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1944 [1971].
- ³ K. H. Hausser u. H. C. Wolf, *Adv. Magn. Res.* **8**, 85 [1976]; Ed.: J. S. Waugh, Academic Press.
- ⁴ J. P. Colpa, K. H. Hausser u. D. Stehlik, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1973 [1971].
- ⁵ D. Stehlik, *Habilitationsschrift*, Univ. Heidelberg, 1975, veröffentlicht in *Excited States* **3** [1977], Ed.: E. C. Lim, Academic Press.
- ⁶ P. Lau, D. Stehlik u. K. H. Hausser, *Proc. XVIIth Ampere Congress*, Nottingham, Vol. 1, 229 [1974], Ed.: P. S. Allen, E. R. Andrew, C. A. Bates.
- ⁷ P. Lau, D. Stehlik u. K. H. Hausser, *J. Magn. Res.* **15**, 270 [1974].
- ⁸ D. Stehlik, P. Rösch, P. Lau, H. Zimmermann u. K. H. Hausser, *Chem. Phys.* **21**, 301 [1977].
- ⁹ R. Mason, *Acta Cryst.* **17**, 547 [1964].
- ¹⁰ Für die Überlassung von reinem Anthracen sind wir Herrn Dr. N. Karl und dem Kristallabor Stuttgart, sowie für die Kristallzucht Herrn H. Zimmermann zu besonderem Dank verpflichtet.
- ¹¹ a) J. P. Colpa u. D. Stehlik, *Chem. Phys.* **21**, 273 [1977].
b) D. Stehlik u. J. P. Colpa, *Chem. Phys.* **21**, 289 [1977].
- ¹² R. Furrer, J. Gromer, A. Kacher, M. Schwoerer u. H. C. Wolf, *Chem. Phys.* **9**, 445 [1975].
- ¹³ R. H. Clarke, *J. Chem. Phys.* **52**, 2328 [1970] und *J. Chem. Phys. Lett.* **6**, 413 [1970].
- ¹⁴ J. Gromer, H. Sixl u. H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 574 [1974].
- ¹⁵ J. Gromer, *Diplomarbeit* [1971], Universität Stuttgart oder die nahezu identische Nullfeldaufspaltung der Anthracen X-Fallen in reinem Anthracen, D. Haarer u. H. C. Wolf, *Phys. Stat. Sol.* **33**, K 117 [1969].