

Elektronen-Spin-Echo Messungen
zur Bestimmung der Dynamik des Triplettzustandes
halogensubstituierter Benzophenone

Diplomarbeit

von

Rainer Saffrich

angefertigt am
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Abteilung Molekulare Physik
bei Prof. Dr. K. H. Hausser

Heidelberg, im Herbst 1985

So wie die Erde ist
Muß die Erde nicht bleiben.
Sie anzutreiben
Forscht, bis ihr wißt!

B. Brecht

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zum optisch angeregten Triplettzustand von Gastmolekülen in einem Molekülmischkristallsystem angestellt. Es handelt sich dabei um Benzophenon (BP) und insbesondere die drei 2-fach halogenierten Derivate 4,4'-Difluor-, 4,4'-Dichlor- und 4,4'-Dibrombenzophenon (DFBP, DCBP und DBBP) in einem 4,4'-Dibromdiphenylether (DDE)-Wirtskristall.

Die systematischen Untersuchungen an diesen vier Substanzen umfaßten die Bestimmung der kinetischen Parameter ihres Triplettzustands (Bevölkerungs (ISC)-Raten, Zerfallsraten und Besetzungsverhältnisse in den drei Triplettunterniveaus), sowie Messungen zur Spin-Spin-Relaxation (Spektrale Diffusion) im angeregten Zustand, mittels zeitaufgelöster Elektronenspin-Resonanz (ESE).

Die Durchführung der Experimente erfolgte mit einem X-Band-Pulsspektrometer bei $T \approx 1.3^{\circ}\text{K}$. Zur Anregung der Substanzen wurde ein kurzer Laserpuls ($\approx 15\text{ns}$ Dauer) mit variabler Wellenlänge eingestrahlt, wodurch zwei Bevölkerungskanäle des Triplettzustands (über den Singulettzustand S_1^G des Gastes oder das Triplettexzitonband T_1^W des Wirts) auswählbar sind. Direkt gemessen wird das Spinecho nach einer 90° - 180° -Pulsfolge in Abhängigkeit der Verzögerung T gegen den Laserpuls.

Bei allen vier Substanzen ergeben die Messungen als hervorstechendes Merkmal eine starke Bevorzugung des $|T_0\rangle$ -Niveaus gegenüber den beiden anderen Niveaus $|T_+$ und $|T_-\rangle$ bezüglich der ermittelten kinetischen Parameter. Die absoluten Zerfallsraten k_0 in diesem Niveau wurden zu 580s^{-1} , 540s^{-1} , 520s^{-1} und 610s^{-1} in der Reihenfolge BP, DFBP, DCBP und DBBP bestimmt. Die Zerfallsraten k_+ (k_-) sind deutlich geringer und zeigen ein ansteigendes Verhalten von 40s^{-1} (41s^{-1}), 42s^{-1} 50s^{-1} (52s^{-1}) bis 196s^{-1} (200s^{-1}) mit steigender Ordnungszahl der substituierten Halogenatome. Dieses letztere Verhalten konnte auf die zunehmende Bedeutung des Schweratomeffekts zurückgeführt werden.

Noch deutlicher trat die Bevorzugung des $|T_0\rangle$ -Niveaus in den relativen Bevölkerungsdaten des Triplettunterniveaus über den ISC-Prozess $S_1^G \rightarrow T_1^G$ zutage. Folgende Anfangsbesetzungen s_0 wurden gemessen:

95%(BP), 96%(DFBP), 97%(DCBP) und 93%(DBBP). Zur Deutung der Unterschiede in den Raten k_o und s_o wird das "orbital rotation" Modell diskutiert. Wird dagegen über T_1^W angeregt, nehmen die gemessenen Anfangsbesetzungen ab und betragen nur noch 50%-85%. Die Selektivität der Bevölkerung ergibt eine hohe elektronische Polarisation des Triplettzustands, die für Kernspinpolarisationsexperimente (ONP) von Bedeutung ist.

Bei den Messungen zur Spin-Spin-Relaxation wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Systemen gefunden. Mit den Messungen ließ sich nur das Gauß-Markov Modell der spektralen Diffusion vereinbaren. Die Fliprate R der Kernspins (hauptsächlich Protonen des Wirtsmoleküls) wurde zu $\approx 45\text{kHz}$ ermittelt und als mittlerer Frequenzsprung ergab sich $\Delta\omega_{\text{dip}} = 600 \pm 200\text{ kHz}$ nach diesem Modell. Die gemessene Phasengedächtniszeit T_M in allen vier Substanzen beträgt $13.5 \pm 1\ \mu\text{s}$.

An deuterierten Proben von DBBP wurden Modulationen der Echoabklingkurve beobachtet. Eine quantitative Auswertung war aus messtechnischen Gründen leider nicht möglich. Ihr Auftreten kann auf Quadrupolwechselwirkung der Triplettelektronen mit den Deuteriumkernen des Wirts zurückgeführt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG	1
1 THEORIE DES TRIPLETTZUSTANDS	3
1.1 Elektronische Zustände in Molekülen	3
1.2 Molekülkristalle und Mischkristallsysteme	5
1.3 Der Zustandshamiltonoperator	6
1.4 Zweielektronensystem	8
1.5 Spin-Bahn-Kopplung	9
1.6 Symmetrie und Auswahlregeln	11
1.7 Der Hamiltonoperator des Triplettzustands	12
1.8 OEP und ONP	17
1.9 Ratengleichungen und Kinetik	19
2 DIE KRISTALLE	24
2.1 Molekül- und Kristallstrukturen	24
2.2 Herstellung und Präparation der Kristalle	26
3 DIE MESSAPPARATUR	27
3.1 Lasersystem für optische Anregung	27
3.2 Phosphoreszenzdetektion	27
3.3 ESE-Spektrometer	29
3.4 Mikroprozessorsystem	30
3.5 Kryostat, Resonator und Magnetfeld	31
4 EXPERIMENTELLE METHODEN	33
4.1 Magnetische Resonanz und Spinechos	33
4.2 Relaxationszeiten	36
4.3 Spinecho-Messungen an Triplettzuständen	37
4.4 Zum Ablauf der Messungen	40

5	ERGEBNISSE	43
5.1	Allgemeines	43
5.2	Bevölkerung und Zerfall der Triplettzustände	43
5.3	Diskussion der Messungen bei Singulett-Singulett(Gast)- Anregung	53
5.4	Diskussion der Messungen bei Singulett-Triplett(Wirt)- Anregung	56
5.5	Bemerkungen zur Spin-Gitter-Relaxation (SLR)	58
5.6	OEP und ONP	59
6	ECHOZERFALL UND ECHOMODULATIONEN	61
6.1	Relaxationstheorie und spektrale Diffusion	61
6.2	Echo-Zerfallsmessungen	62
6.3	Echomodulationen	67
ANHANG 1:	Quantenmechanische Beschreibung von Spinechos	70
ANHANG 2:	Spektrale Diffusion	72
ANHANG 3:	Echomodulationen	74
	LITERATURVERZEICHNIS	

EINLEITUNG

Spektroskopische Methoden gehören zu den wichtigsten Hilfsmitteln bei der Untersuchung von Eigenschaften der Materie. Insbesondere sind sie geeignet zur Messung von Energiezuständen in Atomen, Molekülen und Festkörpern. Die vorliegende Arbeit befaßt sich speziell mit der Methode der gepulsten Elektronenspin-Resonanz und ihre Anwendung auf den niedrigsten optisch angeregten Triplettzustand aromatischer Moleküle. Die Existenz von metastabilen Triplettzuständen in Molekülen wurde von Terenin (1943) /1/ und kurze Zeit später von Lewis und Kasha (1944) /2/ zur Erklärung der langlebigen Phosphoreszenzstrahlung in vielen organischen Molekülen vorgeschlagen und damit gleichzeitig die Phosphoreszenz als spinverbotener elektronischer Dipolübergang in den Grundzustand identifiziert. Die endgültige Bestätigung dieser Vermutung gelang dann 1958 Hutchison und Mangum /3/ durch das erste erfolgreiche magnetische Resonanzexperiment am Triplettzustand des Naphthalin in Durol. In der nachfolgenden Zeit nahmen die Untersuchungen an Triplettzuständen in Molekülen einen raschen Aufschwung, insbesondere mit der erstmaligen Anwendung der ODMR-Technik (optical detection of magnetic resonance) hierauf durch Kwiram und Sharnoff /4,5/, wodurch schließlich auch relativ kurzlebige Triplettzustände gemessen werden konnten.

Zu dieser Kategorie von Molekülen gehört auch Benzophenon (BP) mit einer Lebensdauer von ca. 5ms. Benzophenon ist dem Chemiker als eine der am längsten bekannten photochemisch reaktiven Substanzen geläufig. Durch zahlreiche Experimente am Benzophenon und einer Reihe seiner deuterierten und halogenierten Derivate in verschiedenen Umgebungen, aber vor allem als Gastmolekül eingebaut in einer Dibromdiphenyläther(DDE)-Kristallmatrix konnte eine Reihe wichtiger Informationen wie z.B. über optische (Absorptions- und Phosphoreszenzspektren, Ratenkonstanten und Besetzungen der Triplettunterniveaus) und magnetische Eigenschaften (Feinstruktur- und g-Tensor, Hyperfein- und Quadrupolaufspaltungen) gewonnen werden /6-11/. Eine andere Methode, mit der sich vor allem Phänomene wie Relaxation und Ratenprozesse, die in der Zeitdomäne ablaufen, messen lassen, ist die zeitaufgelöste Elektronenspin-Resonanz (ESR). Sie wurde erstmals von J.Schmidt auf Molekültriplettzustände angewandt /12/. Als weitere nützliche Methode

zur Untersuchung von Triplettzuständen erwies sich in den folgenden Jahren die wesentlich von W.B. Mims entwickelte ESEEM-Spektroskopie (electron spin echo envelope modulation) /13/, insbesondere als Ergänzung bzw. Alternative zur ENDOR-Technik (electron nuclear double resonance).

In jüngerer Zeit hat Benzophenon zusätzliches Interesse geweckt durch erste erfolgreiche Experimente zur Optischen Kernspin-Polarisation (ONP) an diesem Molekül /14,15/, die sich die Tatsache einer sehr selektiven Bevölkung der drei Unterniveaus des angeregten Triplettzustands zunutze machen. In der Literatur waren bisher nur für Benzophenon und Dibrombenzophenon in DDE Daten zur Be- und Entvölkerung der Triplettzustände sowie den Besetzungsverhältnissen zu finden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden systematische Messungen der kinetischen Verhältnisse und Besetzungen der drei Triplettunterneaus im Benzophenon und den drei mit Halogenatomen substituierten Derivaten 4,4'-Difluor-, 4,4'-Dichlor-, und 4,4'-Dibrombenzophenon durchgeführt, vor allem auch in Hinblick auf die Besetzungsselektivität und ihre Bedeutung für ONP-Experimente. Die Messungen erfolgten im äußeren Magnetfeld bei tiefen Temperaturen ($T \approx 1.3^{\circ}\text{K}$) mittels der oben erwähnten gepulsten ESR-Technik. Weiterhin wurden damit auch Spin-Spin-Relaxationsmechanismen und ihre mögliche Beeinflussung durch Halogenierung und Deuterierung des Ausgangsmoleküls Benzophenon studiert.

Der Aufbau der Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im ersten Kapitel wird ein relativ allgemeiner Abriss der Theorie des Triplettzustands abgehandelt; an den entsprechenden Stellen wird der Bezug zu den Experimenten hergestellt und auf Besonderheiten des Triplettzustands von Benzophenonen eingegangen. Die beiden daran anschließenden Kapitel 2 und 3 befassen sich mit den untersuchten Kristallsystemen und der Messapparatur. Theorie und Methodik der durchgeführten Experimente ist der Inhalt des 4. Kapitels. Die beiden letzten Kapitel sind schließlich der Darstellung und Diskussion der Messergebnisse vorbehalten. In Kapitel 5 werden zunächst die Messungen zur Kinetik der 3 Triplettunterneaus (Besetzungen, Be- und Entvölkerung) in unseren 4 untersuchten Proben behandelt und Vergleiche mit früheren Messungen (mit anderen Methoden) angestellt. Die Resultate werden schließlich in ihrer Beziehung zu ONP-Experimenten betrachtet. Die Ergebnisse der Messungen zu den magnetischen Eigenschaften der Benzophenon/DDE Mischkristalle wie Spin-Spin-Relaxation (spektrale Diffusion) und Echomodulationen sind im Kapitel 6 enthalten.

1 THEORIE DES TRIPLETTZUSTANDS

1.1 Elektronische Zustände in Molekülen

An dieser Stelle soll eine phänomenologische Beschreibung von Anregung und Zerfall elektronischer Zustände in Molekülen mit besonderer Berücksichtigung des Triplettzustands erfolgen. In Abb.1.1 ist ein Termschema für Molekülzustände dargestellt. Ein elektronischer Molekülzustand ist charakterisiert durch seine Elektronenkonfiguration und -verteilung. Diese wird in der Molekülorbital (MO)-Theorie ausgedrückt als Linearkombination von Atomorbitalen (Einelektronenwellenfunktionen). Die resultierenden Molekülorbitale (MO's) bezeichnet man mit σ , π und n . Der Grundzustand ist im allgemeinen ein Singulettzustand und wird mit S_0 bezeichnet. In ihm sind die MO's gemäß dem Pauliprinzip mit zwei antiparallel gepaarten Elektronen besetzt.

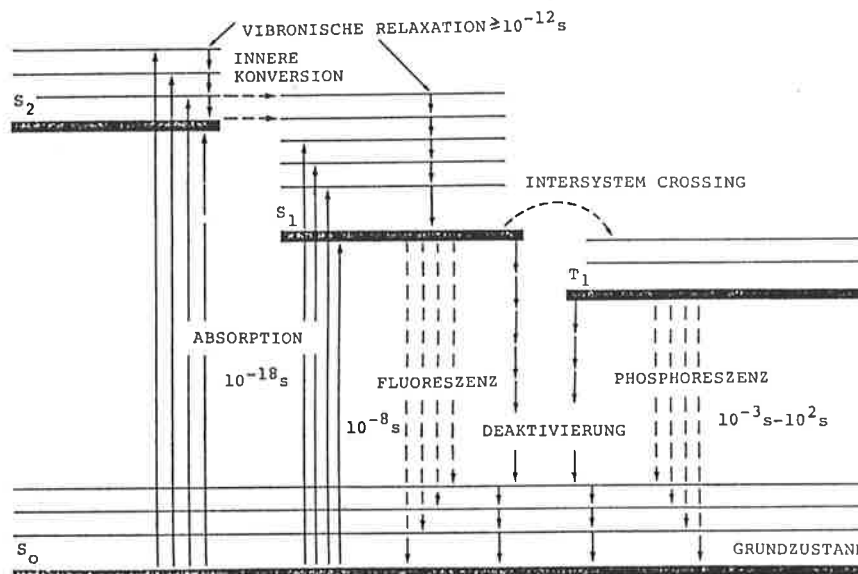


Abb.1.1 Termschema eines Moleküls mit Grundzustand S_0 . Dargestellt sind die wichtigsten Anregungs- und Zerfallsprozesse der elektronischen Zustände.

Im folgenden beschränken wir uns auf solche angeregten Zustände, wo nur ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital des Grundzustands in ein freies, energetisch höher gelegenes Orbital gebracht wird. Der

entstandene angeregte Molekülzustand ist ein Singulett- oder Triplettzustand, je nachdem ob sein Gesamtspin $S=0$ (Spins antiparallel, Multiplizität $2S+1=1$) oder $S=1$ (Spins parallel, $2S+1=3$) beträgt. Die Austauschwechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen führt zu einer energetischen Absenkung des Triplett-niveaus gegenüber dem Singulett mit gleicher Konfiguration. Somit ist in aller Regel der niedrigste angeregte Zustand ein Triplett.

Anregung höherer Zustände von Molekülen geschieht meist durch Absorption von UV-Licht der entsprechenden Wellenlänge, typischerweise im Bereich von 300-400nm. Die größere Anregungswahrscheinlichkeit von Singulett- gegenüber Triplettzuständen hat seine Ursache in den Auswahlregeln des elektrischen Dipoloperators. Sie erlauben nämlich keine Übergänge zwischen Niveaus mit verschiedener Spinmultiplizität (nur $\Delta S=0$ ist erlaubt). Allerdings gilt dieses Verbot nicht streng, sondern wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen teilweise aufgehoben. Dieser Mechanismus wird später noch genauer untersucht. Solche spinverbotenen Interkombinationsübergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen haben eine um Größenordnungen (typisch 10^{-6} mal) geringere Wahrscheinlichkeit als spinerlaubte Übergänge. Desaktivierung angeregter Zustände kann strahlend und/oder nichtstrahlend erfolgen. Nachstehende Prozesse treten dabei auf:

- Strahlungsloser Übergang von einem angeregten Niveau in ein Schwingungsniveau des nächst niedrigen Zustands, wobei aber die Energie erhalten bleibt (siehe Abb.1.1). Die entstandene extreme Nichtgleichgewichtsverteilung in den Vibrationsniveaus des tieferen Zustands strebt eine Boltzmannverteilung an; die überschüssige Energie wird durch zwischenmolekulare Relaxation innerhalb von 10^{-12} s an die Umgebung abgegeben (Vibronische Relaxation). Erfolgt der Übergang zwischen Zuständen mit gleicher Spinmultiplizität, spricht man von innerer Konversion (IC); Interkombinationsübergänge (ISC) liegen vor, wenn dieser strahlungslose Prozess zwischen Singulett- und Triplett-niveaus (oder umgekehrt) stattfindet. Die ISC-Rate in organischen Molekülen ist geringer als die IC-Rate (ein typischer Wert für letztere ist $\approx 10^{12} \text{s}^{-1}$) aufgrund des verbotenen Charakters des ISC-Mechanismus.
- Strahlender Zerfall zwischen zwei Zuständen mit gleichem Gesamtspin ist bekannt als Fluoreszenz. Tatsächlich beobachtet man Fluoreszenz fast nur am Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ wegen der sehr viel schnelleren inneren Konversion. Die Fluoreszenzlebensdauer liegt in der Größenordnung

10^{-8} s. Phosphoreszenz schließlich ist die Strahlungsemission aus dem niedrigsten angeregten Triplettzustand T_1 in den Grundzustand, mit einer Lebensdauer von 10^2-10^3 s. Die lange Lebensdauer ist wieder Ausdruck des Spinverbots beim Übergang, das durch Spin-Bahn-Kopplung teilweise aufgehoben wird.

Die Moleküle der Benzophenonfamilie zeichnen sich durch ihre relativ kurze Triplettlebensdauer von 3-5ms und eine starke Phosphoreszenz-emission aus. Dagegen wird so gut wie keine Fluoreszenz beobachtet, was bedeutet, daß die ISC-Rate des Prozesses $S_1 \rightarrow T_1$ mit $\approx 10^{12} \text{s}^{-1}$ /16/ viel schneller ist als der strahlende Zerfall des S_1 -Zustands. Vom Triplettzustand aus erfolgt der Zerfall in den Grundzustand im Verhältnis 3:1 über Phosphoreszenz oder den nichtstrahlenden ISC-Prozess in den Grundzustand /17/.

1.2 Molekülkristalle und Mischkristallsysteme

Die Substanzen BP, DFBP, DCBP und DBBP sind in einen DDE-Molekülkristall eingebaut, um sie in weitgehend isolierter Form messen zu können. Im folgenden sollen kurz die Eigenschaften solcher Systeme beschrieben werden. In einem Molekülkristall sind die einzelnen Moleküle nicht mehr isoliert, sondern durch Wechselwirkungen (van-der-Waals Kräfte) aneinander gekoppelt. Die diskreten Energiezustände werden durch die zwischenmolekularen Kräfte in ein ganzes Band von N Niveaus aufgespalten, wenn N die Anzahl der Moleküle im Kristall ist. Der angeregte Zustand ist zwar noch, aufgrund der stärkeren innermolekularen als intermolekularen Bindungen, am einzelnen Molekül lokalisiert, kann aber leicht durch Austauschwechselwirkung von einem Molekül auf ein anderes benachbartes übertragen werden. Solch ein Verhalten beschreibt man üblicherweise als Bewegung von Quasiteilchen, den Exzitonen /18,19/. In vielen Fällen wird der Exzitonenbewegung im Kristall ein Hüpf-Modell ("hopping") zugrundegelegt.

Die untersuchten Substanzen sind keine reinen Einkristalle, sondern Molekülmischkristalle, auch Gast-Wirt-Systeme genannt. Bei genügend geringer Konzentration der Gastmoleküle im Wirtskristall treten keine Gast-Gast Wechselwirkungen mehr auf; man hat es also mit isolierten, nur durch die Matrix gestörten Molekülen zu tun. Sie selbst wirken wiederum als Störungen im Kristallgitter auf die Exzitonen des Wirts. Liegen die unteren angeregten Energiezustände des Gastes niedriger als

die der Wirtsmoleküle, wie es bei unseren Systemen der Fall ist, wird die Exzitonenanregung mit hoher Wahrscheinlichkeit vor ihrem Zerfall von den Gastmolekülen eingefangen ("trapping"). Man spricht von "Fallen" für die Exzitonen. Dieser Mechanismus wurde im Rahmen der Arbeit als eine Methode zur Besetzung der Benzophenontriplettzustände benutzt. Es können dadurch z.B. Mechanismen der Anregungsübertragung zwischen DDE und Benzophenon untersucht werden. Der Einfluß der Umgebung auf die Zustände der Gastmoleküle ist im speziellen Fall des Mischkristallsystems BP in DDE nicht sehr groß /6/.

1.3 Der Zustandshamiltonoperator

Zur genauen Beschreibung von Zuständen werden die zugehörigen Eigenfunktionen $|\psi_\alpha\rangle$ und Energieeigenwerte E_α benötigt. In isolierten Molekülen, ohne äußere Wechselwirkung, sind $|\psi_\alpha\rangle$ und E_α nur abhängig von den Koordinaten q_i und Q_i der Elektronen und Kerne aus denen sie bestehen, also

$$|\psi_\alpha\rangle = |\psi_\alpha(q_i, Q_i)\rangle, \quad E_\alpha = E_\alpha(q_i, Q_i) \quad (1.1)$$

Zur Vereinfachung wird die adiabatische Born-Oppenheimer-Näherung gemacht, bei der man annimmt, daß die Bewegung der Kerne sehr viel langsamer als die der Elektronen ist. Der Aufenthaltsort der Elektronen erscheint quasistationär bezüglich jeder gegebenen räumlichen Konfiguration der Kerne. Das erlaubt die Separation des Hamiltonoperators in einen elektronischen Anteil und einen Teil, der nur noch die Kernkoordinaten enthält.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1.2)$$

Anders ausgedrückt beschreibt \hat{H}_n die Überlagerung des reinen elektronischen Zustands mit vibronischen Niveaus. Die Gesamtwellenfunktion schreibt sich dann als Produktansatz zweier Wellenfunktionen:

$$|\psi\rangle = |\psi_e(q, Q)\rangle |\phi_n(Q)\rangle \quad (1.3)$$

Der vibronische Anteil ist nur abhängig von der Bewegung der Kerne, wohingegen die rein elektronischen Zustände $|\psi_e\rangle$ außer vom Aufent-

haltsort der Elektronen noch von den Kernorten als Parameter funktional abhängen. Die zugehörigen Schrödingergleichungen lauten:

$$\hat{H}_e |\psi_e(q, Q)\rangle = E_e(Q) |\psi_e(q, Q)\rangle \quad (1.4)$$

$$[\hat{H}_n - E_e(Q)] |\phi_n(Q)\rangle = E_n |\phi_n(Q)\rangle \quad (1.5)$$

Für die weitere Behandlung werden die folgenden üblichen Annahmen gemacht:

- a) Wir interessieren uns allein für den elektronischen Anteil $|\psi_e\rangle$ der Gesamtwellenfunktion (ohne vibronische Niveaus).
- b) $|\psi_e\rangle$ läßt sich wieder in ein Produkt von Orts- und Spinwellenfunktion zerlegen.

$$|\psi_e\rangle = |\phi(x)\rangle |\chi(s)\rangle \quad (1.6)$$

Diese Annahme gilt streng genommen nur, wenn keine Kopplung zwischen Orts- und Spinraum existiert; die Spin-Bahn-Kopplung wird in diesem Fall durch Störungsrechnung berücksichtigt.

- c) Zu den Eigenschaften von Grund- und niedrigen angeregten Zuständen tragen nur die beiden Valenzelektronen bei. Es genügt also, sich bei der Berechnung der Zustandsfunktionen auf Zweielektronen-Wellenfunktionen zu beschränken.
- d) Das Pauliprinzip fordert, daß die Gesamtwellenfunktion (Orts- und Spinanteil) antisymmetrisch bezüglich Teilchenvertauschung sein muß.

Analog zu Atomorbitalen werden Molekülorbitale als Aufenthaltsorte der Elektronen in ihren verschiedenen Zuständen eingeführt. Am einfachsten gewinnt man sie durch Linearkombination von Atomorbitalen der Atome des Moleküls. Es lassen sich 5 Typen unterscheiden: bindende und antibindende σ , π , σ^* und π^* Orbitale sowie nichtbindende n Orbitale. Im Grundzustand sind alle bindenden Orbitale mit 2 antiparallel gepaarten Elektronen besetzt, die antibindenden sind leer.

Bei Anregung besetzt jedes der beiden Valenzelektronen ein eigenes Molekülorbital. Zur Charakterisierung eines Zustands schreibt man diese beiden Molekülorbitale an, z.B. ist oft

$1_{n\pi^*}$ niedrigster angeregter Singulettzustand

$3_{\pi\pi^*}$ niedrigster angeregter Triplettzustand

Moleküle, die Carbonylgruppen enthalten, besitzen im niedrigsten angeregten Triplettzustand T_1 sehr häufig eine $3_{\pi\pi^*}$ Konfiguration, so auch

unsere Benzophenone. Neuere Messungen an Benzophenon zeigten jedoch, daß sein ${}^3\pi\pi^*$ nicht rein ist, sondern eine beträchtliche Beimischung von $\pi\pi^*$ Charakter enthält. Diese Konfigurationsmischung führt zu Änderungen in den Eigenschaften der Triplettzustände und mußte bei der Interpretation der Experimente in dieser Arbeit berücksichtigt werden.

1.4 Zweielektronensystem

Durch die Antisymmetrieforderung ist die Gesamtwellenfunktion eines Zustands das Produkt einer antisymmetrischen Ortsfunktion $|\phi\rangle$ und einer symmetrischen Spinfunktion $|\chi\rangle$ oder umgekehrt. Angewendet auf das Zweielektronensystem erhält man durch einfache Überlegung für die Ortsfunktion:

$$|\phi\rangle = 1/\sqrt{2} [|\varphi_i(1)\rangle|\varphi_k(2)\rangle \pm |\varphi_i(2)\rangle|\varphi_k(1)\rangle] \quad (1.7)$$

wo das Vorzeichen die Symmetrie bestimmt. Entsprechend dazu der Spinanteil:

$$|\chi\rangle = 1/\sqrt{2} [|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle \pm |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle] \quad (1.8)$$

Hier sind $|\alpha(i)\rangle$ bzw. $|\beta(i)\rangle$ Eigenfunktionen zum Operator $s_z^{(i)}$ mit Eigenwert $+1/2$ bzw. $-1/2$. Die Spinfunktion $|\chi\rangle$ soll jetzt aber (beim Zweielektronensystem) Eigenfunktion zum Gesamtspinoperator $S^2 = s_1^2 + s_2^2$ und zu $S_z = s_{1z} + s_{2z}$ sein. Bei 2 Elektronen kann $S_z = 0$ oder 1 sein. Die zu diesen Operatoren gehörigen Eigenfunktionen sind dann:

- eine antisymmetrische Spinfunktion

$$|\chi_{00}\rangle = 1/\sqrt{2} [|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle] \quad (1.9)$$

$|\chi_{00}\rangle$ gibt mit der symmetrischen Ortsfunktion den Singulettzustand mit $S=0$. ${}^1|\psi_S\rangle = |\phi_S\rangle|\chi_{00}\rangle$

- drei symmetrische Spinfunktionen

$$\begin{aligned} |\chi_{1,1}\rangle &= |\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle \\ |\chi_{1,0}\rangle &= 1/\sqrt{2} [|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle + |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle] \\ |\chi_{1,-1}\rangle &= |\beta(1)\rangle|\beta(2)\rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

Die Indizes bezeichnen dabei den Eigenwert zu S_z und die magnetische

Quantenzahl $m_s = +1, 0, -1$. Zusammen mit dem antisymmetrischen Ortsanteil ergeben sich die drei Triplettsfunktionen ${}^3|\psi_T\rangle = |T_m\rangle = |\phi_a\rangle |\chi(1, m_s)\rangle$. Sie sind in vielen Fällen nicht entartet, sondern spalten durch die anisotrope magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins in drei Unterniveaus auf. Die Aufspaltungsparameter und g-Tensorelemente der untersuchten Proben sind am Ende dieses Kapitels in einer Tabelle zusammengestellt.

1.5 Spin-Bahn-Kopplung

Bisher haben wir nur Zustände in Molekülen unter allgemeinen Gesichtspunkten betrachtet. Jetzt soll genauer auf die Eigenschaften von Triplettszuständen eingegangen werden. Durch Absorption von UV-Licht werden elektrische Dipolübergänge vom Grundzustand in höhere Zustände induziert. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist gegeben durch

$$W = \frac{16\pi^3 \nu^3}{3\epsilon_0 hc^3} \cdot \langle \psi_i | e\vec{r} | \psi_f \rangle \quad (1.11)$$

Der Dipoloperator $e\vec{r}$ wirkt dabei nur auf den Ortsanteil der Wellenfunktion, die Übergangsmatrix wird also

$$M_{if} = \langle \phi_i | e\vec{r} | \phi_f \rangle \langle \chi_i | \chi_f \rangle \quad (1.12)$$

Daraus ersieht man sofort, daß kein Übergang zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlichem Gesamtspin stattfinden kann, da die Spinfunktionen als Eigenfunktionen zum Spinoperator orthogonal sind. Aus dem ersten Faktor von Gleichung (1.12) bekommt man als weitere Auswahlregel das Symmetrieverbot; ein elektrischer Dipolübergang ist nicht erlaubt zwischen zwei Zuständen gleicher Symmetrie. Würden noch vibronische Niveaus berücksichtigt werden, käme noch der Frank-Condon-Faktor als dritte Auswahlregel hinzu. Wir unterscheiden also zwischen symmetrie- und spinverbotenen Übergängen. Für unsere weiteren Betrachtungen ist nur das Spinverbot wesentlich.

Tatsächlich gelten die Übergangsverbote nicht streng, sonst würde man z.B. keine spinverbotenen Übergänge wie Phosphoreszenz beobachten. Verantwortlich für die geringfügige Verletzung der Auswahlregeln ist die schon erwähnte Spin-Bahn-Kopplung, die den Ortsraum der elektron-

ischen Wellenfunktion mit ihrem Spinraum verknüpft. Dadurch sind die einzelnen Singulett- und Triplettzustände keine reinen Zustände mehr, sondern es treten Mischungen derselben auf.

Anschaulich versteht man unter der Spin-Bahn-Kopplung die Wechselwirkung des magnetischen Moments der Elektronen mit lokalen magnetischen Feldern, erzeugt durch die Bewegung des Elektrons im Potential der Kerne des Moleküls. Der Hamiltonoperator der Spin-Bahn-Kopplung hat die Form

$$\hat{H}_{SO} = g_e \beta_e \sum_i \vec{H}_i(r, p) \cdot \vec{s}_i \quad (1.13)$$

wobei \vec{H}_i das magnetische Feld am Ort des i -ten Elektrons und \vec{s}_i sein Spin ist. \vec{H}_i hängt außerdem von den Orts- und Impulskoordinaten aller anderen Elektronen ab. Als erste Vereinfachung nimmt man nur Eielektronenoperatoren und steckt die Einflüsse der Rumpfelektronen in ein effektives Potential ϵ_k und summiert über alle Kerne

$$\hat{H}_{SO} = \sum_k \epsilon_k \sum_i \vec{l}_i^{(k)} \cdot \vec{s}_i \quad (1.14)$$

$\vec{l}_i^{(k)}$ ist das Bahnmoment des i -ten Elektrons um Kern k .

Da wir nur zwei Elektronen zur Beschreibung der Triplettzustände haben, lautet \hat{H}_{SO}

$$\hat{H}_{SO} = \sum_k \epsilon_k (\vec{l}_1^{(k)} \cdot \vec{s}_1 + \vec{l}_2^{(k)} \cdot \vec{s}_2) \quad (1.15a)$$

und nach einigem Umformen

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2} \sum_k \epsilon_k \{ (\vec{l}_1^{(k)} - \vec{l}_2^{(k)}) (\vec{s}_1 - \vec{s}_2) + (\vec{l}_1^{(k)} + \vec{l}_2^{(k)}) (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \} \quad (1.15b)$$

Der erste Term führt zur Mischung von Singulett- und Triplettzuständen, der zweite ist für eine zusätzliche Aufspaltung der Unterniveaus des Triplets verantwortlich. In den meisten Fällen ist diese Aufspaltung ein kleiner Effekt verglichen mit der Nullfeldaufspaltung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung, kann aber bei BP mit seinem $^3\Pi^*$ Zustand nicht vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 1.7). Die Mischung von Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität wird störungstheoretisch behandelt. In 1. Ordnung Störungstheorie erhält man für die Beimischung von Singulettcharakter in reinen Triplettzuständen und umgekehrt

$$|T_{i,m_s}\rangle = |T_{i,m_s}\rangle + \sum_k \frac{\langle S_k | H_{SO} | T_{i,m_s} \rangle}{E_i(T) - E_k(S)} |S_k\rangle \quad (1.16)$$

$$|S_i\rangle = |S_i\rangle + \sum_k \sum_{m=-1}^1 \frac{\langle T_{k,m} | H_{SO} | S_i \rangle}{E_i(S) - E_k(T)} |T_{k,m_s}\rangle \quad (1.17)$$

$|T_k\rangle$ ist der k-te Tripletzzustand mit $m_s = -1, 0, +1$. Ungestrichene Funktionen bezeichnen die reinen Zustände.

Zu bemerken ist noch, daß die Kopplungskonstante E_k der Spin-Bahn-Kopplung proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z ist. Schwere Kerne im Molekül erhöhen so drastisch die ISC- und Phosphoreszenzraten (Schweratomeffekt) /21/. Wie sich der Schweratomeffekt auf die Triplettkinetik von Benzophenonen auswirkt, zeigen unsere Messungen an BP, DFBP, DCBP und DBBP.

1.6 Symmetrie und Auswahlregeln

Besetzung des Tripletzzustands T_1 erfolgt über ISC aus dem höhergelegenen Singulettniveau S_1 durch die Beimischung von Singulettcharakter in jedes der drei Triplettniveaus. Die Mischungskoeffizienten, berechnet aus den Matrixelementen

$$\langle S_i | H_{SO} | T_{k,m_s} \rangle \quad (1.18)$$

sind nicht für alle drei Niveaus gleich, da noch zusätzlich Symmetrieauswahlregeln berücksichtigt werden müssen.

Qualitative Aussagen darüber, welche der drei Unterniveaus wie stark bevölkert werden, lassen sich aus gruppentheoretischen Überlegungen gewinnen, ohne explizit Matrixelemente zu berechnen. Jeder Hamiltonoperator, und in diesem Fall der Spin-Bahn-Kopplungsoperator kann nur Zustände mit gleicher totaler Symmetrie mischen. Repräsentiert werden die verschiedenen Symmetrien durch ihre irreduzible Darstellung Γ . Dabei versteht man unter totaler Symmetrie das direkte Produkt aus den Einzelsymmetrien von Orts- und Spinfunktion. Für den Singulettzustand ist nur der Ortsanteil maßgeblich, weil dessen Spinwellenfunktion sich wie die totalsymmetrische Darstellung transformiert. Die drei Triplettspinfunktionen haben jeweils verschiedene Symmetrieeigenschaften,

und zwar besitzen sie die gleiche Darstellung wie die Rotationen um die Achsen x, y und z. Zusammen mit der orbitalen Symmetrie ergibt sich daraus die Gesamtsymmetrie der Triplettzustände. Die Auswahlregeln für die Spin-Bahn-Kopplung sind dann vereinfacht in der folgenden Beziehung

$$\Gamma_{\text{Singulett}} = \Gamma_{\text{Triplett Orbital}} \otimes \Gamma_{\text{Triplett Spin}} \quad (1.19)$$

Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung an der Be- und Entvölkerung des Triplettzustands gleichermaßen beteiligt ist, erwartet man aus den vorhergehenden Überlegungen unterschiedliche ISC- und Zerfallsraten der drei Triplett-niveaus. Experimentell wird diese Voraussage auch bestätigt. Die genauen Verhältnisse, wie sie bei Benzophenon und seinen Derivaten auftreten sind weiter unten beschrieben.

Der Effekt der selektiven Besetzung von Triplettunter-niveaus ergibt ein Alignment der Elektronenspins, wofür sich die etwas ungenaue Bezeichnung Optische Elektronenspinpolarisation (OEP) eingebürgert hat. Wir wollen ebenfalls diesen geläufigeren Begriff der Polarisation verwenden.

1.7 Der Hamiltonoperator des Triplettzustands

Der exakte Hamiltonoperator des Spinanteils der Triplettwellenfunktion eines Moleküls im äußeren Magnetfeld lautet:

$$\hat{H}_{\text{Ges}} = \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{DD}}^{(e)} + \hat{H}_{\text{Z}}^{(e)} + \hat{H}_{\text{DD}}^{(n)} + \hat{H}_{\text{Z}}^{(n)} + \hat{H}_{\text{SI}}^{(en)} + \hat{H}_{\text{Q}}^{(en)} \quad (1.20)$$

An dieser Stelle soll auf die Beiträge \hat{H}_{DD} und \hat{H}_{Z} der Elektronen näher eingegangen werden, die anderen Terme werden nur kurz erläutert.

a) Elektronische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Entartung der drei Unterniveaus des Triplettzustands tritt nur auf in Umgebungen mit kubischer oder sphärischer Symmetrie. Die niedrigere Symmetrie in fast allen Molekülen führt dann durch Anisotropie in der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Triplettelektronen zur Energieaufspaltung (Nullfeldaufspaltung). \hat{H}_{DD} hat die Form

$$\hat{H}_{DD}^{(e)} = g_e^2 \beta_e^2 \left[\frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{s}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{s}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right] \quad (1.21)$$

r_{12} ist der Abstand der Elektronen 1 und 2 mit Spins s_1 und s_2 . Der g-Faktor wird als isotrop angesetzt mit dem Wert des freien Elektrons $g=2.0023$. Geht man über zum Gesamtspin $S=S_1+S_2$ und mittelt über alle Positionen der beiden Elektronen, bekommt der Operator die Form

$$\hat{H}_{DD}^{(e)} = \vec{S} \bar{D} \vec{S} \quad (1.22)$$

Der Dipoltensoroperator \bar{D} ist symmetrisch mit den Erwartungswerten des Dipoloperators über die Tripletwellenfunktionen als Komponenten:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} g_e^2 \beta_e^2 \left\langle \frac{\delta_{ij} r_{12}^2 - x_j^2}{r_{12}^5} \right\rangle \quad (1.23)$$

\bar{D} läßt sich durch eine Hauptachsentransformation auf Diagonalgestalt bringen und unter Ausnutzung der Tatsache, daß der Tensor spurlos ist, auf zwei unabhängige Parameter D und E reduzieren

$$\bar{D} = \begin{bmatrix} -X & & \\ & -Y & \\ & & -Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(D+E)/3 & & \\ & -(D-E)/3 & \\ & & 2D/3 \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

Damit ist

$$\hat{H}_{DD}^{(e)} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E \left(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 \right) \quad (1.25)$$

D und E beschreiben die Aufspaltung der drei Energieniveaus in Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes. D gibt Aufschluß über die Verteilung der Triplettelektronen im Molekül, während E ein Maß für die Abweichungen der Molekülsymmetrie von der axialen Symmetrie ist. Bei unseren untersuchten Substanzen BP, DFBP, DCBP und DBBP trägt die Spin-Bahn-Wechselwirkung ebenfalls wesentlich zur Nullfeldaufspaltung bei. Hauptsächlich ist die z-Komponente von \hat{H}_{SO} daran beteiligt. Sein Einfluß kann mit einer vereinfachten Version des Modells von Batley

und Bramley /22/ näherungsweise berechnet werden. Qualitativ ergibt sich eine Absenkung der Eigenwerte X und Y gegenüber Z, wodurch sich das Vorzeichen des Parameters D ändert. Außerdem wird der Hauptwert g_{zz} des g-Tensors größer als der g-Faktor des freien Elektrons.

Die Eigenfunktionen $|T_x\rangle$, $|T_y\rangle$, $|T_z\rangle$ von \hat{H}_{DD} im Hauptachsensystem X,Y,Z (oftmals identisch mit den Molekülachsen) sind nicht mit den in Abschnitt 1.4 konstruierten Triplettspinfunktionen identisch, lassen sich aber leicht durch Linearkombination aus ihnen errechnen

$$\begin{aligned} |T_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |x_{1,-1}\rangle - |x_{1,1}\rangle \} \\ |T_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{ |x_{1,-1}\rangle + |x_{1,1}\rangle \} \\ |T_z\rangle &= |x_{1,0}\rangle \end{aligned} \quad (1.26)$$

Bezüglich der Spinoperatoren erfüllen sie die Gleichungen

$$\begin{aligned} S_i |T_i\rangle &= 0 & i=(x,y,z) \\ S_i |T_j\rangle &= i |T_k\rangle & i,j,k=(x,y,z) \\ & & \text{(zyklisch permutiert)} \end{aligned}$$

D.h. in anderer Sprechweise: der Spinanteil der i-ten Eigenfunktion beschreibt eine Präzession in der Ebene senkrecht zur Hauptachse i (wegen $\langle T_i | S_i | T_i \rangle = 0$ trägt im Nullfeld keine Triplettfunktion ein magnetisches Moment).

b) Zeemanwechselwirkung

Legt man nun zusätzlich ein äußeres Magnetfeld an, kommt zur Nullfeldaufspaltung die Zeemannaufspaltung hinzu. Der Hamiltonoperator ist dann

$$\hat{H} = \hat{H}_{DD}^{(e)} + \beta_e \vec{B} \vec{g} \vec{S} \quad (1.27)$$

Der g-Tensor wird wieder wegen der geringen Anisotropie in den meisten Molekülen durch den g-Faktor ersetzt. Für eine beliebige Orientierung des Moleküls im B_0 -Feld ist der Hamiltonoperator bezüglich der Nullfeldfunktionen als Basis gegeben durch

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} X & -ig_e\beta_e B_{0,z} & ig_e\beta_e B_{0,y} \\ ig_e\beta_e B_{0,z} & Y & -ig_e\beta_e B_{0,x} \\ -ig_e\beta_e B_{0,y} & ig_e\beta_e B_{0,x} & Z \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

Das Magnetfeld definiert eine ausgezeichnete Richtung; im hohen Feld sind die Spins entlang dieser Richtung quantisiert und die Hochfeldfunktionen $|T_+\rangle, |T_0\rangle, |T_-\rangle$ sind die neuen Eigenfunktionen zu \hat{H} . Ausgedrückt als Linearkombination der Funktionen $|T_x\rangle, |T_y\rangle, |T_z\rangle$ folgt schließlich

$$|T_k\rangle = \sum_i \langle T_k | T_i \rangle |T_i\rangle = \sum_k a_{ik} |T_i\rangle \quad \begin{array}{l} i=x,y,z \\ k=+,0,- \end{array} \quad (1.29)$$

Einfache Lösungen für die Energieeigenwerte findet man, wenn die Orientierung des Magnetfeldes parallel zu einer der drei Hauptachsen X, Y oder Z des dipolaren Hamiltonoperators ist. Die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Stärke des Magnetfeldes zeigt die Abb.1.2 für Benzophenon in der Orientierung $B_0 \parallel z$.

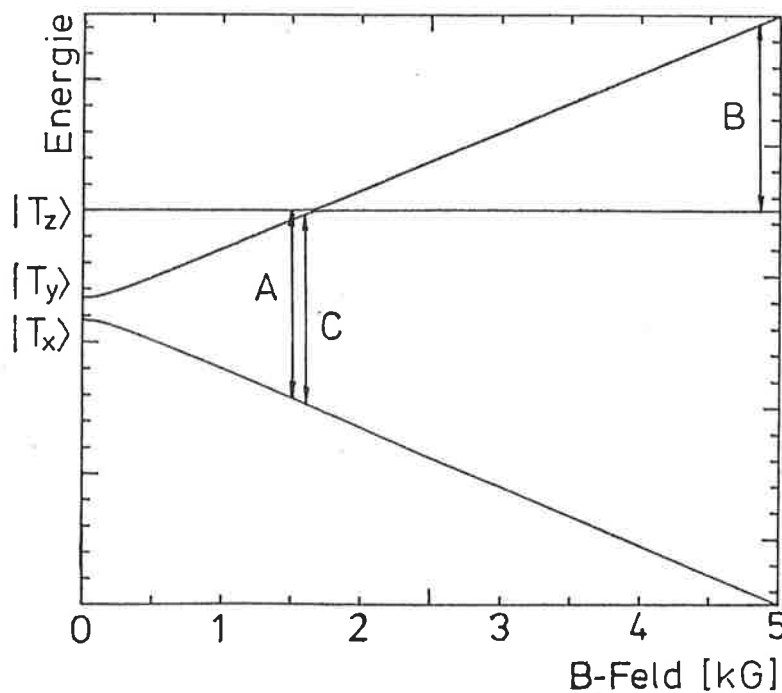


Abb.1.2 Abhängigkeit der Zeemannaufspaltung von der Stärke des angelegten Magnetfeldes für Benzophenon. Orientierung $B_0 \parallel z$.

c) Hyperfeinwechselwirkung

Zwischen Elektronen und Kernen besteht eine Wechselwirkung über die magnetischen Momente ihrer Spins, die sogenannte Hyperfeinkopplung. In ihrer allgemeinsten Form schreibt sie sich:

$$\hat{H}_{SI}^{(en)} = \vec{S} \bar{\vec{A}} \vec{I} \quad (1.30)$$

Der Hyperfeintensor $\bar{\vec{A}}$ enthält einen anisotropen Anteil, die übliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspins, und die skalare Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, die nur bei s-Elektronen mit ihrer endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort auftritt. Die Form von $\bar{\vec{A}}$ ist ganz analog zum elektronischen Dipoltensoroperator $\bar{\vec{D}}$ und somit ist

$$\hat{H}_{SI}^{(en)} = -g_e \beta_e g_n \beta_n \left[\frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (1.31)$$

bzw. (im Hauptachsensystem)

$$\hat{H}_{SI}^{(en)} = A_{xx} S_x I_x + A_{yy} S_y I_y + A_{zz} S_z I_z \quad (1.32)$$

d) Kernzeemannwechselwirkung

Ein äußeres magnetisches Feld koppelt mit den magnetischen Momenten der Kerne genauso wie mit den Elektronen und spaltet die Kernniveaus auf. Der Kernzeemann-Hamiltonoperator ist

$$\hat{H}_Z^{(n)} = -g_n \beta_n \vec{B} \vec{I} \quad (1.33)$$

mit dem Kernspin I und dem g -Faktor der Kerne g_n (wieder als isotrop angenommen). Durch $\hat{H}_Z^{(n)}$ werden alle elektronischen Niveaus in $2(I+1)$ Unterniveaus aufgespalten.

d) Kernquadrupolwechselwirkung

Sind im Molekül Kerne mit Spin $I > 1$ vorhanden, müssen wir uns mit einer weiteren Wechselwirkung befassen. Die Elektronenverteilung im Molekül erzeugt elektrische Feldgradienten

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (1.34)$$

die mit den Quadrupolmomenten Q dieser Kerne koppeln. Wieder ist der dazugehörige Hamiltonoperator durch einen Wechselwirkungstensor P charakterisiert:

$$\hat{H}_Z^{(n)} = \frac{e^2 q Q}{4I(I+1)} \left[3\hat{I}_Z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (1.35)$$

Nach Transformation in sein Hauptachsensystem sind noch 2 unabhängige Parameter η (Asymmetrieparameter) und $e^2 q Q$ (Quadrupolhauptwert) zur Beschreibung notwendig.

1.8 OEP und ONP

Selektive Bevölkung der drei Triplettniveaus des T_1 -Zustands unserer gemessenen Proben aber auch anderer Moleküle durch ISC nach optischer Anregung führt zu einer hohen Nichtboltzmannverteilung auf die drei Energieniveaus; man spricht von einer optischen Elektronenspinpolarisation (OEP) /23,24/. Die Spinpolarisation P ist bei einem 2-Niveau System mit Zuständen $|+\rangle, |-\rangle$ im äußeren Feld definiert als die Besetzungsdifferenz der beiden Niveaus bezüglich der Gesamtzahl der besetzten Zustände

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} \quad (1.36)$$

Verhindert man außerdem die rasche Rückkehr ins Boltzmanngleichgewicht (durch Spin-Gitter-Relaxation) indem man z.B. die Proben auf die Temperatur des flüssigen Heliums abkühlt ($T \leq 4.2^{\circ}K$), bleibt diese Polarisation für eine Zeit in der Größenordnung der Lebensdauer des Tripletzustands erhalten. Durch statische Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem geordneten Elektronenspinsystem und dem Kernspinsystem kann bei der selektiven Tripletbesetzung durch optische Anregung auch eine Polarisation der Kernspins auftreten. Dieser als optische Kernspinpolarisation (ONP) /24/ bekannte Effekt wurde erstmals 1967 von G. Maier et.al. /25/ am Anthrazen beobachtet und tritt in der Regel in effektiver Weise nur bei angelegtem äußeren Magnetfeld im "level anti-crossing"-Bereich (LAC) auf /26/. ONP ist ein Spezialfall einer ganzen Reihe von Methoden um die Polarisation von Kernspins irgendwelcher

Substanzen gegenüber der normalen Boltzmannpolarisation um Größenordnungen zu erhöhen. Sie werden meist unter dem Namen "Dynamische Kernpolarisation" zusammengefaßt /27,28/.

Allen Verfahren liegt die Tatsache zugrunde, daß die Elektronen und Kerne über Hyperfeinwechselwirkung (H_{SI}) aneinander koppeln und durch äußere Einwirkung (z.B. Anregung magnetischer Dipolübergänge im Elektronenspinsystem) Umlagerungen im elektronischen System induziert werden, wobei entsprechende Änderungen im Kernspinsystem zu einer erhöhten Ordnung der Kernspins führt.

Beim Overhauser-Effekt beruht die Polarisation auf dynamischen Relaxationsprozessen nach Sättigung von $\Delta m_s = \pm 1$ Übergängen im elektronischen System. In Metallen z.B., wo die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung die Kopplung zwischen Elektronen und Kernen dominiert, bewirkt bei der Rückkehr ins Boltzmanngleichgewicht ein von \uparrow (up) nach \downarrow (down) flippender Elektronenspin S einen entgegengesetzten Flip (\downarrow nach \uparrow) eines Kernspins I (Flip-Flop-Prozess). Da mehr Elektronenspins nach \downarrow als nach \uparrow flippen, erhöht sich entsprechend die Anzahl der Kerne mit Spin \uparrow . Notwendig dazu ist eine Zeitabhängigkeit des H_{SI} -Operators in der Größenordnung der elektronischen Larmorfrequenz ($1/\omega_e$). Während der Overhauser-Effekt am deutlichsten in Metallen mit beweglichen Elektronen aber auch in Flüssigkeiten auftritt, hat man es in Festkörpern, die ortsfeste paramagnetische Zentren (Ionen, Radikale, Farbzentren, Donatoren/Akzeptoren, Triplettzustände) enthalten, hauptsächlich mit dem Solid-State-Effekt zu tun /28-30/. Hierbei mischt ein von Null verschiedener statischer anisotroper Anteil der Hyperfeinwechselwirkung die elektronischen mit den Kernspinzuständen, mit der Folge, daß Kernspinpolarisation durch Induktion verbotener simultaner Übergänge ($\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_i = \pm 1$) in den Spinsystemen erzeugt wird.

Betrachten wir nun noch etwas genauer den Polarisationsmechanismus bei der ONP. Durch statische anisotrope Hyperfeinwechselwirkung zwischen Triplettelektronen und Kernen entstehen Zustandsmischungen innerhalb des Triplettzustands mit den Kernspin-Niveaus. Entscheidend ist nun, daß selektive Bevölkung und Zerfall der Triplettunter-niveaus jetzt auch die Besetzung der Kernspin-Niveaus beeinflußt und somit Kernspinpolarisation ermöglicht wird. Am effektivsten ist die ONP dann, wenn die Zustandsmischung groß ist, also bei starker Hyperfeinkopplung oder kleiner Energiedifferenz der beteiligten elektronischen Niveaus wie bei der LAC-ONP. Das bedeutet auch, daß ONP stark feld- und orientierungsabhängig wird. Kombiniert man ONP mit dem Mechanismus beim Solid-

State-Effekt, dann gelangt man zur MI-ONP (MicrowaInduced ONP), die in den letzten Jahren ebenfalls besonderes Interesse gefunden hat, denn dadurch kann Kernpolarisation im Prinzip bei beliebigen Magnetfeldern erzeugt werden.

Der Vorteil der ONP gegenüber konventionellen Methoden der DNP liegt in der Tatsache, daß nach dem Zerfall des Tripletzustands der Kristall im diamagnetischen Zustand existiert und keine Störung der Kernspinordnung durch Kopplung an paramagnetische Zentren nach Beendigung eines optischen Pumpzyklus erfolgt. Die erreichbare Erhöhung der Polarisation bei ONP ist im Prinzip nur durch die Höhe der elektronischen Polarisation beschränkt. Man versucht deshalb Substanzen zu finden, die eine stark selektive Besetzung der Triplettniveaus bei kurzer Lebensdauer zeigen.

1.9 Ratengleichungen und Kinetik

In diesem Abschnitt werden die grundlegenden kinetischen Verhältnisse im Tripletzustand, was die Besetzung und Relaxation der verschiedenen Unterniveaus betrifft, beschrieben. Diese Messung der Be- und Entvölkerungsraten des T_1 -Zustands von mehreren substituierten Halogenderivaten des Benzophenon bei gepulster Anregung im statischen Feld B_0 standen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Abb.1.3 skizziert die Prozesse, die eine Rolle spielen.

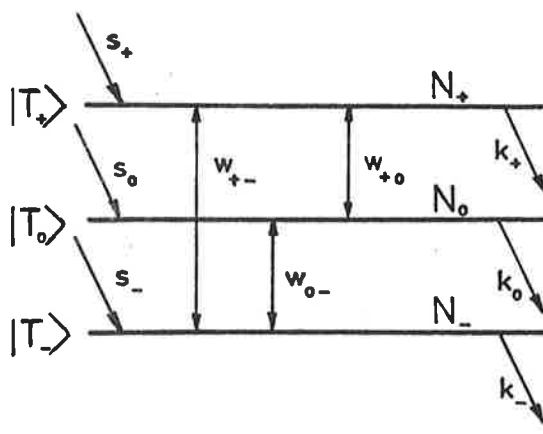


Abb.1.3

Ratenprozesse in den angeregten Tripletzuständen.

s_i ... rel. Bevölkerungs (ISC)-Rate

k_i ... tot. Zerfallsrate

N_i ... rel. Besetzungszahlen im stationären Gleichgewicht

w_{ij} ... SLR-Raten

$i=+,0,-$

Mit s_i ($i=0,+,-$) werden die relativen Bevölkerungsraten bezeichnet. Sie sind gleichzeitig die ISC-Raten vom S_1 in den Tripletzustand. Die einzelnen totalen Zerfallswahrscheinlichkeiten k_i zurück in den Grund-

zustand können absolut gemessen werden. Sie enthalten einen strahlenden und einen nichtstrahlenden Anteil: $k_i = k_i^r + k_i^{nr}$. Die Spin-Gitter-Relaxation schließlich bewirkt Umbesetzungen innerhalb der drei Niveaus in Richtung auf eine Boltzmannverteilung. Die Raten werden mit w_{ij} bezeichnet. Es gilt die Beziehung $w_{ji} = w_{ij} \exp(-(E_i - E_j)/kT)$. Mit $n_i(t)$ werden dann die von der Zeit abhängigen relativen Besetzungsverhältnisse bezeichnet.

Zur exakten Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Besetzungen sind die Ratengleichungen aller drei Niveaus aufzustellen. Man erhält folgendes gekoppelte Differentialgleichungssystem, wenn n die Gesamtzahl der angeregten Tripletzustände ist und n_+, n_0, n_- die Besetzungszahlen der Spinzustände im Hochfeld bedeuten:

$$\begin{aligned} \frac{dn_0(t)}{dt} &= ns_0 - (k_0 + w_{0+} + w_{0-})n_0(t) + w_{+0}n_+(t) + w_{-0}n_-(t) \\ \frac{dn_+(t)}{dt} &= ns_+ - (k_+ + w_{+0} + w_{+-})n_+(t) + w_{0+}n_0(t) + w_{-+}n_-(t) \\ \frac{dn_-(t)}{dt} &= ns_- - (k_- + w_{-0} + w_{-+})n_-(t) + w_{0-}n_0(t) + w_{+-}n_+(t) \end{aligned} \quad (1.37)$$

Es existiert keine geschlossene analytische Lösung dieses Gleichungssystems. Man kann versuchen, mit numerischen Methoden dieses Problem zu bearbeiten, oder man macht vereinfachende Annahmen, z.B. durch Beschränkung auf zwei Niveaus oder Vernachlässigung der Spin-Gitter-Relaxation. Diese Annahme ist meist bei tiefen Temperaturen gerechtfertigt, wenn die Lebensdauer des Tripletzustands sehr viel kürzer als die Relaxationszeiten innerhalb der Niveaus ist. Die Gleichungen vereinfachen sich dann zu

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} n_+ \\ n_0 \\ n_- \end{bmatrix} = n \begin{bmatrix} s_+ \\ s_0 \\ s_- \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} k_+ & & \\ & k_0 & \\ & & k_- \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_+ \\ n_0 \\ n_- \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

und lassen sich leicht integrieren mit dem Ergebnis:

$$\begin{aligned} n_+(t) &= s_+ \exp(-k_+ t) \\ n_0(t) &= s_0 \exp(-k_0 t) \\ n_-(t) &= s_- \exp(-k_- t) \end{aligned} \quad (1.39)$$

Da die Nullfeldfunktionen im Hochfeld mischen, werden die Raten k_i und s_i orientierungsabhängig (je nach Richtung der Feinstrukturachsen in Bezug auf das Feld B_0). Die Beziehung zu den Werten ohne Feld ist analog zur Verknüpfung zwischen Nullfeld- und Hochfeldfunktionen. Im Hochfeld, bei Orientierung B_0 parallel zu den Feinstrukturachsen X,Y,Z liegen folgende einfache Verhältnisse vor (Hochfeldnäherung):

$$B_0 \parallel x: \quad k_0 = k_x, \quad k_+ = k_- = (k_y + k_z)/2 \quad (1.40a)$$

$$B_0 \parallel y: \quad k_0 = k_y, \quad k_+ = k_- = (k_x + k_z)/2 \quad (1.40b)$$

$$B_0 \parallel z: \quad k_0 = k_z, \quad k_+ = k_- = (k_x + k_y)/2 \quad (1.40c)$$

Entsprechend gelten die Beziehungen auch für die ISC-Raten. Weiterhin interessieren uns die stationären Gleichgewichtsbesetzungen. Setzt man

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = s_i - k_i n_i = 0 \quad (\text{im Gleichgew.}) \quad (1.41)$$

und löst nach n_i auf, dann ist

$$n_i^{Eq}(t) = N_i = \frac{k_i}{s_i} \quad (1.42)$$

Die angewandten Methoden zur Messung all dieser Raten in den vier Substanzen BP, DFBP, DCBP und DBBP sind in Kap.4 beschrieben.

1.10 Der Triplettzustand des Benzophenon

Da bisher der Triplettzustand nur recht allgemein behandelt wurde, soll an dieser Stelle ganz speziell auf Eigenschaften von T_1 in BP, DFBP, DCBP und DBBP eingegangen werden. Abb.1.4 zeigt ein vereinfachtes Termschema, wie es typisch für alle vier Substanzen in der Matrix DDE ist. Ihr niedrigster angeregter $^3\pi\pi^*$ Triplettzustand ist charakteristisch für Moleküle mit einer Carbonylgruppe. Wäckerle et.al. /31/ haben jedoch am Benzophenon gezeigt, daß eine nicht vernachlässigbare $^3\pi\pi^*$ Beimischung vorhanden ist.

Zur Erläuterung der Symmetrierauswahlregeln ist ebenfalls die Charaktertafel der C_2 Symmetrie der Moleküle angeschrieben. Daraus entnimmt man als das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung des Orts- und Spinanteils der Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} |T_x\rangle &: A \otimes A = A \\ |T_y\rangle &: A \otimes B = B \\ |T_z\rangle &: A \otimes B = B \end{aligned}$$

Zusammen mit den Überlegungen aus Abschnitt 1.4 folgt in 1. Näherung, daß nur dem $|T_z\rangle$ Niveau durch Spin-Bahn-Kopplung Singulettanteile beigemischt werden. Deshalb ist zu erwarten, daß $|T_z\rangle$ stark bevölkert wird, die beiden anderen Niveaus dagegen nur gering, und daß die Zerfallsraten in gleicher Weise sehr unterschiedlich sind.

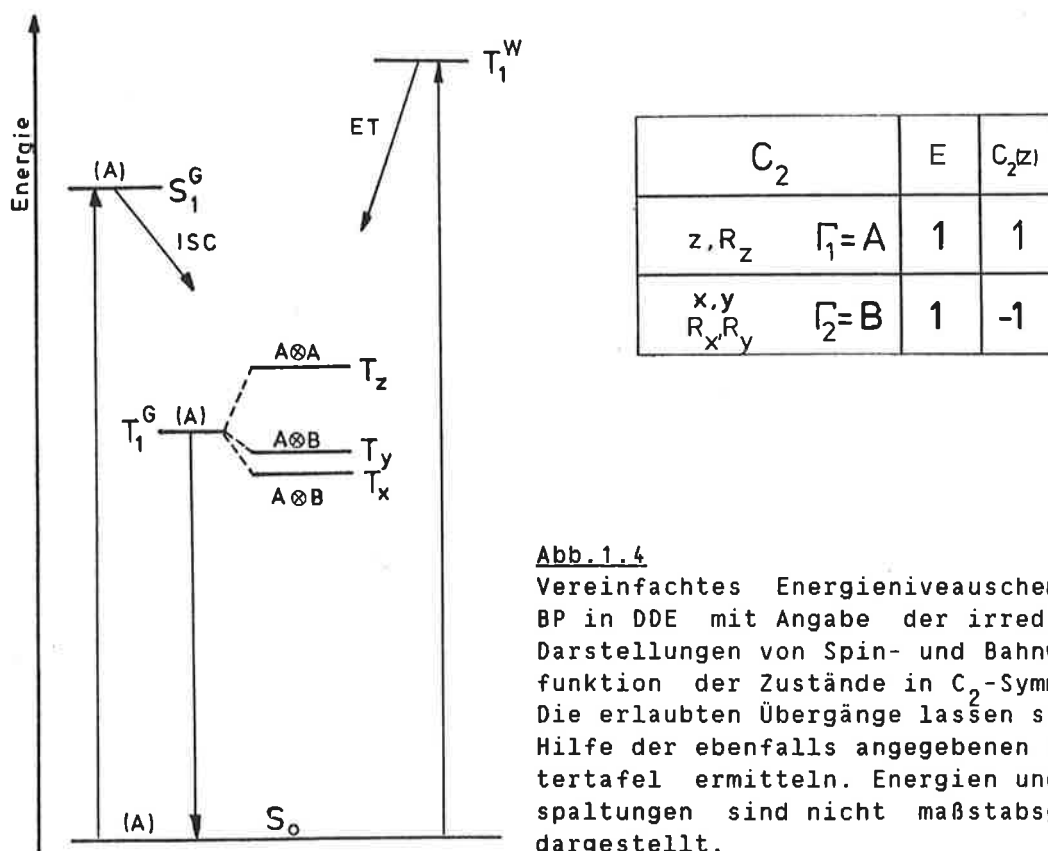


Abb. 1.4

Vereinfachtes Energieniveauschema von BP in DDE mit Angabe der irreduziblen Darstellungen von Spin- und Bahnwellenfunktion der Zustände in C_2 -Symmetrie. Die erlaubten Übergänge lassen sich mit Hilfe der ebenfalls angegebenen Charaktertafel ermitteln. Energien und Aufspaltungen sind nicht maßstabsgerecht dargestellt.

Die ISC-Rate ist mit 10^{12}s^{-1} /17/ sehr hoch und erklärt die hohe Quantenausbeute der Tripletbevölkerung von ≈ 1 (es wird praktisch keine Fluoreszenz beobachtet). Die Phosphoreszenzquantenausbeute beträgt 0.74 /32/. Ab etwa 364nm läuft die Anregung der Tripletzustände in den gemessenen Substanzen zu einem Großteil über den Triplettextizitanzustand des DDE-Kristalls.

Tabelle 1.1 zeigt schließlich die Triplettaufspaltungsparameter und g-Tensorelemente der vier Substanzen. Die Hauptachsen des Feinstruktur- und g-Tensors stimmen überein und ihre z-Achse liegt parallel zur Mo-

lekülachse z. Die Niveauanordnung in allen vier Fällen ist $Z > 0 > Y > X$. Zusätzlich sind noch die Winkel φ angegeben, um die die Feinstrukturachsen X und Y gegen die Molekülachsen x und y verdreht sind (z und Z liegen parallel). Die Werte von D und insbesondere E lassen sich nicht allein durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklären. Der Beitrag der von H_{S0} herrührt ist aber, wie in /33/ gezeigt wurde, höchstens von 2. Ordnung.

ZFS-Parameter	BP	DFBP	DCBP	DBBP
X/hc [cm ⁻¹]	-0.06962	-0.07375	-0.06917	-0.06550
Y/hc [cm ⁻¹]	-0.03484	-0.03733	-0.02783	-0.02114
Z/hc [cm ⁻¹]	0.10447	0.11122	0.09713	0.08649
g_{xx}	2.009	2.0019	1.9940	2.0009
g_{yy}	2.0021	1.9999	1.9996	2.0073
g_{zz}	2.0106	2.0136	2.0102	2.0163
φ	20°	19°	18°	8°

Tab. 1.1 Nullfeldaufspaltungparameter, g-Tensor Elemente und Winkel zwischen Molekül- und Feinstrukturachsensystem der 4 untersuchten Substanzen (zitiert aus /16/).

2 DIE KRISTALLE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am Benzophenonmolekül und verschiedenen zweifach halogenierten Benzophenonderivaten, eingebaut in einer Dibromdiphenyläther-Kristallmatrix (DDE), durchgeführt. Es handelt sich um folgende Moleküle:

BENZOPHENON	(BP)
4,4-DIFLUORBENZOPHENON	(DFBP)
4,4-DICHLORBENZOPHENON	(DCBP)
4,4-DIBROMBENZOPHENON	(DBBP)

Im Falle des 4,4-Dibrombenzophenons lagen auch noch perdeuterierte Proben vor (alle Phenylring-Protonen durch Deuterium ersetzt), und zwar die Systeme wo nur der Gast, nur der Wirt oder aber beide deuteriert sind. Bei der Auswahl solcher Mischkristallsysteme müssen, je nach Aufgabenstellung, verschiedene Kriterien zugrundegelegt werden. Für unsere Zwecke soll das Gastmolekül beim Einbau in den Kristall so wenig wie möglich gestört werden, denn man will die Eigenschaften von isolierten Molekülen untersuchen (z.B. Energiezustände und -aufspaltungen, An- und Abregungsmechanismen, Spindichten, usw.). Große Einflüsse der Umgebung auf die Gastmoleküle würden die Interpretation von Messergebnissen erschweren. Zweitens ist zu fordern, daß zumindest der niedrigste angeregte Triplettzustand des Gastes energetisch deutlich tiefer liegt als alle elektronischen Anregungszustände des Wirtskristalls, um Entvölkerung dieses Zustands über den Wirt zu verhindern. Gleichzeitig hat man dadurch einen zweiten Anregungsweg von T_1^G über die Wirtszustände zur Verfügung. Für Benzophenon und seine Derivate wurde mit DDE der ideale Wirtskristall für substitutionellen Einbau gefunden, welcher diese Kriterien erfüllt /6/.

2.1 Molekül- und Kristallstrukturen

Benzophenon und Dibromdiphenyläther sind aromatische, heterozyklische Moleküle mit einem Molekulargewicht von 182.2amu und 328.0amu. In der Abb.2.1 sind die Strukturformeln von BP (exemplarisch für die Benzophenonfamilie) und DDE wiedergegeben. Das übliche Molekülachsensystem

(MAS), bezogen auf die lokale C_{2v} Symmetrie der -C-O-C- bzw. -C-C(O)-C- Fragmente, hat seine z-Achse parallel zur Symmetrieachse und die x-Achse steht senkrecht zur Fragmentenebene.

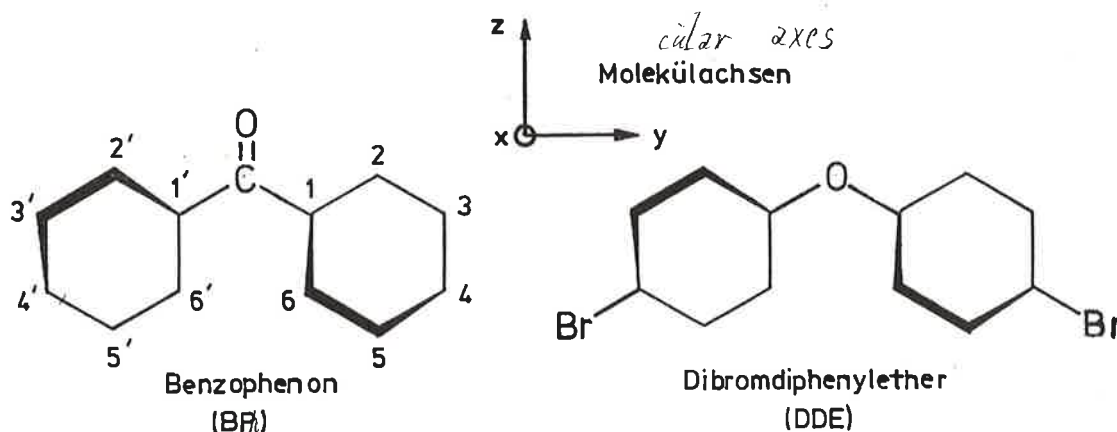


Abb.2.1 Molekülstrukturen von Benzophenon und 4,4'-Dibromdiphenyl-äther

Die Phenylringe beider Moleküle sind gegen diese Ebene verdreht, die Normalen der Ringebene bilden mit der x-Achse einen Winkel ϕ von

$$28^\circ \pm 2^\circ \text{ im Benzophenon /34/}$$

$$29^\circ \pm 2^\circ \text{ im DDE /35/}$$

Dadurch wird die Molekülsymmetrie auf C_2 verringert. Die Bindungswinkel zu den Ringen am zentralen C-Atom betragen 122° bzw. 129° .

Die Kristallstruktur von DDE bleibt durch den substitutionellen Einbau des BP bei nicht zu hohen Konzentrationen unverändert. Bei Zimmertemperatur bildet DDE orthorhombische Kristalle der Raumgruppe C_{2v}^{13} mit vier Molekülen in der Einheitszelle (Abb.2.2) Man unterscheidet außerdem noch zwei nichtäquivalente Positionen durch den Winkel, den die y-Achsen des MAS mit der b-Achse des Kristalls einschließen; er beträgt -1.40° in der Stellung A und $+1.40^\circ$ für die Stellung B /7/. Zur Einheitszelle (des DDE) liegen folgende Daten vor /36/:

Dimensionen:

$$\begin{aligned} a &= 7.62 \text{ \AA} \\ b &= 26.58 \text{ \AA} \\ c &= 5.73 \text{ \AA} \\ V &= 1160.55 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Spaltebene: a-c
c-Achse(Kristall) \parallel z-Achse(Molekül)

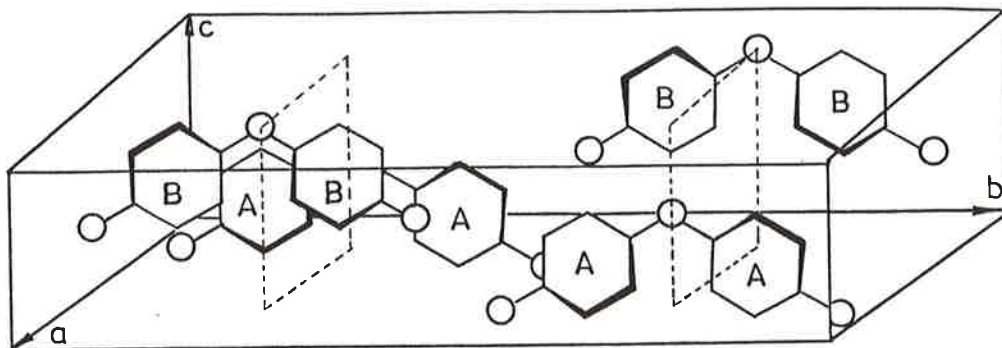


Abb.2.2 Einheitszelle des DDE-Kristalls mit den paarweise magnetisch äquivalenten Molekülen A und B.

2.2 Herstellung und Präparation der Kristalle

Alle Proben wurden im Labor von H. Zimmermann in der Abteilung Molekulare Physik hergestellt. Die eingewogenen Konzentrationen der Gastmoleküle im Wirtskristall betragen 1000 ppm bei DFBP, 2000 ppm bei DCBP und 5000 ppm in allen anderen Proben. Durch die sehr schön ausgeprägte Spaltebene (=ac-Ebene) war die Vorbereitung der Kristalle für die Messungen einfach. Aus den größeren dreieckigen Stücken wurden flache zylinderförmige Proben (Durchmesser 3 mm, Höhe 1.5-2 mm) mit Hilfe einer scharfen Klinge herauspräpariert. Diese Probenstücke wurden dann mit etwas Silikonfett mit der ac-Ebene auf dem Probenhalter befestigt.

3 DIE MESSAPPARATUR

Das Blockschaltbild auf der nächsten Seite zeigt die komplette Apparatur, an der die vorliegenden Messungen durchgeführt wurden. Grob läßt sie sich in die drei Untergruppen zur optischen Anregung, zur optischen Detektion und den Mikrowellenteil untergliedern (siehe Abb.(3.1)). Im folgenden werden die einzelnen Komponenten beschrieben.

3.1 Lasersystem für optische Anregung

Dieser Teil besteht aus einem durchstimmbaren Farbstofflaser (LAMDA-PHYSIK FL 2000) welcher von einem gepulst arbeitenden Excimerlaser (LAMDA PHYSIK EMG 100) gepumpt wird. Der Pumplaser arbeitet mit XeCl bei einer Wellenlänge von $\lambda=308\text{nm}$ (UV) und liefert kurze Pulse von ca. 15ns Dauer mit einer Energie von 150-200mJ pro Puls, je nach Gasfüllung und eingestellter Hochspannung. Zur Anregung der Triplettzustände muß die Wellenlänge der Lichtpulse variiert werden können. Deshalb wird der Farbstofflaser mit den 2 Farbstoffen QUI ($\lambda=360-410\text{nm}$) und DMQ ($\lambda=340-390\text{nm}$) bei verschiedenen Wellenlängen betrieben. Die maximal erreichbare Energie der Pulse nach dem Farbstofflaser betrug etwa 10 mJ. Über zwei Umlenkspiegel trafen die Anregungslichtpulse von unten auf die im Kryostat befindliche Probe.

3.2 Phosphoreszenzdetektion

Von der Probe emittiertes Phosphoreszenzlicht wird auf den Eintrittspalt eines hochauflösenden Monochromators (Jobin-Yvon THR, Gitter 2000 Striche/mm) fokussiert und danach von einem Photomultiplier detektiert. Das Signal vom Photomultiplier wird entweder während des Justierens des Laserstrahls auf die Probe direkt auf einem Oszilloskop beobachtet, oder sonst über einen Verstärker und Diskriminator (PAR 1121A) vom Photon-Counting-System (Ortec 9315,9320,9325) aufgenommen. Damit lassen sich, durch Zählen einzelner Photonen, selbst sehr schwache Lichtintensitäten nachweisen. Der Monochromator ist ausgestattet

mit einem Schrittmotor für ein automatisches Wellenlängen-Scanning zwischen 0.06 und 300 A/min. Insgesamt dient dieser Teil zur Aufnahme von Phosphoreszenz- und ODMR-Spektren und für MIDP(microwave induced delayed phosphorescence)-Messungen.

3.3 ESE-Spektrometer

Mittels dieses Teils der Apparatur werden die eigentlichen Informationen über die Tripletzustände ermittelt. Kurze Mikrowellenpulse werden auf die zu untersuchenden Substanzen eingestrahlt und die Antwort des Systems auf die Störung gemessen.

Die Mikrowelle (X-Band, $\nu \approx 9.1$ GHz) wird von einer Mikrowellenbrücke (BRUKER ER 042 MRH, ausgestattet mit einem Klystron), geliefert, wie sie üblicherweise für ESR-Messungen verwendet wird. Die Frequenzstabilisierung besorgt die AFC der Brücke über einen separaten externen Referenzresonator, der vorher auf die genaue Resonanzfrequenz des Messresonators eingestellt wird, weil im Pulsbetrieb nicht auf diesen Resonator stabilisiert werden kann. Die Frequenzschwankungen waren von der Größenordnung 10kHz. Über ein 50 Ω Kupferkoaxialkabel wird die Mikrowelle weitergeleitet auf einen DC-Block und einen Richtkoppler, der die MW-Leistung aufteilt. Der größere Anteil gelangt über einen Phasenschieber auf den Mischer im Detektionszweig.

Aus der um 10dB abgeschwächten Mikrowelle werden nun mit zwei PIN-Diodenschaltern und einem TWT-Leistungsverstärker die Mikrowellenpulse geformt und verstärkt. Vor der TWT (Hughes 1277A, 20W) liegt eine schnelle PIN-Diode (MA 8429-112, 8-12GHz, Schaltzeit 5ns) in ECL-Logik, die für eine kurze Zeit öffnet und einen MW-Puls erzeugt. In der nachfolgenden TWT wird er auf ca. 15W verstärkt und über die zweite PIN-Diode (SDI 1508, 4-12GHz, TTL-Logik) und einen Zirkulator auf den Resonator geleitet. Diese zweite Diode blockt die hohe Rauschleistung der TWT im Leerlaufbetrieb nach dem Puls ab und verhindert somit Störungen des beobachteten Signals während der Detektionsphase. Zur Ansteuerung der MW-Schalter stehen drei Pulsgeneratoren (BNC7030 und 7033) zur Verfügung. Jeder liefert zwei Schaltpulse mit einer kontinuierlich von 20ns bis 1.36 μ s einstellbaren Länge. Die Verzögerungszeit zwischen zwei Pulsen ist wählbar von 1ns bis 99ms in Schritten von 1ns. Die Möglichkeiten zur Erzeugung von Pulsfolgen werden an anderer Stelle beschrieben. Nach Addition und Umwandlung in

ECL- bzw. TTL-Logiksignale werden sie den Schaltern zugeführt. Getriggert werden die Pulsgeneratoren und weitere Geräte von einem im Hause gebauten Rate-Generator. Die verschiedenen Einwegleitungen (Unilines) zwischen den einzelnen Bauteilen verhindern z.B., daß reflektierte MW-Leistung in die TWT-Verstärker gelangt.

Ein Zirkulator trennt den Anregungsteil des ESE-Spektrometers vom Detektionszweig, wo die im Resonator induzierten Signale aufgenommen und weiterverarbeitet werden. Am Anfang des Detektionsteils befindet sich ein rauscharmer TWT-Verstärker (Watkins-Johnson, 35dB, Rauschzahl 6.5dB). Um aus den Mikrowellensignalen das Spinecho zu erhalten, wird eine spezielle Art der Gleichrichtung -das Prinzip der phasenempfindlichen Detektion- angewandt. Dazu wird das verstärkte Signal im Double-Balanced-Mixer (RHG DM8-12AB 16-313-1) mit dem vom Richtkoppler abgezweigten Anteil der Mikrowelle als Referenzsignal gemischt. Mit dem Phasenschieber läßt sich die relative Phase der beiden Eingangssignale am Mischer einstellen. Am Mischerausgang steht jetzt das demodulierte Signal mit den wesentlichen Informationen zur Weiterverarbeitung bereit. Zur Justierung der Phase und der genauen Pulslänge betrachtet man das Echo auf einem schnellen Oszilloskop (Tektronix 7104); bei der Messung jedoch erfolgt die Datenaufnahme mit einem Transientenrecorder (Tektronix 7612D) in Verbindung mit einem Mikroprozessorsystem. Der Transientenrecorder digitalisiert das zeitliche Signal in 2048 Kanälen mit einer höchsten Auflösung von 5ns pro Kanal. $2^8=256$ Bits beträgt seine Auflösung auf der Amplitudenskala. Vor der Datenaufnahme wurde das Signal wegen der geringen Intensität in der Regel noch um 20dB verstärkt (Fast Preamplifier Ortec 9301).

3.4 Mikroprozessorsystem

Die wesentliche Datenaufnahme und -verarbeitung sowie die Ansteuerung einiger Geräte während der Messung übernimmt ein Mikrocomputer (Texas Instruments TMS 990). Gekoppelt mit dem Rechner sind die Feldregeleinheit zum automatischen -aus und in Resonanz fahren- des Magnetfeldes und die drei Pulsgeneratoren für die Mikrowellenschalter. Über den Rechner kann damit die Verzögerung zwischen (zur Zeit maximal) drei Pulsen unabhängig voneinander in beliebiger Weise programmiert werden. Als wichtigste Aufgabe für das Rechnersystem ist aber die Datenaufnahme und -auswertung anzusehen. Wesentlich dabei ist die Program-

mierung und Steuerung des Transientenrecorders und die Datenübertragung vom Recorder zum Rechner. Alle Funktionen des Transientenrecorders, wie z.B. Art der Datenaufnahme, Anzahl der Akkumulationen, Zeitauflösung, Empfindlichkeit usw. lassen sich programmieren.

Somit kann für jedes beliebige 2- und 3-Pulsexperiment, durch Festlegen der äußeren Bedingungen und Programmieren der Einstellung der zu steuernden Geräte, eine Messreihe weitgehend automatisch durchgeführt werden. Die Flexibilität des Systems wird erreicht durch ein umfangreiches Rechnerprogramm mit zahlreichen Unterprogrammen. Das Zusammenwirken dieser Unterprogramme, die sich in Steuer-, Auswertungs- und Ausgabeeinheiten einteilen lassen, ist selbst wieder fast beliebig programmierbar.

Nach der Aufnahme und Übertragung der Messdaten auf den Rechner werden diese sofort gesichert durch Abspeichern auf Diskette, um für spätere Auswertung zur Verfügung zu stehen. Eine erste Bearbeitung der Spektren erfolgt schon unmittelbar nach der Aufnahme, indem zum Beispiel die Echoamplitude abzüglich der Nulllinie berechnet und ausgegeben wird. Dies dient dazu, bereits während der Messung einen Überblick über das Ergebnis zu bekommen. Zu jedem Spektrum wird ein Protokoll der wichtigsten Einstellungen der Apparatur ausgedruckt. Weitere Teile des Programms und andere Programme sind zur endgültigen Datenbearbeitung vorhanden. Ein großer Teil der Steuerung und Automatisierung wurde bereits während früherer Arbeiten an der Apparatur entwickelt und eingerichtet, insbesondere von J.Sigg, T.Prisner und D.Meenenga /37,38,39/, und im Rahmen dieser Arbeit vervollständigt. Wichtigstes Ziel der ganzen Automatisierung ist es, eine rasche Durchführung einzelner Messreihen zu erreichen, da die gesamte Messzeit bei Tieftemperaturmessungen durch die Heliumstandzeit -in unserem Fall auf ca. 6 Stunden- begrenzt ist.

3.5 Kryostat, Resonator und Magnetfeld

Als Messresonator findet ein Slotted-Tube Typ Verwendung /40,41/, der sich durch seine offene Konstruktion auszeichnet und besonders für ODMR- und ESE-Experimente geeignet ist, wo einfacher Lichtzutritt erforderlich ist. Die Proben sitzen auf einem Stift aus KEV-L, der in den Resonator ragt. Ein Drehmechanismus ermöglicht die Rotation der Proben um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld.

Der ganze Resonator befindet sich in einem Helium-Badkryostat, der durch einen Stickstoff- und einen Hochvakuummantel nach außen isoliert ist um Heliumverluste möglichst gering zu halten. Störende Bläschenbildung im flüssigen Helium oberhalb des λ -Punktes bei $T=2.17^{\circ}\text{K}$ wird durch Erniedrigung des Dampfdrucks über dem Helium auf etwa 1 mbar (entsprechend $T=1.3^{\circ}\text{K}$) vermieden.

Der untere Teil des Kryostaten ragt in den Luftspalt eines Magneten (BRUKER 0-0.6T). Die Feldsteuerung übernimmt eine Hallregeleinheit (BRUKER BH 11 D) mit einer Stabilität von $\Delta B \leq 10\text{mG}$, gemessen wird das Feld mit der Protonensonde eines Gaußmeters.

4 EXPERIMENTELLE METHODEN

4.1 Magnetische Resonanz und Spin-Echos

Zur makroskopischen Beschreibung magnetischer Resonanzexperimente (NMR und ESR) wurden 1949 von F. Bloch die nach ihm benannten Bewegungsgleichungen der Magnetisierung in einem äußeren Magnetfeld eingeführt. In einfachster Form lauten sie:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\tag{4.1}$$

M steht für die makroskopische Magnetisierung, T_1 und T_2 sind die phänomenologisch eingeführten longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten. Magnetische Resonanz ist also unter anderem ein Verfahren, aus dem zeitlichen Verlauf der Magnetisierung diese, für Spingitter- und Spin-Spin-Relaxationsprozesse charakteristischen Zeitkonstanten, zu messen. Als Experimentiermethode verwenden wir die zeit aufgelöste Elektronenspin-Resonanz (auch Elektronen-Spin-Echo-Methode genannt). Sie beruht auf den Entdeckungen von E.L. Hahn, der 1950 erstmals Spinechos in der NMR beobachtete /42/. Die Beschreibung gepulster magnetischer Resonanz kann auf zwei Arten erfolgen. Bei rein quantenmechanischer Behandlung wird meist der Dichtematrixformalismus in Verbindung mit dem geometrischen Modell von Feynmann, Vernon und Hellwarth (kurz FVH-Modell) /43/ angewendet. Darauf wird im Anhang eingegangen. An dieser Stelle wollen wir nur einen halbklassischen Ansatz behandeln und ein anschauliches Bild der Entstehung von Spinechos entwerfen.

Wir betrachten zu Beginn des Experiments ein Ensemble von Elektronen in einem äußeren magnetischen Feld B_0 , das eine Nettomagnetisierung

$M = \sum_i m_i$ als Summe über die einzelnen magnetischen Momente entlang der Feldrichtung besitzt. Die Feldrichtung sei als die z-Achse eines Laborkoordinatensystems gewählt. Die Situation zu Beginn ist in Abb.4.1a gezeigt. Die Magnetisierung präzediert um B_0 mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma B_0$. Durch Einstrahlung eines elektromagnetischen Feldes (Mikrowellen) der Frequenz ω nahe ω_0 und Feldstärke B_1 erzeugen wir ein effektives Feld $B_{\text{eff}} = (B_0^2 + B_1^2)^{1/2}$, um welches die Magnetisierung dann präzediert.

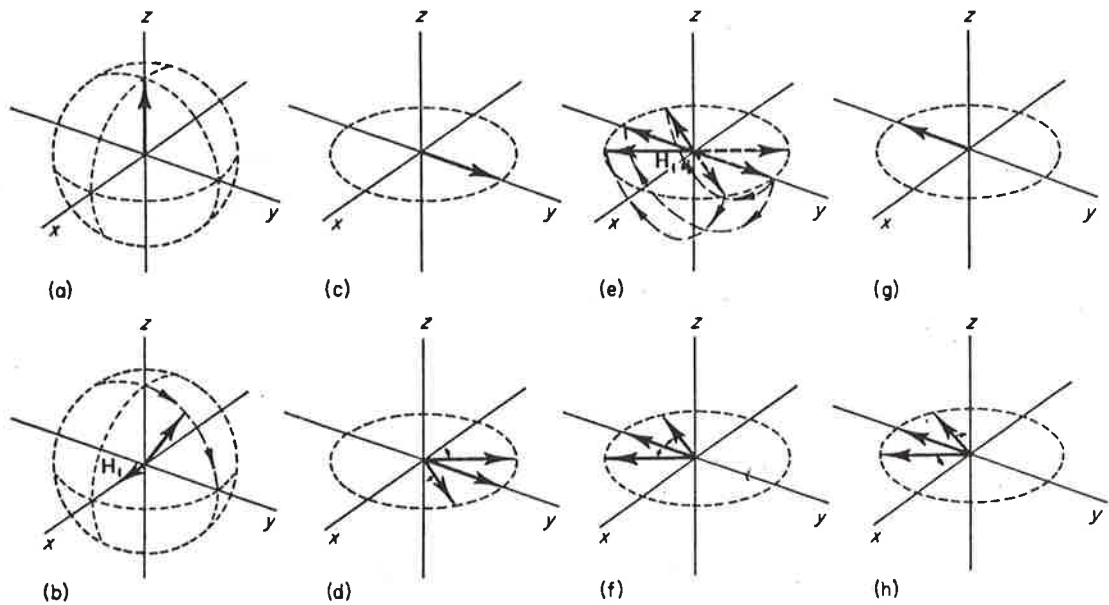


Abb.4.1a-h Schematische Darstellung der Entstehung eines Spinechos anhand der zeitlichen Entwicklung der makroskopischen Magnetisierung.

Zur Vereinfachung transformiert man in ein mit ω_0 um die z-Achse rotierendes Koordinatensystem. Ist die Mikrowellenfrequenz in Resonanz, d.h. ω gleich der Larmorfrequenz, reduziert sich das Problem im rotierenden Koordinatensystem auf die Bewegung der Magnetisierung unter dem Einfluß des Feldes B_1 entlang der x-Achse. M beginnt nun um die x-Achse zu präzedieren mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ (Abb.4.1b). Wird die Mikrowelle nur für eine kurze Zeit t_p eingeschaltet, bewegt sich die Magnetisierung M um einen Winkel $\theta = \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p$. Ist die Dauer des Mikrowellenpulses gerade so gewählt, daß $\theta = \pi/2$ beträgt, spricht man von einem 90° Puls. Nach dem Ende eines 90° Pulses liegt die Magnetisierung in der x-y-Ebene entlang der y-Achse (Abb.4.1c). In der Zeit t nach dem Puls zerfällt diese transversale Magnetisierung, hauptsächlich aufgrund von statischen Inhomogenitäten des B_0 -Feldes in der

Probe, wodurch die einzelnen Spins mit geringfügig unterschiedlichen Larmorfrequenzen präzedieren (Abb.4.1d). Dieses Auseinanderlaufen der Spinpakete führt zu einer reversiblen Abnahme der Phasenkohärenz, im Gegensatz zu einem irreversiblen Verlust der Phasenbeziehung der individuellen Spinpakete durch willkürliche Phasensprünge infolge von Spin-Spin-Wechselwirkungen. Im Spin-Echo-Experiment wird nun nach einer Zeit $t=\tau$ ein zweiter Mikrowellenpuls auf das System eingestrahlt, diesmal mit einer Länge $\gamma B_1 t_p = \pi$ (180° -Puls). Die individuellen Spins werden dadurch gerade um die x-Achse umgeklappt (Abb.4.1e). Jetzt beginnen die einzelnen magnetischen Momente wieder zusammenzulaufen, da ihre relative Lage umgekehrt wurde, aber der Umlaufsinn der Präzession unverändert ist (Abb.4.1f). Somit ist nach einer Zeit $t=2\tau$ wieder die ursprüngliche transversale Magnetisierung (bis auf eine Abnahme durch irreversible Phasenverluste und T_1 -Prozesse) vorhanden, welche im Resonator ein MW-Signal induziert (Abb.4.1g). Dieses Signal wird als Spinecho detektiert, bevor die Phasenkohärenz der Spinpakete erneut verloren geht. (Abb.4.1h). Zur Vervollständigung sei noch erwähnt, daß die vorgestellte Beschreibung auf den folgenden drei Annahmen beruht.

- Der resonante Übergang ist inhomogen verbreitert mit Breite $\Delta\omega$.
- Für die Stärke des MW-Feldes B_1 soll gelten:

$$\Delta\omega \ll \omega_1 = \gamma B_1$$
- Die Dauer t_p der Pulse ist viel kleiner als die Zeit zwischen den Pulsen.

Das Pulsschema eines solchen 90° - 180° -Echo-Experiments zeigt die Abb.4.2 mit einem zugehörigen experimentell aufgenommenen Echo.

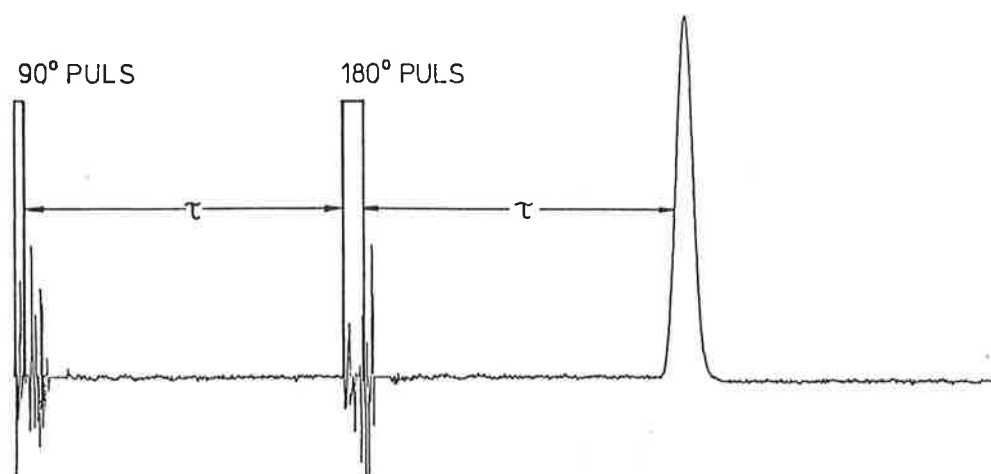


Abb.4.2 90° - 180° -Pulsfolge und zugehöriges gemessenes Spinecho, wie es bei den untersuchten Systemen typischerweise auftritt.

4.2 Relaxationszeiten

In den Blochgleichungen tauchen zwei verschiedene Relaxationszeiten T_1 und T_2 auf. Die transversale oder Spin-Spin-Relaxationzeit T_2 hat direkten Bezug zum Spin-Echo-Experiment. Verlängert man nämlich die Zeit τ zwischen den beiden Pulsen, beobachtet man eine Abnahme der Echoamplitude. Dies entspricht einem irreversiblen Magnetisierungszerfall im Gegensatz zum reversiblen Verlust der Magnetisierung, der durch den 180° Refokussierungspuls wieder rückgängig gemacht wird. Für die Spin-Spin-Relaxation sind im wesentlichen zwei Prozesse verantwortlich:

- Statische Schwankungen des Magnetfeldes innerhalb der Probe führen zu lokalen Änderungen in den Larmorpräzessionsfrequenzen der individuellen Spins. Ursache sind z.B. äußere Feldinhomogenitäten, Kristallbaufehler, Isotopeneffekte, usw. Das resultierende Aufwackeln der Magnetisierung im rot. Koordinatensystem führt zum schnellen Abfall des freien Induktionssignals (FID), und ist reversibel.
- Andere Wechselwirkungen ändern zwar nicht die Präzessionsfrequenz der Spins, führen aber durch ihren stochastischen Charakter zu irreversiblen Phasensprüngen. Ursache sind jetzt mikroskopische Prozesse wie z.B. Spin-Flip-Flops durch dipolare Wechselwirkung zwischen echoerzeugenden Spins.
- Ein dritter Mechanismus bewirkt ebenfalls einen irreversiblen Verlust der Phasenbeziehung der Spins, diesmal durch statistische lokale Magnetfeldschwankungen aufgrund von Flip- und Flip-Flop-Prozessen einer anderen Spinsorte (Kern- oder Elektronenspins) in der Umgebung. Die Folge sind Fluktuationen der Larmorfrequenzen, auch spektrale Diffusion genannt. Auf sie wird im Anhang noch näher eingegangen.

Im freien Induktionszerfall (FID) zeigen sich beide (reversible und irreversible) Effekte, während die Echozerfallsfunktion (Amplitude aufgetragen gegen τ) nur die Spin-Spin-Relaxationszeit wiedergibt. T_2 ist eigentlich nur für einen rein exponentiellen Zerfall definiert als

$$M(t) = M(0) \exp(-t/T_2) \quad (4.2)$$

Oft besitzt die Zerfallsfunktion eine kompliziertere Zeitabhängigkeit, und man führt dann die Phasengedächtniszeit T_M als die Zeit ein, zu der die Echoamplitude auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgefallen ist.

Spin-Gitter-Relaxation dagegen zerstört die Magnetisierungskomponente in z-Richtung und versucht, wie der Name schon andeutet, das Spinsystem ins thermische Gleichgewicht zurückzubringen durch Kopplung an die Umgebung. T_1 ist im Gegensatz zu T_2 kein energieerhaltender Prozess. Zur Messung von T_1 mit einem ESE-Experiment werden meist 3 Pulse benötigt. Der erste Puls (180°) bringt die Magnetisierung in negative z-Richtung. Von dort beginnt sie durch Spin-Gitter-Relaxation zu zerfallen, und nach einer Zeit T , die variiert wird, mißt man die resultierende Magnetisierungskomponente M_z mit einer normalen 2-Puls-Folge (bei festgehaltenem τ). M_z in Abhängigkeit von T veranschaulicht dann die Spin-Gitter-Relaxation. Im folgenden sei diese Pulsfolge auch als T_1 -Experiment bezeichnet.

Es soll noch erwähnt werden, daß man sich die Wirkung eines 90° -Pulses vereinfacht als Gleichbesetzung zweier kohärenter Zustände veranschaulichen kann, während ein 180° -Puls eine Besetzungsinversion bewirkt.

4.3 Spinecho-Messungen an Tripletzuständen

Spin-Echo-Experimente sind, wie wir gesehen haben, gut geeignet um Zeitkonstanten wie T_1 und T_2 eines Spinsystems zu messen. Meist hat man es dabei mit einem zeemannaufgespaltenem 2-Niveau-System mit Spin $1/2$ im Grundzustand zu tun. Einige Besonderheiten sind bei den in dieser Arbeit untersuchten angeregten Tripletzuständen zu berücksichtigen. Wie schon erwähnt, ist bei Temperaturen des flüssigen Heliums und darunter ($T \leq 4.2^\circ\text{K}$) die Spin-Gitter-Relaxationszeit innerhalb des Tripletzustands meist sehr viel länger als seine Lebensdauer. Zum zweiten liegt, wegen der Spinmultiplizität, ein 3-Niveau-System vor. Wenn aber die Relaxation vernachlässigt werden kann, sind die 3 Unter-niveaus voneinander isoliert und können als drei 2-Niveau-Systeme behandelt werden. Wir beschränken uns darauf, die beiden Subsysteme mit $\Delta m_s = \pm 1$ zu untersuchen, da der verbotene $\Delta m_s = 2$ Übergang unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (fast gleiche Bevölkerung der beiden beteiligten Niveaus aufgrund der Zustandsmischung im äußeren Feld) kaum beobachtbar ist. Für die Messungen ergibt sich dann folgendes Bild:

Ein Serie von 2-Puls Spinecho-Experimenten (90° - 180° -Pulsfolge) liefert den üblichen transversalen Magnetisierungszерfall (siehe Abb.4.3) und die Phasengedächtniszeit T_M und damit Informationen über Spin-

Spin-Relaxationsprozesse. Nähere Betrachtungen und Ergebnisse dazu werden im Kapitel 6 behandelt.

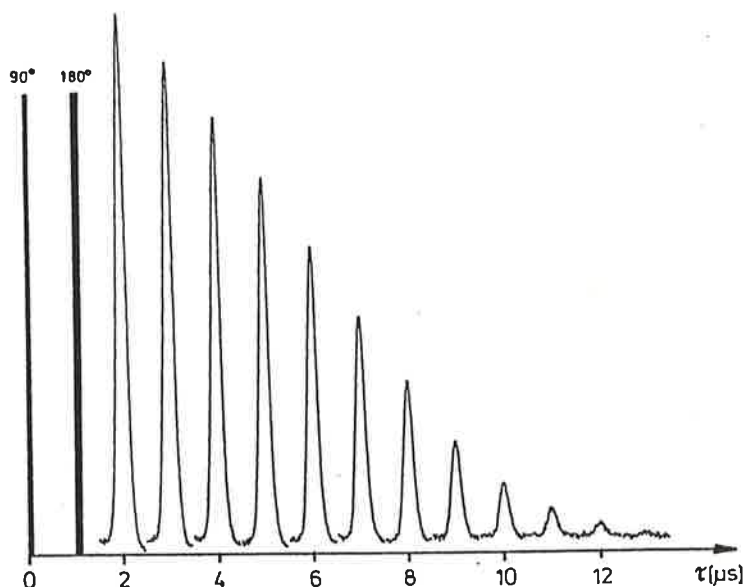


Abb.4.3 2-Puls-Echo-Zerfall zur Messung von Spin-Spin-Relaxation. Die Abb. zeigt den charakteristischen Verlauf des Abklingens der Echoamplitude bei den untersuchten Substanzen.

Eine dem T_1 -Experiment vergleichbare Pulsfolge mißt jetzt nicht die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , sondern die Lebensdauer des angeregten Zustands bzw. die Besetzungsverhältnisse der betrachteten Unterniveaus. Dazu wird nach einer Verzögerungszeit T bezüglich der Laserpulsanregung eine 90° - 180° -MW-Pulsfolge mit fest eingestelltem Abstand τ auf die Probe eingestrahlt und die zugehörige Echoamplitude aufgezeichnet. T wird dann schrittweise erhöht.

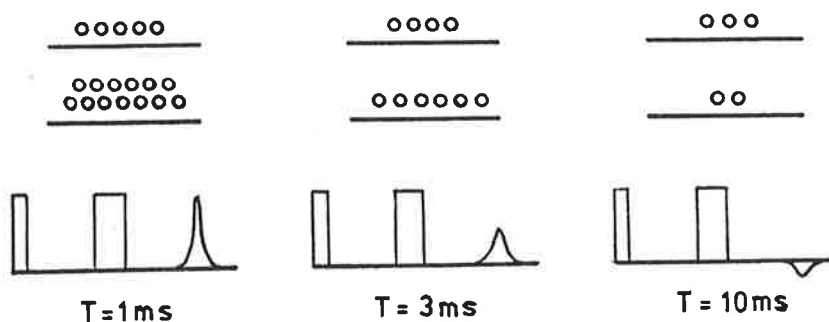


Abb.4.4 Zeitliche Entwicklung der Besetzungsverhältnisse in zwei der drei Triplettniveaus und ihre Messung mit Spinechos. T ist die Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und MW-Pulsfolge.

In Abb.4.4 ist dies schematisch für verschiedene Zeiten T dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die momentane Besetzung der zwei Niveaus angedeutet. Die Echoamplitude ist ein Maß für die Besetzungsdifferenz der beiden Triplettniveaus:

$$I(t) = C \cdot \Delta n(t) = C [n_i(t) - n_j(t)] \quad (4.3)$$

wobei n_i, n_j die momentanen Besetzungen sind und die Konstante C im wesentlichen apparativ bedingt ist. Mit Gleichung (1.39) folgt dann:

$$I(t) = C \cdot \{s_i \exp(-k_i t) - s_j \exp(-k_j t)\} \quad (4.4)$$

Aus der Analyse der Echoabklingkurve erhält man schließlich die vier Parameter s_i, s_j, k_i und k_j . Da im Falle des Benzophenons und seiner Derivate die Anfangsbesetzungen sehr unterschiedlich sind (2 der 3 Niveaus sind nur gering bevölkert), lassen sich deren Parameter mit diesem Verfahren weniger genau bestimmen. Dieses Problem umgeht man, indem zusätzlich direkt nach dem Laserpuls ein 180° -Puls eingestrahlt wird. Dieser kehrt die Besetzung je zweier Niveaus in unserem eigentlichen 3-Niveau-System des Tripletzustands um, je nachdem an welchem Übergang gemessen wird (die hohe Besetzung des $|T_0\rangle$ -Niveaus wird in das $|T_+\rangle$ bzw. $|T_-\rangle$ -Niveau gebracht und umgekehrt). Dadurch wird die Genauigkeit der Messungen zum Teil deutlich erhöht.

Pro Meßzyklus (d.h. Aufnahme eines Echospektrums zu einer eingestellten Kombination von T und τ) wird das Echosignal ON-Resonanz N -mal aufakkumuliert ($N=100-2000$, in der Regel 500 mal), dann das Magnetfeld um 100 Gauß aus der Resonanz gefahren und das OFF-Resonanz-Signal genauso oft subtrahiert. Die große Anzahl von Akkumulationen ist notwendig zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Das Spektrum wird auf Diskette abgespeichert und später ausgewertet.

4.4 Zum Ablauf der Messungen

a) Hoch- und Niederfeldmessungen:

In Abb.4.5 ist die Abhängigkeit der Triplettniveaufspaltung vom angelegten Magnetfeld für Benzophenon in der Orientierung $B_0 \parallel Z$ dargestellt. 3 Übergänge zwischen den Triplettniveaus sind möglich:

- A: $|T_0\rangle \rightarrow |T_- \rangle \quad \Delta m_s = -1$ Niederfeldübergang
 B: $|T_0\rangle \rightarrow |T_+ \rangle \quad \Delta m_s = +1$ Hochfeldübergang
 C: $|T_+ \rangle \rightarrow |T_- \rangle \quad \Delta m_s = 2$ verbotener Übergang

Am Kreuzungspunkt der Niveaus $|T_+ \rangle$ und $|T_0 \rangle$ sind die Übergänge A und C energieentartet (Level Anticrossing). Für die durch den Resonator festgelegte Resonanzfrequenz von $\nu_0 \approx 9.085\text{GHz}$ sind die Übergänge A-C in die Abb.4.5 eingezeichnet.

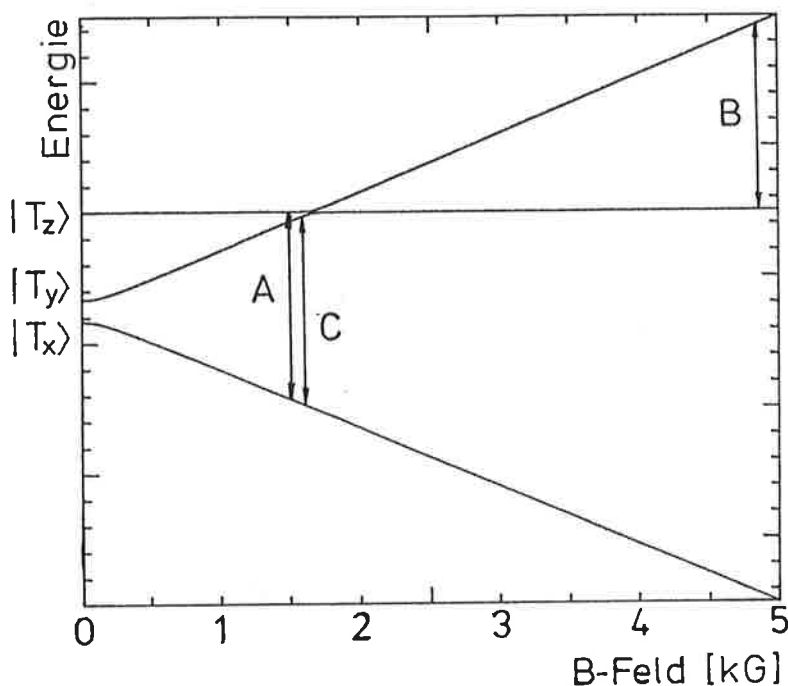


Abb.4.5 Zeemannaufspaltung der Triplettunterniveaus im äußeren Magnetfeld und Übergänge. Orientierung $B_0 \parallel z$.

Die Messungen am Hoch- und Niederfeldübergang wurden bei $T=1.3^{\circ}\text{K}$ (gemessen über den Dampfdruck des flüssigen Heliums) in folgenden Magnetfeldern (MW-Frequenz $\nu=9.085\text{GHz}$) durchgeführt:

Substanz	BP	DFBP	DCBP	DBBP
B_0 Hochfeld	4884	4986	4695	4592
(Gauß) Niederfeld	1539	—	1675	1827

b) Probenjustierung:

Eine wichtige Voraussetzung für magnetische Resonanzexperimente im Magnetfeld ist die Kenntnis der relativen Orientierung von Probe und Feld. Bevor eine Messung an den Benzophenonkristallen durchgeführt werden kann, muß daher die Ausrichtung der Moleküle in Bezug auf das Magnetfeld erfolgen, und zwar so, daß B_0 parallel zu einer der Feinstrukturachsen X, Y oder Z liegt. In der Regel wählt man $B_0 \parallel Z$ wegen der Bevölkerungsverhältnisse im Triplettzustand. Man nutzt dazu die Tatsache aus, daß Z parallel zur kristallographischen c-Achse ist und diese wiederum in der Spaltebene a-c des Kristalls liegt. Der Probenhalter ist so konstruiert, daß B_0 ebenfalls in dieser Ebene liegt und die Probe um eine dazu senkrechte Achse gedreht werden kann. Zum Auffinden der richtigen Orientierung hat sich ein ODMR-Experiment als schnelles und praktisches Verfahren mit genügender Genauigkeit erwiesen.

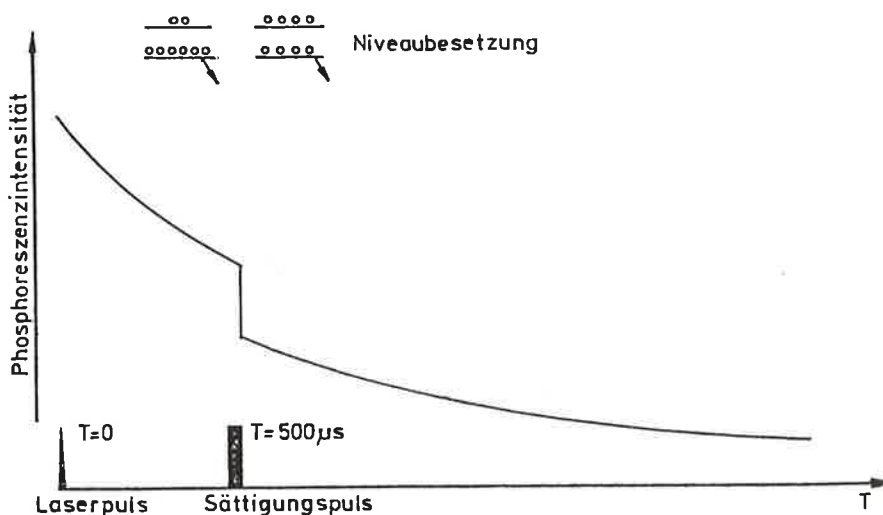


Abb. 4.6 ODMR-Experiment zur Orientierung der Proben. Bei paralleler Ausrichtung von B und z tritt bei Sättigung des Übergangs A oder B eine sprunghafte Änderung in der Phosphoreszenz auf.

Man geht wie folgt vor:

- Einstellung der Apparatur auf Resonanzbedingung für einen Hoch- oder Niederfeldübergang.
- Einstrahlung eines sättigenden MW-Pulses mit einer gewissen Verzögerung T_{del} zum Laserpuls (ca. 0.5ms).
- Drehen des Kristalls bei gleichzeitigem Beobachten des Phosphoreszenzabfalls auf einem Oszilloskop.

Stimmen z-achse und Richtung des Magnetfeldes überein, ändert sich die Phosphoreszenzintensität zum Zeitpunkt T_{del} sprunghaft, da durch die Erfüllung der Resonanzbedingung die Besetzung der Niveaus plötzlich geändert wird (schematisch dargestellt in Abb.4.6). Die erreichbare Genauigkeit der Ausrichtung ist $\leq 2^\circ$.

c) Länge der MW-Pulse:

Werte für die zu wählende Dauer der 90° und 180° Pulse bei den durchgeführten Messungen waren schon von einer früheren Arbeit her bekannt /38/. Das dort angegebene Transient-Nutation-Experiment zur Pulslängenbestimmung erübrigte sich also. Bei der Messung wurden deshalb zunächst diese Zeiten von 60ns und 120ns an den Pulsgeneratoren zur Ansteuerung der PIN-Schalter eingestellt und dann das Echo optimiert. Eine Messung der tatsächlichen MW-Pulslängen nach dem zweiten PIN-Schalter ergab Werte von 40ns und 80ns. Daraus läßt sich auch einfach die MW-Feldstärke B_1 im Resonator berechnen.

Aus $\theta = \omega_1 t_p$ und $\omega_1 = \gamma B_1$ folgt /44/:

$$B_1 = \frac{\pi}{2\gamma t_p} = 2.2 \text{ Gauß} \quad (4.5)$$

5 ERGEBNISSE

5.1 Allgemeines

Die Messmethoden und die Durchführung der Experimente sind im vorigen Kapitel beschrieben worden. Jetzt sollen die Ergebnisse der Messungen dargestellt und diskutiert werden. Die gemessenen Parameter des Triplettzustands in den vier untersuchten Substanzen (eingewogene Konzentrationen in Klammern) BP (5000ppm), DFBP (1000ppm), DCBP (2000ppm) und DBBP (5000ppm) in DDE werden vorgestellt und anhand der T_2 -Messungen Spin-Spin-Relaxationsmechanismen untersucht. Außerdem werden Vergleiche mit früheren Messungen angestellt.

5.2 Bevölkung und Zerfall der Triplettzustände

Mit dem in Kap.4.3 beschriebenen 2-Puls-Experiment, dessen zeitlicher Abstand T zum anregenden Laserpuls schrittweise vergrößert wird (bei festem $\tau=2\mu\text{s}$), konnten die absoluten Zerfallsraten k_i und die relativen Bevölkungsraten s_i (und damit die stationären Besetzungsverhältnisse und elektronischen Polarisierungen) der Triplettzustände der vier Substanzen bestimmt werden, mit einer Ausnahme beim DFBP. Die Abb.5.1 zeigt 3 bei einer solchen Messung aufgenommene Spinechos.

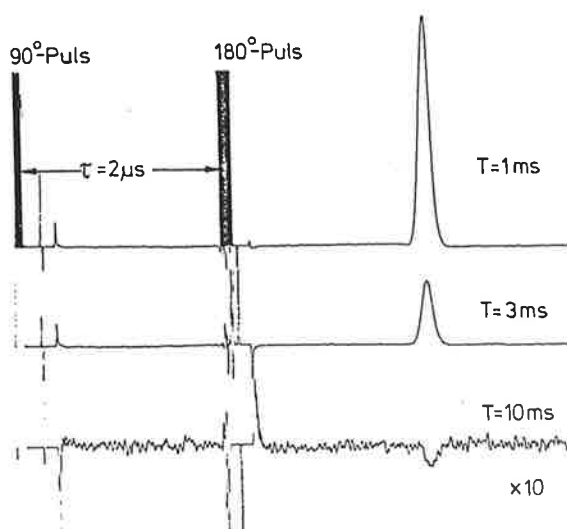


Abb.5.1
Aufgenommene Spinechos zur Messung des Triplettzerfalls. Vergleiche mit den Abb.5.2-5.5.

Daten:
DBBP in DDE, Niederfeld 1824 Gauß
Anregung $S_0 \rightarrow S_1$, 388.6 nm, $T=1.3$ K
500 Akkumulationen.

Die Messungen erfolgten für beide Anregungswege des Gasttriplettzustands im Wirtskristall, einmal durch direkte Einstrahlung von UV-Licht bei 386-389nm ($S_0 \rightarrow S_1^G \rightarrow T_1^G$ Übergang) oder Anregung ins Triplettexzitonenband des DDE ($S_0 \rightarrow T_1^W \rightarrow T_1^G$ Übergang) mit seiner unteren Bandkante von 364.6nm /45/ (an dieser Stelle zeigte sich beim Durchfahren der Wellenlänge des Lasers eine starke, sprunghafte Erhöhung der Phosphoreszenz).

In den folgenden vier Abbildungen (Abb.5.2-5.5) sind, beispielhaft für die verschiedenen untersuchten Proben, die Echoamplituden im Hochfeld aufgetragen gegen die Zeit T dargestellt. Jedes Diagramm enthält 2 Sätze von Datenpunkten für die beiden Anregungswege. Um die geringen Unterschiede der beiden Anregungsarten bei DCBP und DBBP besser zu verdeutlichen, sind die Echoamplituden der beiden Kurven in den Diagrammen 5.4 und 5.5 auf gleiche Anfangshöhen normiert.

Im Hochfeld stellt die Echoamplitude die Besetzungsdifferenz zwischen $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ Niveau dar. Deutlich erkennbar sind die Änderungen in den Besetzungsverhältnissen für die verschiedenen Moleküle, wenn ins Triplet des Wirts eingestrahlt wird. Im Niederfeld ergeben sich qualitativ ähnliche Verhältnisse, jedoch ist dort die Echoamplitude um etwa einen Faktor 3-4 geringer, bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen.

Den Verlauf der Besetzungsunterschiede zwischen den 2 Niveaus $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ bzw. $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ im Hoch- bzw. Niederfeld gibt die Funktion (5.1) wieder (siehe auch Kap.4.3).

$$I(t) = C \{ s_i e^{-k_i t} - s_j e^{-k_j t} \} \quad i, j = +, 0, - \quad (5.1)$$

wenn Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Unterniveaus vernachlässigt wird.

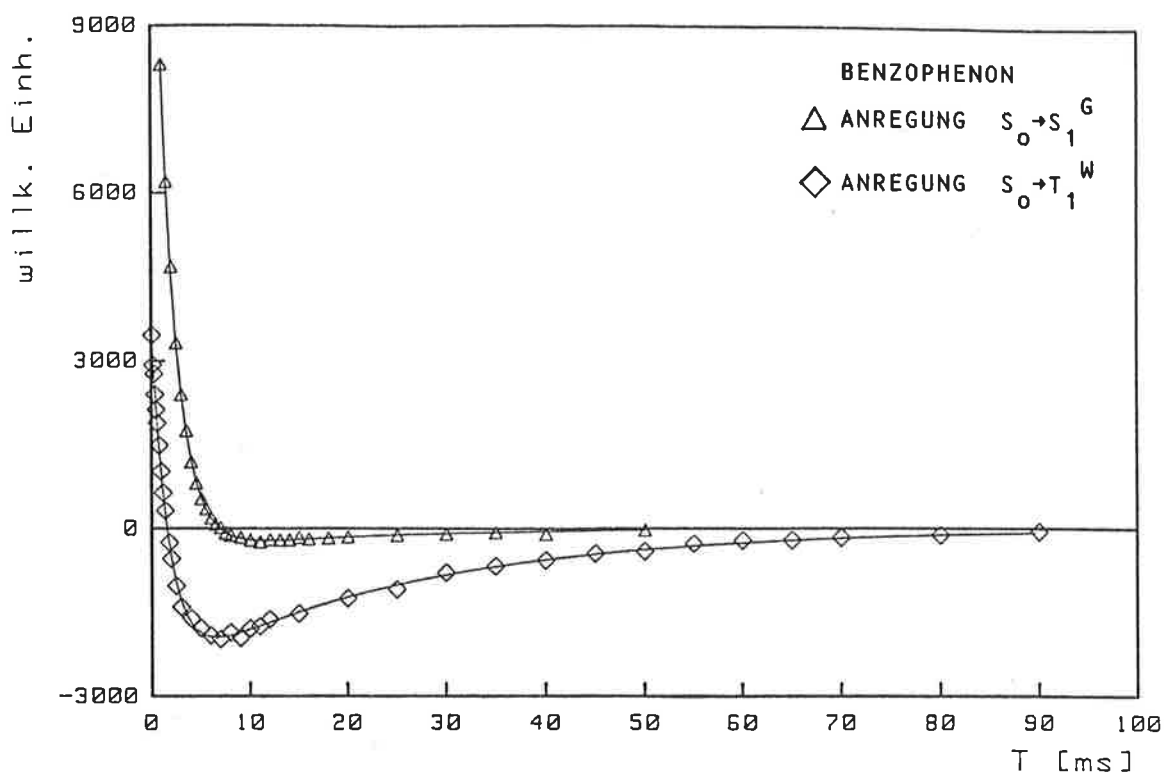


Abb.5.2 Tripletzerfallskurve von Benzophenon in DDE. Messung im Hochfeld $B_0 = 4884$ Gauß.

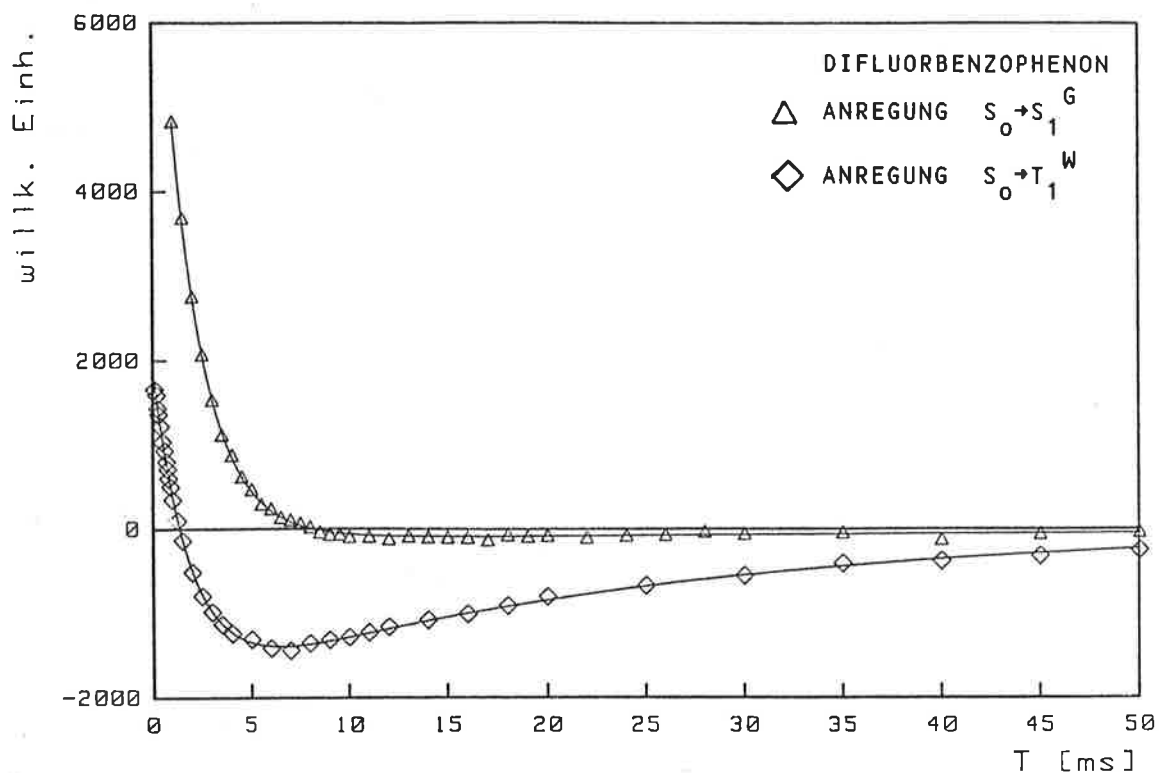


Abb.5.3 Tripletzerfallskurve von 4,4'-Difluorbenzophenon in DDE. Messung im Hochfeld $B_0 = 4986$ Gauß.

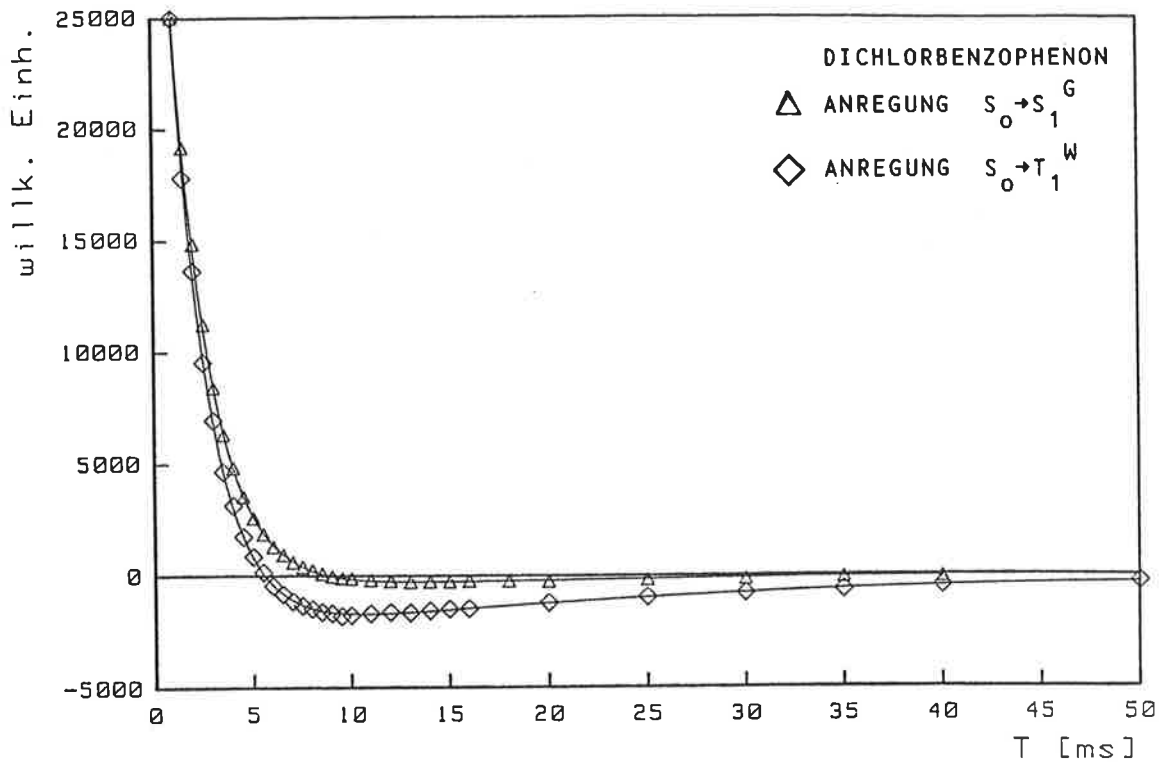


Abb.5.4 Tripletzerfallskurve von 4,4'-Dichlorbenzophenon in DDE. Messung im Hochfeld $B_0 = 4695$ Gauß.

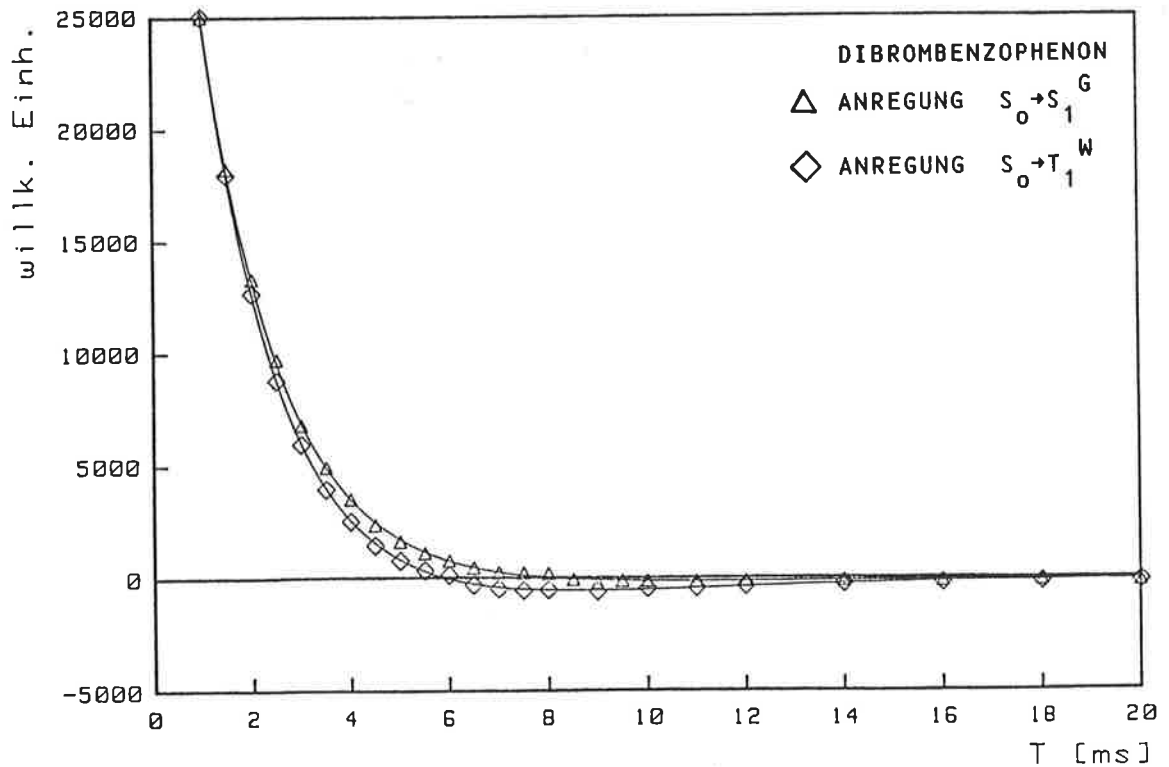


Abb.5.5 Tripletzerfallskurve von 4,4'-Dibrombenzophenon in DDE. Messung im Hochfeld $B_0 = 4592$ Gauß.

Mit den Nebenbedingungen

$$\begin{array}{ll} s_0 + s_+ + s_- = 1 & \text{Normierung} \\ s_+ = s_- \text{ und } k_+ = k_- & \text{Hochfeldnäherung} \end{array}$$

wird die Funktion (5.1) an die Messpunkte angefitet und erhält als Ergebnis der Prozedur Werte für s_0, s_+, s_-, k_0, k_+ , und k_- . Die Fitkurven sind in den Abbildungen als durchgezogene Linien eingezeichnet. Auf die gleiche Weise fittet man die Niederfeldmessungen, muß aber die Hochfeldnäherung aufgeben und bekommt deshalb nur das Verhältnis der Bevölkerungsraten s_0/s_- sowie k_0 und k_- heraus. In beiden Fällen ist die Anpassung mit der angegebenen biexponentiellen Funktion innerhalb der Meßfehler recht gut. Vergleiche der Hoch- und Niederfeldmessungen zeigen außerdem, daß mit der Annahme der Gültigkeit der Hochfeldnäherung bereits ab ca. 1500Gauß die dadurch gemachten Fehler von derselben Größenordnung sind, wie die Meßungenauigkeiten.

Die großen Unterschiede in den Bevölkerungs- und Zerfallsraten der Niveaus haben zur Folge, daß der schnelle Abfall der Kurven zu Beginn vom ersten Summanden in (5.1) dominiert ist, während der zweite Summand hauptsächlich zum flachen Verlauf der Kurve ab etwa 10-15ms beiträgt. In diesem hinteren Teil der Zerfallsfunktion ist die Echoamplitude, besonders bei Singulettanregung, sehr klein und kommt in die Größenordnung der Meßfehler (durch Verstärkerrauschen, statistische Schwankungen). Deshalb sind bei unserem 4-Parameter-Fit die Werte k_+, k_- und s_+, s_- der beiden Niveaus $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ mit größeren Fehlern behaftet als die Parameter k_0 und s_0 (insbesondere bei Singulettanregung). Die Raten k_+ und k_- können durch 3-Puls Experimente genauer bestimmt werden. Dabei werden direkt nach dem Laserpuls die Besetzungsverhältnisse zwischen $|T_0\rangle$ und $|T_+\rangle$ bzw. $|T_-\rangle$ Niveau mit einem 180° Puls umgekehrt, und nach einer Zeit $T > 5\text{ms}$ findet man praktisch einen rein exponentiellen Zerfall der Echoamplitude, woraus sich ziemlich genau die Raten k_+ und k_- bestimmen lassen. Meßkurven dazu zeigt die Abb.5.6 für Anregung $S_0 \rightarrow S_1^G$. Geht man mit diesen erhaltenen Zerfallsraten wieder in Gleichung (5.1) hinein, können auch die Werte von s_+ und s_- verbessert werden. Zum Schluß kann aus den ermittelten Werten die stationäre Besetzung der Niveaus mit

$$N_i = s_i / k_i \quad (5.2)$$

errechnet werden.

In Tabelle 5.1 sind die gesamten Messergebnisse zusammengestellt. An jedem System wurden mindestens 2 Messungen vorgenommen, um die Verlässlichkeit der Ergebnisse zu erhöhen. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte über die Einzelmessungen. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß für DFBP im Niederfeld keine Angaben vorliegen; der Grund ist, daß keine Echosignale aufzufinden waren. Zu erklären ist das möglicherweise durch die Tatsache, daß im Niederfeld die Echoamplituden wesentlich kleiner sind, als im Hochfeld und die DFBP Proben aufgrund ihrer geringen Dotierung von nur 1000ppm (verglichen mit den anderen Substanzen) sowieso schon ein schwaches Signal ergaben.

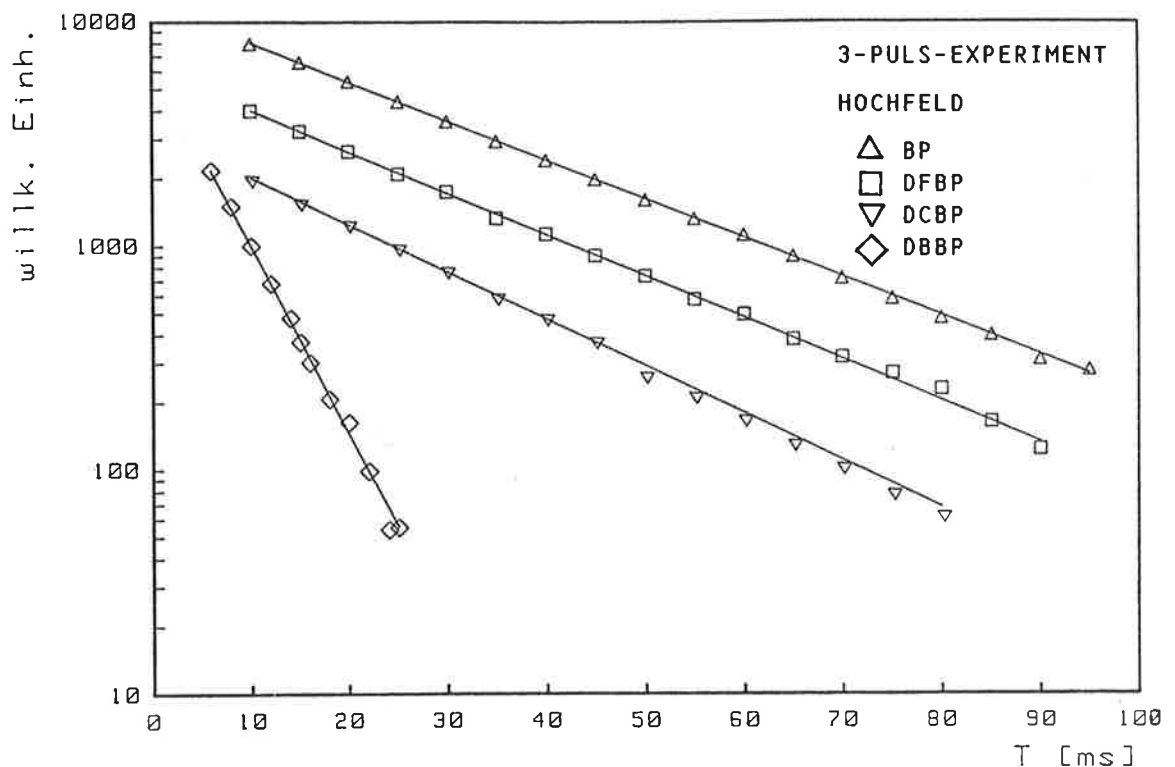


Abb. 5.6 Zerfallskurven des Tripletzustands bei einem 3-Puls-Experiment zur genaueren Bestimmung der Raten k_+ und k_- . Hier Messung im Hochfeld.

Tabelle 5.2 zeigt weiterhin die Ergebnisse aller deuterierten Kombinationen von DBBP in DDE. Auch hier fehlen teilweise die Angaben im Niederfeld, aber aus anderen Gründen als oben. Diesmal traten bei den Niederfeldmessungen Modulationen in der Echoamplitude auf, die eine Auswertung nicht mehr sinnvoll machten (z.B. ergäben sich Fehler von 50% und mehr in den Zerfallsraten). Teilweise Abhilfe schaffte das 3-Puls Experiment, und wenigstens die Zerfallsrate k_- konnte in zwei Fällen noch ermittelt werden.

	ANREGUNG $S_0 \rightarrow S_1$ (Gast)			
	BP	DFBP	DCBP	DBBP
* k_+ [s^{-1}]	40 \pm 2	42 \pm 1	50 \pm 3	196 \pm 3
k_0 [s^{-1}]	580 \pm 10	540 \pm 10	520 \pm 20	610 \pm 15
** k_- [s^{-1}]	41 \pm 2	—	52 \pm 3	200 \pm 3
* s_+	0.025 \pm 0.008	0.02 \pm 0.005	0.015 \pm 0.003	0.035 \pm 0.008
s_0	0.95 \pm 0.03	0.96 \pm 0.01	0.97 \pm 0.01	0.93 \pm 0.015
** s_-	0.025 \pm 0.008	—	0.015 \pm 0.003	0.035 \pm 0.008
* N_+	0.22 \pm 0.05	0.17	0.12 \pm 0.03	0.095 \pm 0.02
N_0	0.57 \pm 0.02	0.65	0.76 \pm 0.03	0.81 \pm 0.02
** N_-	0.21 \pm 0.05	—	0.12 \pm 0.03	0.095 \pm 0.02

	ANREGUNG $S_0 \rightarrow T_1$ (Wirt)			
	BP	DFBP	DCBP	DBBP
* k_+ [s^{-1}]	40 \pm 2	42 \pm 1	50 \pm 3	196 \pm 3
k_0 [s^{-1}]	580 \pm 10	540 \pm 10	520 \pm 20	610 \pm 15
** k_- [s^{-1}]	41 \pm 2	—	52 \pm 3	200 \pm 3
* s_+	0.23 \pm 0.02	0.25	0.06 \pm 0.01	0.075 \pm 0.015
s_0	0.56 \pm 0.02	0.50	0.86 \pm 0.02	0.85 \pm 0.03
** s_-	0.21 \pm 0.02	—	0.08 \pm 0.01	0.075 \pm 0.015
* N_+	0.49 \pm 0.045	0.46	0.27 \pm 0.05	0.18 \pm 0.04
N_0	0.08 \pm 0.003	0.07	0.38 \pm 0.05	0.65 \pm 0.03
** N_-	0.43 \pm 0.045	—	0.35 \pm 0.05	0.17 \pm 0.03

Tab. 5.1 Ergebnisse der Messungen zum Zerfall des Triplettzustands aller vier Substanzen mit jeweils beiden Anregungsarten. (* aus Hochfeldmessungen, ** aus Niederfeldmessungen)

k_i ... totale Zerfallsraten (absolut)

s_i ... relative Bevölkerungsdaten

$i = +, 0, -$

N_i ... relative Besetzungszahlen im stationären Gleichgewicht

	ANREGUNG $S_0 \rightarrow S_1$ (Gast)			
	DBBP h_β /DDE h_β	DBBP d_β /DDE h_β	DBBP h_β /DDE d_β	DBBP d_β /DDE d_β
k_+ [s^{-1}]	196 \pm 3	190 \pm 20	198 \pm 10	197 \pm 10
k_0 [s^{-1}]	610 \pm 15	600 \pm 20	620 \pm 20	610 \pm 20
k_- [s^{-1}]	200 \pm 3	—	186 \pm 10	180 \pm 10
s_+	0.035 \pm 0.008	0.035 \pm 0.01	0.035 \pm 0.01	0.040 \pm 0.01
s_0	0.93 \pm 0.015	0.93 \pm 0.01	0.93 \pm 0.02	0.92 \pm 0.02
s_-	0.035 \pm 0.008	—	0.035 \pm 0.01 *	0.040 \pm 0.01 *
N_+	0.095 \pm 0.02	0.10 \pm 0.03	0.10 \pm 0.03	0.11 \pm 0.03
N_0	0.81 \pm 0.02	0.80 \pm 0.03	0.80 \pm 0.03	0.78 \pm 0.03
N_-	0.095 \pm 0.008	—	0.10 \pm 0.03 *	0.11 \pm 0.03 *
	ANREGUNG $S_0 \rightarrow T_1$ (Wirt)			
	DBBP h_β /DDE h_β	DBBP d_β /DDE h_β	DBBP h_β /DDE d_β	DBBP d_β /DDE d_β
k_+ [s^{-1}]	196 \pm 3	190 \pm 20	198 \pm 10	197 \pm 10
k_0 [s^{-1}]	610 \pm 15	600 \pm 20	620 \pm 20	610 \pm 20
k_- [s^{-1}]	200 \pm 3	—	186 \pm 10	180 \pm 10
s_+	0.075 \pm 0.015	0.06 \pm 0.015	0.06 \pm 0.01	0.06 \pm 0.01
s_0	0.85 \pm 0.03	0.88 \pm 0.03	0.88 \pm 0.02	0.88 \pm 0.02
s_-	0.075 \pm 0.015	—	0.06 \pm 0.01 *	0.06 \pm 0.01 *
N_+	0.18 \pm 0.04	0.15 \pm 0.04	0.15 \pm 0.03	0.15 \pm 0.03
N_0	0.65 \pm 0.03	0.70 \pm 0.04	0.69 \pm 0.03	0.69 \pm 0.03
N_-	0.017 \pm 0.03	—	0.16 \pm 0.03 *	0.16 \pm 0.03 *

Tab. 5.2 Zerfall des Triplettzustands der vier protonierten und deut-
erierten Gast/Wirt-Systeme DBBP/DDE.

(* Werte berechnet mit Hochfeldnäherung ($s_+ = s_-$))

Messungen: R.M. Hochstrasser et.al. Mol. Phys. <u>36</u> , 475 (1978)				
Benzophenon Nullfeld, T=1.4°K				
Anregung	Gast + Wirt	384.7nm	360.1nm 2 Polarisat. Richt.	
$k_x [s^{-1}]$	39.64			
$k_y [s^{-1}]$	41.92			
$k_z [s^{-1}]$	580.9			
$k_x^r [s^{-1}]$	5.72			
$k_y^r [s^{-1}]$	5.68			
$k_z^r [s^{-1}]$	88.6			
$s_x [s^{-1}]$	7.7	5.7	24.9	24.3
$s_y [s^{-1}]$	7.45	6.2	8.6	15.3
$s_z [s^{-1}]$	84.8	88.1	66.5	60.4
$N_x [s^{-1}]$	37.7			
$N_y [s^{-1}]$	34.2			
$N_z [s^{-1}]$	28.1			

Tab. 5.3a Ergebnisse früherer Messungen am Tripletzustand von BP in DDE bei verschiedenen Anregungen mit der MIDP-Technik.

Messungen: Yamauchi/Pratt (Mol. Phys. <u>37</u> , 541 (1979))						
Anregung	Benzophenon Nullfeld, T=1.4°K			Dibrombenzophenon Nullfeld, T=1.4°K		
	386.6nm	340.7nm	270.6nm	386.6nm	305.7nm	270.6nm
$k_x [s^{-1}]$	35			227		
$k_y [s^{-1}]$	39.5			135		
$k_z [s^{-1}]$	584			654		
$k_x^r [s^{-1}]$	26.8			203		
$k_y^r [s^{-1}]$	21.9			75.2		
$k_z^r [s^{-1}]$	439			474		
$s_x [s^{-1}]$	5.1	11	25	11	13	21
$s_y [s^{-1}]$	4.1	12	14	9.1	13	21
$s_z [s^{-1}]$	91	77	61	80	74	58
$N_x [s^{-1}]$	30			21		
$N_y [s^{-1}]$	30			28		
$N_z [s^{-1}]$	40			51		

Tab. 5.3b Messungen am Tripletzustand des BP und DBBP in DDE bei verschiedenen Anregungen mittels der MIP- und MIDP-Technik.

631,73
= 210,5

DBBP
727:3 = 243 ?

Ein Vergleich der Daten für die beiden Anregungen ergibt folgendes qualitative Ergebnis:

Übergänge vom Singulettniveau S_0 in die drei Triplett-niveaus erfolgen extrem selektiv; zu >90% in das $|T_z\rangle$ -Unterniveau. Die Selektivität nimmt von 95% (BP) auf 97% (DCBP) zu, DBBP liegt jedoch mit nur 93% außer der Reihe. Die restliche Besetzung verteilt sich im Hochfeld gleichmäßig auf die verbliebenen 2 Niveaus. Ebenfalls eine Zunahme zeigen die Zerfallsraten k_+ und k_- mit steigender Kernladungszahl der substituierten Halogenatome (von $40s^{-1}$ auf $200s^{-1}$). Im Gegensatz dazu nimmt die k_0 -Rate von $580s^{-1}$ auf $540s^{-1}$ leicht ab, wieder mit der Ausnahme von DBBP wo sie $610s^{-1}$ beträgt.

Wird dagegen in den Triplettzustand von DDE eingestrahlt, von wo ein Energietransfer auf den T_1 -Zustand des Gastmoleküls stattfindet, mißt man deutlich weniger selektive Bevölkerungsdaten bei BP und DFBP (nur 56% bzw. 50% ins $|T_z\rangle$ -Niveau), aber immerhin etwa 85% $|T_z\rangle$ Bevölkerung im DCBP und DBBP. Daß hier die Bevölkerungs- und Besetzungsverhältnisse anders sind, liegt an den anderen Mechanismen die zur Triplettbevölkerung führen. Soweit kurz die erzielten Resultate.

Zum Vergleich mit früheren Messungen der Triplettkinetik in BP und DBBP im Nullfeld sind in Tabelle 5.3 eine Reihe von Daten aus den Arbeiten von Yamauchi und Pratt (1979) /11/ und Hochstrasser et.al. (1978) /9/ zusammengefaßt. Diese Daten werden natürlich vorher auf Hochfeldbedingungen mit $B_0 \parallel z$ umgerechnet. Deren absoluten Zerfallsraten von BP stimmen mit unseren Werten ziemlich gut überein, weichen aber beim DBBP etwas voneinander ab. Allerdings sind die mittleren Zerfallsraten

$$k_{DBBP} = 1/3(k_0 + k_+ + k_-) = 336s^{-1} \quad \text{und} \quad k_{DBBP} = 1/3(k_x + k_y + k_z) = 339s^{-1} \quad ?$$

bei unseren Messungen und bei Yamauchi praktisch gleich. Die Abweichungen sind wohl damit zu erklären, daß schon sehr geringe Abweichungen von B_0 und z-Richtung genügen um die Unterniveaus zu mischen und deshalb die gemessenen und erwarteten Hochfeldraten etwas verschieden sind.

Deutlich sind auch Unterschiede bei den Bevölkerungsdaten zu erkennen. Yamauchi sowie auch Hochstrasser messen für den ISC-Prozess ins $|T_z\rangle$ Niveau eine geringere Selektivität von 91% bzw. 88% im BP und nur 80% im DBBP, außerdem mit Anregung bei Wellenlängen unterhalb von 360nm eine Reihe unterschiedlicher Werte (siehe Tabelle). Zwei Interpretationen bieten sich zur Erklärung dieser Differenzen an:

- Die Tripletbevölkerung wird stark beeinflusst durch die Art der Anregung, die bei den Messungen angewendet wurden. In der vorliegenden Arbeit wird ein sehr kurzer Laserpuls (10-15ns) eingestrahlt, während die anderen Autoren ihre MIDP-Messungen bei länger andauernder Anregung durchführten (Hochstrasser et.al. geben einen Wert von 200ms an); dadurch nähert man sich schon der Situation stationärer Anregung, und die Anfangsbesetzungen werden weniger selektiv.
- Bei Einstrahlung unterhalb $\lambda \approx 364\text{nm}$ Wellenlänge (dem Triplettelexzitonenband von DDE) sind die beiden möglichen Anregungswege gleichzeitig vertreten. Der jeweilige Beitrag ist von λ abhängig. Bei genau 364nm ist der Weg über den Wirtstripletzustand vorherrschend und die $|T_z\rangle$ Niveau Bevölkerung erreicht ihr Minimum (abzulesen an den Daten von BP und DFBP (Tab.5.1), wo diese Bedingung erfüllt war). DCBP und DBBP wurden von uns bei $\lambda=355\text{nm}$ gemessen. Yamauchi und Pratt geben zwar ebenfalls recht niedrige Bevölkerungsdaten im DBBP an, aber bei Wellenlängen, wo 2 weitere Anregungswege (über höhere Singulettzustände) hinzukommen.

5.3 Diskussion der Messungen bei Singulett-Singulett(Gast) Anregung

Die Zunahme der Raten k_+ und k_- mit steigender Kernladungszahl Z der Substituenten am BP bei den gemessenen Proben läßt sich eindeutig auf zusätzliche Beiträge zur Spin-Bahn-Kopplung von den Halogenatomen (Schweratomeffekt) zurückführen. Dazu muß die Verteilung der Triplettelektronen im Molekül, d.h. deren Spindichten ρ an den einzelnen Kernorten, betrachtet werden. Messungen verschiedener Arbeitsgruppen ergaben, daß etwa 1/3 des Triplettelektronenspins im BP in den Phenylringen delocalisiert ist /10,31/. Abb.5.7 zeigt die ermittelten Spindichten der n und π^* Elektronen an den Atomen des Moleküls. Innerhalb der Ringe sind die Dichten an den $C_{4,4'}$ -Positionen mit $\rho \approx 0.11$ am höchsten, also dort, wo auch die Halogenatome substituiert sind.

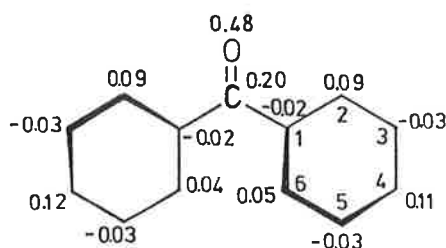


Abb.5.7

Gemessene Spindichten der Triplettelektronen an den Kernen des Benzophenonmoleküls. Daten sind aus /31/ entnommen

Über die Zerfallsaktivität von BP vom Triplett- in den Grundzustand läßt sich folgendes aussagen /11/:

- Strahlender Zerfall erfolgt fast ausschließlich über direkte Spin-Bahn-Kopplung mit höhergelegenen, an der Carbonylgruppe lokalisierten Singulettzuständen ($|T_z\rangle$ koppelt hauptsächlich mit $^1\pi\pi^*$, $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ mit $^1\sigma\pi^*$ bzw. $^1n\sigma^*$ Zuständen).
- Beim nichtstrahlenden Zerfall sind die Triplett-niveaus größtenteils direkt an den Grundzustand gekoppelt.

Die zusätzliche Spin-Bahn-Kopplung des delokalisierten Anteils des Triplettzustands durch Halogensubstitution ergibt aus Symmetriegründen vor allem eine Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung der $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ Niveaus mit den $^1\sigma\pi^*$ und $^1n\sigma^*$ Zuständen und damit erhöhen sich deren Zerfallsraten. Trägt man, wie in Abb.5.8 geschehen, die Raten k_+ bzw. k_- gegen Z auf und fittet mit einer Funktion der Form $k_{\text{subst.}} = k_{\text{BP}} + cZ^r$, erhält man einen Exponenten von ≈ 3.9 in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Z^4 -Abhängigkeit des einfachen Spin-Bahn-Kopplungsmodells aus Kap.1.3.

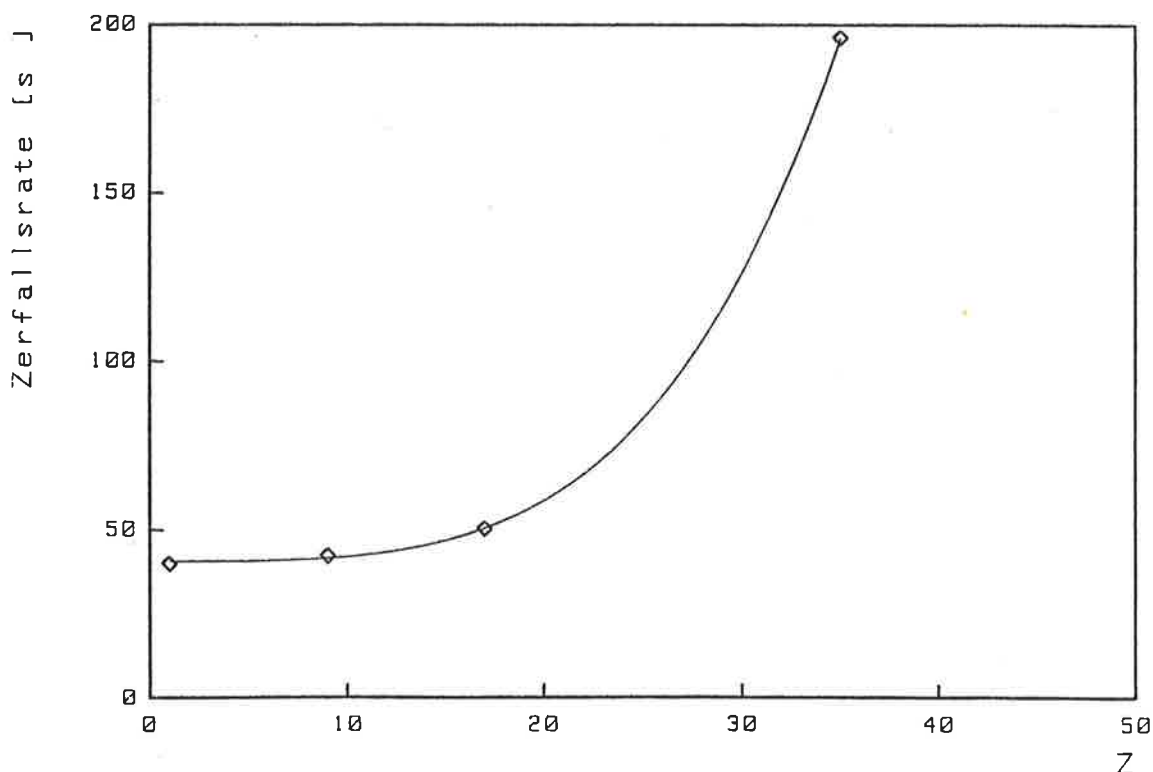


Abb.5.8 Abhängigkeit der langsamen Zerfallsraten k_+ bzw. k_- von der Ordnungszahl der am Benzophenon substituierten Halogenatome.

Die gleichen Überlegungen angewendet auf den ISC-Prozess, welcher die Triplettniveaus bevölkert, ergeben eine Erhöhung der absoluten ISC-Raten zu allen 3 Triplettniveaus von etwa derselben Größenordnung, was zu einer Abnahme der relativen ISC-Rate des $|T_z\rangle$ Unterniveaus führt. Im Gegensatz zu dieser Interpretation stehen jedoch die gemessenen s_0 und k_0 Daten, die ein anderes als das erwartete Verhalten zeigen. Offensichtlich spielt die eben angestellte Betrachtung nur für den Zerfall, und dabei insbesondere die $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ Niveaus eine wichtige Rolle, nicht aber für die Eigenschaften von $|T_z\rangle$ in den 4 Proben. Demzufolge muß in diesem Fall nach anderen Erklärungsmöglichkeiten gesucht werden, wobei auch die bestehende Korrelation zwischen s_0 und k_0 zu berücksichtigen ist.

Ein Modell, welches das Verhalten dieser beiden Parameter plausibel macht, basiert auf dem Konzept des "orbital rotation", ausführlich behandelt von G.Wäckerle et.al. /31/. Dort wird, wegen der Tatsache, daß weniger als ein Elektron aus dem n-Orbital in das π^* -Orbital angehoben wird und eine Drehung der transversalen Achsen des ^{17}O -Hyperfeintensors bezogen auf die Symmetrieebene des Carbonylfragments gemessen wurde, auf eine $\pi\pi^*$ Beimischung zur reinen $^3\pi\pi^*$ Konfiguration des T_1 -Zustands in BP geschlossen.

Die Tatsache, daß Mischungen von Konfigurationen auftreten, ist letztendlich auf die Erniedrigung der Molekülsymmetrie von C_{2v} auf C_2 durch die Verdrehung der Phenylringe zurückzuführen. Sie bewirkt eine Rotation der Feinstrukturachsen und der Orbitale am O-Atom um die z-Achse, aber in entgegengesetzter Richtung ("orbital rotation"). Infolgedessen ist, wie aus Abb.5.9 ersichtlich wird, eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen dem n-Orbital und π -Orbitalen der Ringe möglich. Natürlich wird dadurch auch die Elektronenverteilung am O-Atom beeinflusst (\rightarrow Konfigurationsmischung). Der Grad der Beimischung von $\pi\pi^*$ Charakter wird von den Autoren auf wenigstens 20% geschätzt. Als Konsequenz ergeben sich notwendigerweise Auswirkungen auf die Spin-Bahn-Kopplung und auf Symmetrierauswahlregeln und damit die Übergangsraten der Prozesse $S_1 \rightarrow T_1$ und $T_1 \rightarrow S_0$. Das Modell erklärt auch nach Meinung der Autoren auf einfache Weise andere Schwierigkeiten in Verbindung mit dem ISC-Prozess $S_1 \rightarrow T_1$.

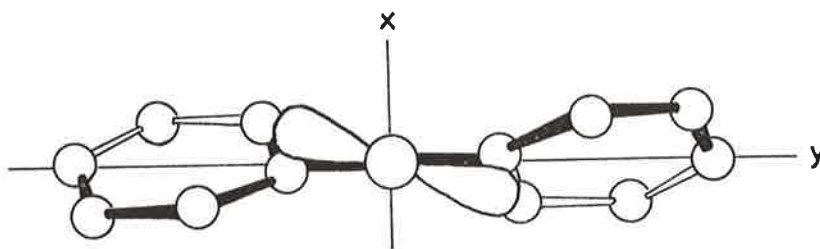


Abb.5.9 Veranschaulichung des "orbital rotation" der Orbitale am Sauerstoffatom des Benzophenon.

Die für unsere Interpretation wesentliche Tatsache ist, daß die z-Komponente des Operators H_{SO} das $|T_z\rangle$ Niveau mit $^1\pi\pi^*$ und $^1n\pi^*$ und dem Grundzustand koppelt, während $|T_x\rangle$ und $|T_y\rangle$ viel schwächer mit $^1\sigma\pi^*$ und $^1n\sigma^*$ Zuständen gekoppelt werden und daß Spin-Bahn-Kopplung nicht-verschwindende Matrixelemente nur zwischen Zuständen gleicher totaler Symmetrie liefert. Dann ändern sich die Bevölkерungs- und Zerfallsraten in der beobachteten Weise, wenn die Konfigurationsmischung von $\pi\pi^*$ und $^3n\pi^*$ verringert wird; z.B. durch Änderungen der Geometrien des Moleküls bei Schweratoms substitution. Daß dies auftritt, zeigt auch die Verringerung des Winkels φ zwischen den Feinstruktur- und Molekülachsen von $\approx 20^\circ$ auf $\approx 9^\circ$, wie aus Tabelle 1.1 ersichtlich ist.

Die angestellten Betrachtungen geben allerdings nur ein qualitatives Bild von den Einflüssen der Substitution von Protonen durch F, Cl und Br am BP auf die Konfigurationsmischung. Zum genaueren Verständnis müßten analog zum BP z.B. ^{17}O -HFS-Tensoren und die Verdrehungswinkel der Phenylringe in den anderen Substanzen gemessen werden. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß Deuterierung von DBBP keinen meßbaren Einfluß auf die kinetischen Eigenschaften des Triplettzustands hat, einzig die Raten k_+ und k_0 sind etwas geringer als beim protonierten DBBP, aber innerhalb der Meßgenauigkeit noch konsistent mit ihnen (siehe auch Tab.5.2).

5.4 Deutung der Ergebnisse für Singulett-Triplett(Wirt) Anregung

Nach Einstrahlung in den Triplettzustand des Wirts findet eine Übertragung der Anregung $T_1^W \rightarrow T_1^G$ statt. Als wichtigster Mechanismus kommt dafür ein von Dexter /46/ vorgeschlagener Austauschprozess in Frage.

Alle anderen möglichen Modelle (Dipol-Dipol-Transfer, radiativer Transfer) haben sich als nicht effektiv genug erwiesen. Für diesen Triplet-Triplett-Energietransfer ist ein Mindestüberlapp der Tripletwellenfunktionen von Gast- und Wirtsmoleküle erforderlich. Die Transferrate nimmt rasch mit zunehmendem Abstand der Moleküle ab. Der Transfermechanismus enthält keine spinabhängigen Terme und sollte deshalb die Besetzungen der Tripletunterniveaus des Wirts unverändert auf die Gastmoleküle übertragen.

Bevölkerungsverhältnisse des Tripletzustands des DDE-Kristalls im äußeren magnetischen Feld wurden von Bianchi und Trommsdorf /45/ gemessen, mit dem Ergebnis, daß das Unterniveau $|T_c\rangle$ am stärksten besetzt wird (in Kristallen sind die Tripletfunktionen häufig entlang der kristallographischen Achsen quantisiert).

Unterniveau	rel. Bevölkerungen
a	0.21
b	0.07
c	0.72

Diese Autoren vergleichen ihre Werte mit den von Hochstrasser im BP gefundenen Bevölkerungsdaten bei Anregung ins T_1^{DDE} und finden gute Übereinstimmung, d.h. die Besetzungen bleiben erhalten. Mit unseren Ergebnissen sind die oben angeführten Werte weniger gut verträglich. Dabei muß man allerdings wieder die unterschiedlichen Anregungsarten und -wellenlängen in Betracht ziehen. Im vorliegenden Fall wurde bei BP und DFDP direkt ins T_1 -Niveau des DDE bei $\lambda=364.7\text{nm}$ eingestrahlt, und relative Transferraten von 0.56 bzw. 0.5 ins $|T_z\rangle^G$ -Niveau gemessen, deutlich weniger als die erwarteten ≈ 0.7 . DCBP und DBBP sind bei 355nm bzw. 360nm angeregt worden und die Transferraten liegen beidesmal um 0.85, was plausibel ist, wenn eine Mischung von $S_0 \rightarrow S_1^G$ und $S_0 \rightarrow T_1^W$ Anregung zu etwa gleichen Anteilen erfolgt. Die bei dieser Anregung geringer als erwartet ausfallende Höhe der Spinpolarisation läßt sich erklären mit der Annahme, daß die Spin-Gitter-Relaxation im Tripletexzitonband T_1^W des Wirts nicht vernachlässigbar ist. In der Zeit zwischen initialer Anregung des T_1^W -Zustands und der anschließenden Übertragung der Anregung auf den Gasttriplettzustand T_1^G kann die SLR die ursprünglichen ungleichen Unterniveaubesetzungen teilweise ausgleichen und führt dadurch zu einer geringeren messbaren Spinpolarisation.

5.5 Bemerkungen zur Spin-Gitter-Relaxation (SLR)

Alle bisherigen Betrachtungen sind nur unter der Annahme vernachlässigbarer SLR bei Temperaturen von $T \leq 4.2^\circ\text{K}$. In der Literatur über den Tripletzustand von BP bei tiefen Temperaturen wird durchgehend von dieser Annahme Gebrauch gemacht. Spezielle Untersuchungen dazu sind jedoch, soweit bekannt, bisher nicht angestellt worden. Temperaturabhängige Messungen von ODMR-Spektren (an BP, DFBP, DCBP und DBBP) /7/ im Bereich von 1.6°K bis 4.2°K ergaben keine Hinweise auf nennenswerte SLR-Raten. Nur im Fall von DBBP wurde ein möglicher Einfluß der SLR auf die Messungen, selbst bei $T \leq 2^\circ\text{K}$, nicht ausgeschlossen.

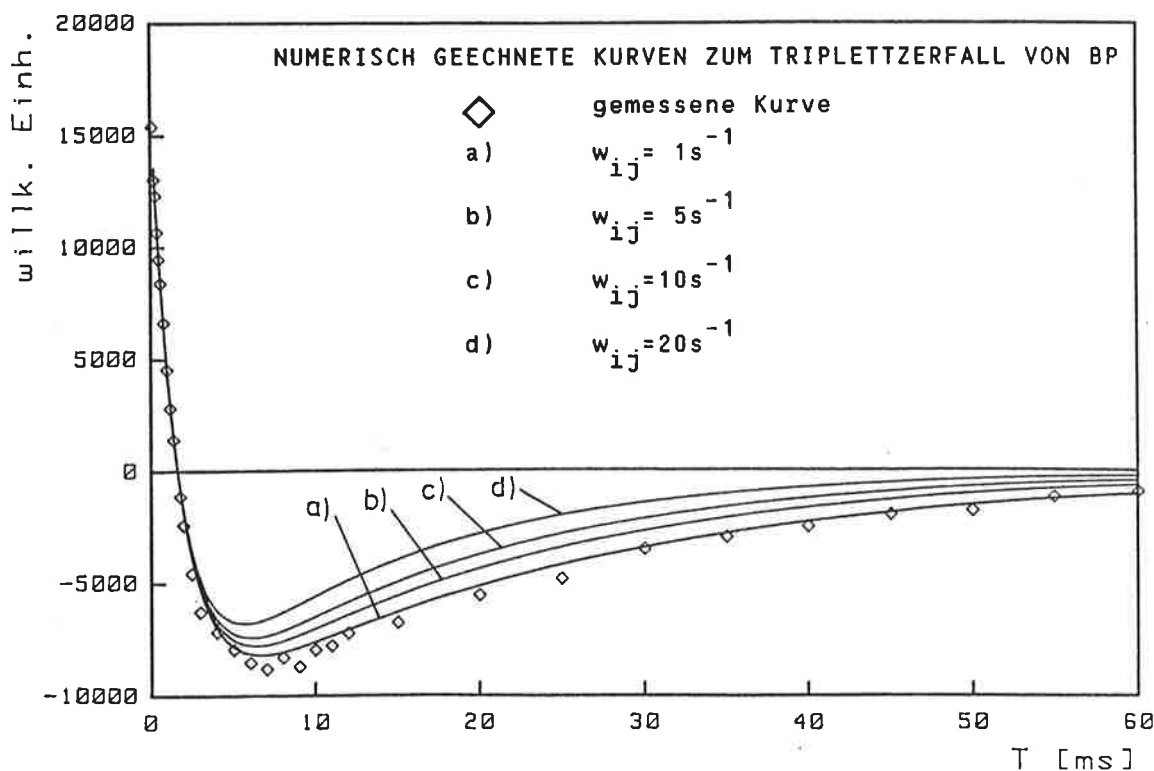


Abb. 5.10 Gerechnete Tripletzerfallskurven nach numerischer Lösung des Gleichungssystems (1.37) mit verschiedenen SLR-Raten. Zum Vergleich ist eine dazugehörige gemessene Kurve an DBBP eingezeichnet.

Bei unseren Messungen konnten ebenfalls keine Unregelmäßigkeiten entdeckt werden, die auf SLR-Effekte schließen lassen. Alle Messkurven ließen sich durch einen rein biexponentiellen Zerfall fiten, und auch die 3-Puls Messungen, die ja vom Prinzip her Experimente zur Bestimmung von T_1 -Zeiten darstellen, ergaben praktisch rein exponentielle Zerfälle mit den entsprechenden Triplettebensdauern. Trotzdem wurden zur Sicherheit, durch numerische Lösung des Gleichungssystems (1.37)

aus Kap.1.8, mit dem Rechner verschiedene SLR-Raten für BP und DBBP simuliert. Die theoretisch auftretenden Zerfallskurven sind zusammen mit einer experimentellen Kurve in der Abb.5.10 aufgetragen. Wie zu erwarten, sind die Messungen mit SLR-Raten $\leq 10\text{s}^{-1}$ gut verträglich und folglich T_1 lang gegen die Triplettlebensdauer. Allerdings sind die Unterschiede in den Kurven, besonders bei DBBP, relativ gering und deshalb SLR-Effekte nicht leicht zu erkennen.

5.6 OEP und ONP

Messungen der Bevölkerungsselektivität in Triplettzuständen sind interessant in Bezug auf Experimente zur optischen Kernspinpolarisation (ONP), wo versucht wird, die Ordnung der Kernspins weit über das Boltzmann-Gleichgewicht bei gegebener Temperatur und Magnetfeld zu erhöhen (durch Kopplung von Elektronen- und Kernspins). Der Idealfall liegt vor, wenn die Polarisation des Elektronenspinnsystems vollständig auf das Kernspinsystem übertragen werden kann. Praktisch ist dies jedoch kaum möglich, da Relaxation der Polarisation entgegenwirkt, aber es ist zu erwarten, daß eine hohe elektronische Polarisation auch eine hohe Kernpolarisation zur Folge hat. Bei der Auswahl von geeigneten Substanzen für ONP muß also auch die Bevölkerungsselektivität der Triplettzustände berücksichtigt werden. BP und seine Derivate sind dafür ein gutes Beispiel. Aus den Messungen ergeben sich nach der Gleichung (5.3)

$$P_e = \frac{s_i - s_j}{s_i + s_j} \quad i, j = +, 0, - \quad (5.3)$$

bei gepulster Anregung die in Tab.5.4 angegebenen Polarisationen bei $T \approx 1.3^\circ\text{K}$ (bei kontinuierlicher Anregung sind die s_i, s_j in Gl.(5.3) durch die entsprechenden N_i, N_j zu ersetzen). P_e^{gep} liegt bei Anregung $S_0 \rightarrow S_1^G$ über 90%, im Extremfall sogar bei fast 97%, während die Anregung $S_1 \rightarrow T_1^W$ nur Polarisationen zwischen 30% und 80% ergibt.

aus Kap.1.8, mit dem Rechner verschiedene SLR-Raten für BP und DBBP simuliert. Die theoretisch auftretenden Zerfallskurven sind zusammen mit einer experimentellen Kurve in der Abb.5.10 aufgetragen. Wie zu erwarten, sind die Messungen mit SLR-Raten $\ll 10\text{s}^{-1}$ gut verträglich und folglich T_1 lang gegen die Triplettlebensdauer. Allerdings sind die Unterschiede in den Kurven, besonders bei DBBP, relativ gering und deshalb SLR-Effekte nicht leicht zu erkennen.

5.6 OEP und ONP

Messungen der Bevölkerungsselektivität in Triplettzuständen sind interessant in Bezug auf Experimente zur optischen Kernspinpolarisation (ONP), wo versucht wird, die Ordnung der Kernspins weit über das Boltzmannngleichgewicht bei gegebener Temperatur und Magnetfeld zu erhöhen (durch Kopplung von Elektronen- und Kernspins). Der Idealfall liegt vor, wenn die Polarisation des Elektronenspinsystems vollständig auf das Kernspinsystem übertragen werden kann. Praktisch ist dies jedoch kaum möglich, da Relaxation der Polarisation entgegenwirkt, aber es ist zu erwarten, daß eine hohe elektronische Polarisation auch eine hohe Kernpolarisation zur Folge hat. Bei der Auswahl von geeigneten Substanzen für ONP muß also auch die Bevölkerungsselektivität der Triplettzustände berücksichtigt werden. BP und seine Derivate sind dafür ein gutes Beispiel. Aus den Messungen ergeben sich nach der Gleichung (5.3)

$$P_e = \frac{s_i - s_j}{s_i + s_j} \quad i, j = +, 0, - \quad (5.3)$$

bei gepulster Anregung die in Tab.5.4 angegebenen Polarisationen bei $T \approx 1.3^\circ\text{K}$ (bei kontinuierlicher Anregung sind die s_i, s_j in Gl.(5.3) durch die entsprechenden N_i, N_j zu ersetzen). P_e^{gep} liegt bei Anregung $S_0 \rightarrow S_1^G$ über 90%, im Extremfall sogar bei fast 97%, während die Anregung $S_1 \rightarrow T_1^W$ nur Polarisationen zwischen 30% und 80% ergibt.

Elektronische Polarisation		gepulste Anregung $p_e^{gep.}$	kontinuierl. Anregung $p_e^{stat.}$
Anregung $S_0 \rightarrow S_1^G$	BP	0.95	0.44
	DFBP	0.96	0.58
	DCBP	0.97	0.73
	DBBP	0.93	0.79
Anregung $S_0 \rightarrow T_1^W$	BP	0.42	0.72
	DFBP	0.33	0.74
	DCBP	0.87	0.17
	DBBP	0.84	0.57

Tab. 5.4 Errechnete elektronische Polarisationen im Hochfeld aus den gemessenen ISC- und Zerfallsraten und stationären Besetzungen der Triplettzustände.

ONP Experimente an BP und einigen seiner Derivate wurden bereits von mehreren Autoren durchgeführt /14,15,47/. Bachert erzielte im BP/DDE-System eine maximale Kernpolarisation nach 190 min. von 11% bei kontinuierlicher Lichtanregung. Neuere Experimente mit gepulster Anregung durch einen Laser (Anregung fast identisch wie in dieser Arbeit) erbrachten bisher Maximalpolarisationen von 4.8% in DBBP und 33% in DCBP /48/.

6 ECHOZERFALL UND ECHOMODULATIONEN

Neben den Tripletzerfallsexperimenten wurden auch noch Echozerfallskurven aufgenommen, um Aufschlüsse über Mechanismen der transversalen Relaxation im Tripletzustand der 4 Substanzen zu gewinnen. Von Interesse sind auch in gewissen Fällen auftretende Echomodulationen, die von Elektron-Kern-Wechselwirkungen herrühren /13,49,50/. Damit ist es z.B. möglich ESEEM-Spektroskopie zu betreiben, wodurch sich im Prinzip die gleichen Informationen gewinnen lassen wie mit ENDOR-Experimenten.

6.1 Relaxationstheorie und spektrale Diffusion

Transversale Relaxation ist die Ursache für den Zerfall der Echoamplitude mit länger werdendem τ . Im einfachsten Fall ist der Zerfall exponentiell $\sim \exp(-2\tau/T_2)$ und T_2 läßt sich direkt bestimmen. In der Regel aber ist die Echozerfallsfunktion von komplizierterer Form, bestimmt vom beteiligten Relaxationsmechanismus, und man definiert eine sogenannte Phasengedächtniszeit T_M als die Zeit, zu der die Echoamplitude auf $1/e$ des Anfangswertes abgefallen ist. Verlust der Phasenkohärenz tritt auf als Folge von unkorrelierten Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes. Im Festkörper ist die dipolare Kopplung der Elektronen untereinander und zwischen Elektronen und Kernen Hauptursache für das Abklingen des Echosignals. Zur theoretischen Behandlung des Problems unterscheidet man zwei Arten von Spins:

- A-Spins, die von der Mikrowelle angeregt werden und direkt zum Echosignal beitragen. Das sind in unserem Fall die Elektronenspins der Tripletzustände.
- Spins in der Umgebung der A-Spins, die nicht direkt zum Echo beitragen, werden als B-Spins bezeichnet. Hauptsächlich sind dies Kernspins (Protonen) der Gast- und Wirtsmoleküle des Kristalls.

Andere A-Spins können nicht als B-Spins fungieren, da die Konzentration der Gastmoleküle zu gering und folglich der Abstand zweier Tripletzustände zu groß für dipolare Kopplung ist. Dipolare Wechselwirkung als säkularer Anteil der Hyperfeinwechselwirkung zwischen A- und B-Spins verschiebt die Resonanzfrequenz der A-Spins. Diese Verschieb-

ungen sind nicht konstant, sondern fluktuieren zeitlich durch Flips der magnetischen Momente der B-Spins in der Umgebung. Die statistische Umorientierung von B-Spins erfolgt entweder durch Spin-Gitter-Relaxation (Spin-Flips, T_1 -Prozesse) oder Spin-Spin-Relaxation (Spin-Flip-Flops, T_2 -Prozesse). Die beiden Prozesse erzeugen unterschiedliche Echozerfallsfunktionen, wobei T_1 -Prozesse einfacher zu analysieren sind.

Modelle zu dieser spektrale Diffusion genannten Mechanismus der irreversiblen Zerstörung der Phasenkohärenz sind von einer Reihe von Autoren entwickelt worden /51,52,53/. Zwei wesentliche Ansätze sind das "Gauß-Markov" und das "sudden-jump" Modell. Analytische Ausdrücke der Echozerfallsfunktion $E(2\tau)$ wurden abgeleitet unter der Annahme gewisser Verteilungen von $\mu_B(t)$ und stochastischer Modelle der B-Spin Fluktuationen. Im Anhang 2 sind die Grundzüge der Herleitung dargelegt. Zwei Parameter treten in den Gleichungen auf:

- $\Delta\omega_{\text{dip}}$ mittlere Verschiebung der A-Spin Resonanzfrequenzen durch die B-Spin Flips
- $1/R=T_f$ mittlere Zeit in der ein B-Spin Flip stattfindet

Die jeweiligen Modelle können leicht durch ihre τ -Abhängigkeit unterschieden werden, in den Grenzfällen $R\tau \ll 1$ und $R\tau \gg 1$ vereinfachen sich die Gleichungen auf Ausdrücke proportional $\exp(\text{const}\tau^\alpha)$ mit $\alpha=0.5\dots 3$.

6.2 Echozerfallsmessungen

In der untenstehenden Abbildung 6.1 sind die Kurven der Echozerfallsmessungen im Hochfeld an den 4 Substanzen aufgetragen. Alle Meßkurven haben die gleiche Form. Zur Entscheidung, welches spektrale Diffusionsmodell anzuwenden ist, wurde ein erster Fit mit der Funktion

$$E(2\tau) = A \exp[-(2\tau/T_M)^\alpha] \quad (6.1)$$

durchgeführt. Die Ergebnisse in allen 4 Systemen sind:

$$T_M = 13.5 \pm 1 \mu\text{s}$$

$$\alpha = 2.4\dots 2.7$$

Damit läßt sich nur das Gauß-Markov Modell vereinbaren, da alle anderen Modelle höchstens eine τ^2 -Abhängigkeit besitzen.

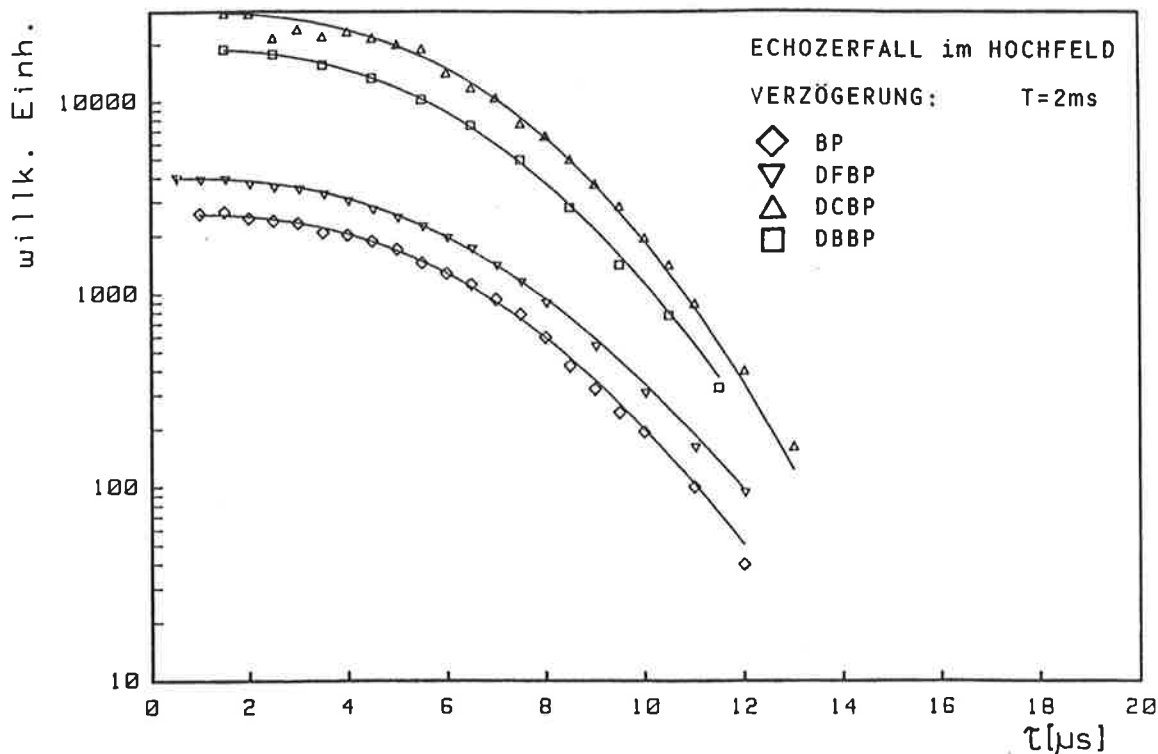


Abb. 6.1 Echozerfallskurve der vier verschiedenen Substanzen BP, DFBP, DCBP und DBBP in DDE gemessen am Hochfeldübergang B. Fitkurven nach Gleichung (6.3).

Die spektrale Diffusion wird offensichtlich durch T_2 -Prozesse der B-Spins verursacht, da die T_1 -Zeit der Protonen in den gemessenen Proben sehr lang ist ($\approx 30h$) /48/. Die Zerfallsfunktion, mit der die Daten schließlich gefittet wurden, ist nach /51/ (siehe auch Anhang 2):

$$E(2\tau) \sim \exp\left\{-\left(\Delta\omega_{\text{dip}}/R\right)^2 [2R\tau - 3 + 4e^{-R\tau} - e^{-2R\tau}]\right\} \quad (6.2)$$

Die Anpassung ist, wie aus der Abb. ersichtlich, recht gut, nur für große τ liegen die Datenpunkte in der Regel unterhalb der Fitkurve, stimmen aber unter Berücksichtigung der Meßfehler noch überein. Zur Probe wurde auch versucht mit den anderen Modellen zu fitten, was aber zu keinem befriedigendem Ergebnis führte. Zu bemerken ist weiterhin, daß den Zerfallskurven leichte Modulationen überlagert sind, besonders deutlich bei DCBP. Sehr stark moduliert sind insbesondere auch die Zerfallskurven im Niederfeld (Abb.6.2). Anpassung mit Gleichung (6.1) ergab eine Phasengedächtniszeit $T_M = 12 \pm 3 \mu s$ und $\alpha \approx 2.5$. Die Niederfeldergebnisse sind mit großen Fehlern behaftet und deshalb nur als Mittelwert über die einzelnen Proben angegeben. Die gefitteten Ergebnisse sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.

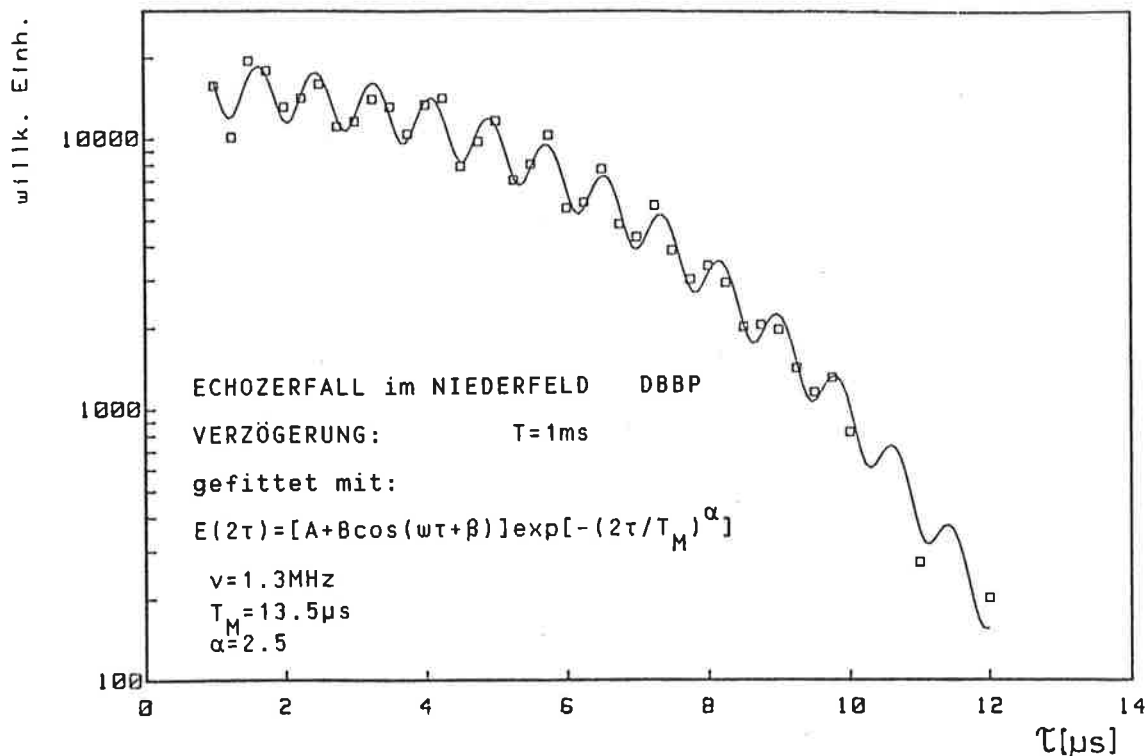


Abb. 6.2 Echozerfallskurve von DBBP in DDE gemessen am Niederfeldübergang A. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit der im Bild angegebenen Funktion.

Vergleicht man die Werte mit früheren Messungen am BP /38/, so fallen die Unterschiede auf, die bei R ungefähr einen Faktor 10 und bei $\Delta\omega_{\text{dip}}$ etwa einen Faktor 2 ausmachen. Es konnte keine Erklärung für diese großen Differenzen der früheren und jetzigen Ergebnisse gefunden werden, aber man kann Überlegungen anstellen, welches der beiden Resultate eher zutrifft. Dazu wurden unsere Messkurven mit den früheren Werten für R und $\Delta\omega_{\text{dip}}$ als Startwerte gefittet, mit dem Resultat, daß entweder keine Konvergenz erreicht wurde oder der Fit deutlich schlechter ausfiel. Weiterhin ist für den früheren Wert von $R=5\text{kHz}$ im beobachtbaren Zeitbereich bis $\tau \approx 15\mu\text{s}$ der Wert $R\tau \ll 1$. In diesem Fall ist die Näherungsformel $E(2\tau) \approx \exp(-2/3 R\Delta\omega_{\text{dip}}^2 \tau^3)$ gültig mit Exponent $\alpha=3$, im Widerspruch zum gefundenen Exponenten $\alpha \approx 2.5$ (Glg. 6.1). Für unseren Wert von $R \approx 45\text{kHz}$ liegt $R\tau$ in der Größenordnung von 1 und nur die exakte Formel 6.2 ist gültig. Dies rechtfertigt insgesamt die bei unseren Messungen gewonnenen Ergebnisse. Messungen dieser Art an anderen Molekulkristallsystemen wurden schon mehrfach in der Literatur beschrieben /54,55,56/.

Mit den Meßergebnissen kann die Gültigkeit der Annahmen, die in das Diffusionsmodell hineingesteckt wurden, überprüft werden.

Parameter des Echozerfalls	Verzögerung zwischen Laserpuls und Pulsfolge					
	T=100 μ s	T=1ms	T=2ms	T=3ms	T=4ms	T=5ms
BP T_M			13.7			
α			2.5			
DFBP T_M	13.5		13.9			
α	2.6		2.5			
DCBP T_M	13.1		12.6		13.4	
α	2.5		2.3		2.4	
DBBP h_8 T_M		13.2	13.0	13.6	13.6	14.3
α		2.65	2.3	2.4	2.5	2.7
DBBP d_8 T_M			14.2		14.7	
α			2.6		2.6	

Tab. 6.1 Phasengedächtniszeit T_M und Exponent aus den Fits mit der Funktion (6.1). Eine Abschätzung ergibt relative Fehler von etwa 5%.

Parameter des Echozerfalls	Verzögerung zwischen Laserpuls und Pulsfolge					
	T=100 μ s	T=1ms	T=2ms	T=3ms	T=4ms	T=5ms
BP R			45 kHz			
$\Delta\omega_{dip}$			570 kHz			
DFBP R	45 kHz		42 kHz			
$\Delta\omega_{dip}$	590 kHz		690 kHz			
DCBP R	48 kHz		56 kHz		66 kHz	
$\Delta\omega_{dip}$	500 kHz		310 kHz		170 kHz	
DBBP h_8 R		52 kHz	43 kHz	42 kHz	43 kHz	44 kHz
$\Delta\omega_{dip}$		430 kHz	850 kHz	510 kHz	690 kHz	780 kHz
DBBP d_8 R			45 kHz		47 kHz	
$\Delta\omega_{dip}$			490 kHz		350 kHz	

Tab. 6.2 Ergebnisse der Fits mit dem Gauß-Markov-Modell für spektrale Diffusion nach Funktion (6.2) (siehe auch Anhang 2 bzw. /51/) Abgeschätzte relative Fehler: für R: $\approx 5\%$ für $\Delta\omega_{dip}$: $\approx 10\%$

Folgende Voraussetzungen beinhaltet das Gauß-Markov Modell:

- a) Keine Wechselwirkung der A-Spins untereinander.
- b) A-Spins und B-Spins sind durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung gekoppelt.
- c) Alle A-Spins besitzen die gleiche Umgebung, d.h. die räumliche Verteilung von B-Spins in der Nachbarschaft ist für jedes Gastmolekül gleich.
- d) Die Verteilung der z-Komponente der magnetischen Momente der B-Spins genügt einer Gaußverteilung.
- e) Die zeitliche Veränderung der magnetischen Momente $\mu_j(t)$ der B-Spins unterliegen einem Markov-Prozess mit Korrelationsfunktion

$$\langle \mu_j(0) \mu_j(t) \rangle = \langle (\mu_j(0))^2 \rangle \exp(-Rt) \quad (6.3)$$

a), b) und c) sind unmittelbar aus dem vorher gesagten klar, für d) finden wir als qualitatives Bild:

Nahe Kerne sind an der spektralen Diffusion nicht beteiligt (vor allem Kerne der Gastmoleküle selbst), da ihre Hyperfeinkopplung an die Triplettelektronen stärker ist als ihre dipolare Kopplung untereinander, so daß sie nicht mehr flippen können /55/. Sehr weit entfernte B-Spins tragen wegen geringer Kopplung ebenfalls nicht zur spektralen Diffusion bei. Also bleiben nur Kerne in mittlerer Entfernung übrig, und die räumliche Verteilung von μ_B läßt sich gut durch eine Gaußverteilung beschreiben. Das "Einfrieren" der B-Spin Flips in geringer Entfernung zum Echozentrum zeigt sich eindeutig auch an den praktisch identischen Echozerfallskurven von DBBP h_g und DBBP d_g in DDE h_g , die unterschiedlichen Kernspins des Gastmoleküls in diesen beiden Fällen haben so gut wie keinen Einfluß auf die spektrale Diffusion.

Als Ergebnis für R und $\Delta\omega_{\text{dip}}$ läßt sich feststellen:

$$R = 45 \pm 10 \text{ kHz}$$

$$\Delta\omega_{\text{dip}} = 600 \pm 200 \text{ kHz}$$

Die Werte von $\Delta\omega_{\text{dip}}$ schwanken stark, lassen aber keine Korrelation mit der Verzögerung T gegen den Laserpuls bzw. Schweratomeinflüsse erkennen.

6.3 Echomodulationen

Die drei deuterierten Substanzen DBBP d_8 /DDE h_8 , DBBP h_8 /DDE d_8 und DBBP d_8 /DDE d_8 zeigen keine merklichen Auswirkungen ihrer Deuterierung auf die kinetischen Parameter des Triplettzustands, wie wir in Kap. 5 gesehen haben. Messungen zur Spektralen Diffusion an diesen Systemen ergeben allerdings bei den letzteren beiden deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe verglichen mit den anderen Substanzen aus Abschnitt 6.2. Einerseits kann der Echoabfall viel länger beobachtet werden (teilweise bis $100\mu s$) und zum zweiten sind ihm mehr oder weniger starke Modulationen aufgeprägt. Solche Effekte traten jedoch nicht bei DBBP d_8 /DDE h_8 auf. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen dargestellt und anschließend diskutiert.

a) DBBP h_8 in DDE d_8 :

Dargestellt in Abb.6.3 sind die Echoabklingkurven dieser Substanz zu drei verschiedenen Verzögerungszeiten T zum Laserpuls (zwei verschiedenen Proben). T hat offensichtlich keinen Einfluß auf die spektrale Diffusion.

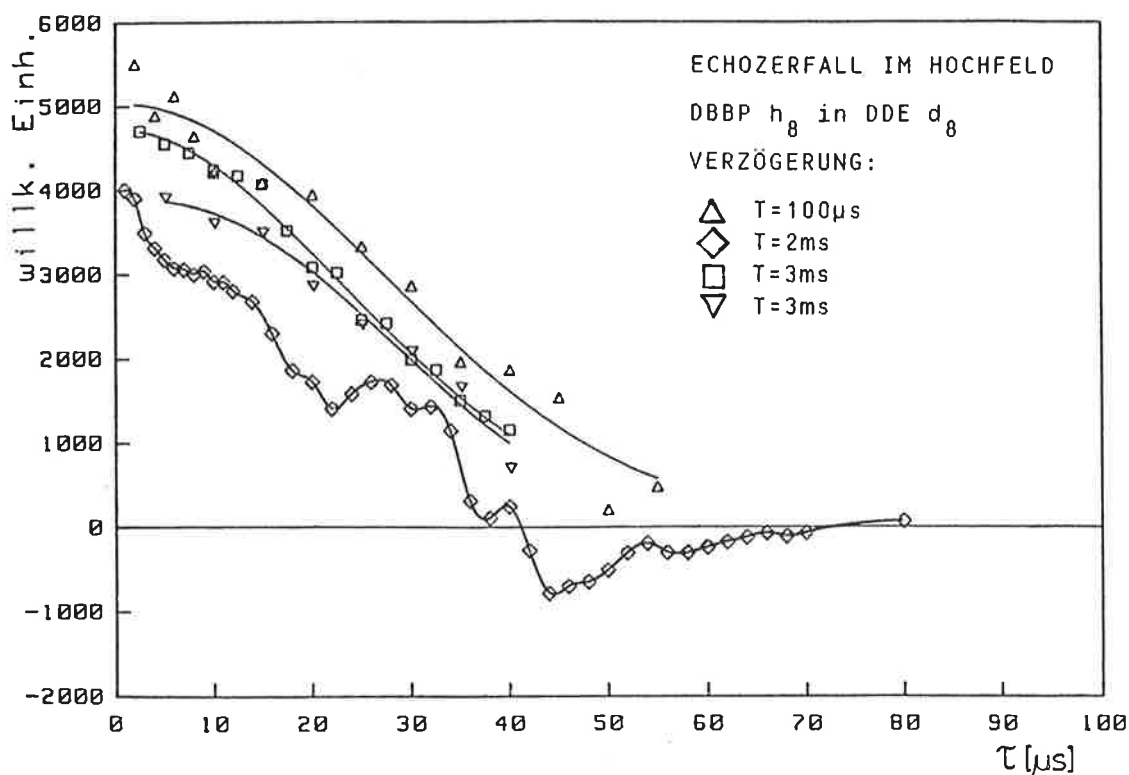


Abb.6.3 Echozerfallskurve und -modulationen im System DBBP h_8 /DDE d_8 gemessen am Hochfeldübergang A für drei verschiedene Verzögerungen T gegen den Laserpuls.

Der Abfall der Kurve ist um etwa einen Faktor 3-4 langsamer als bei den nicht deuterierten Systemen. Als Phasengedächtniszeit ergibt sich aus der Analyse der Kurven ein Wert von $T_M=35-40\mu\text{s}$. Die Modulationen sind unterschiedlich stark ausgeprägt. Eine genaue Bestimmung der Modulationsfrequenzen ist nicht möglich.

b) DBBP d_8 in DDE d_8 :

Die Messungen an dieser Substanz zeigt die Abb.6.4, wieder bei verschiedenen Verzögerungen T und an zwei verschiedenen Probenkristallen. Was als erstes auffällt sind die recht unterschiedlichen Verläufe der drei Kurven und die stärker hervortretenden Echomodulationen gegenüber DBBP h_8 /DDE d_8 . Für die beiden oberen Kurven ist $T_M \approx 40\mu\text{s}$ bzw. $\approx 30\mu\text{s}$. Als Modulationsfrequenz kann grob ein Bereich von 150-400 kHz angegeben werden.

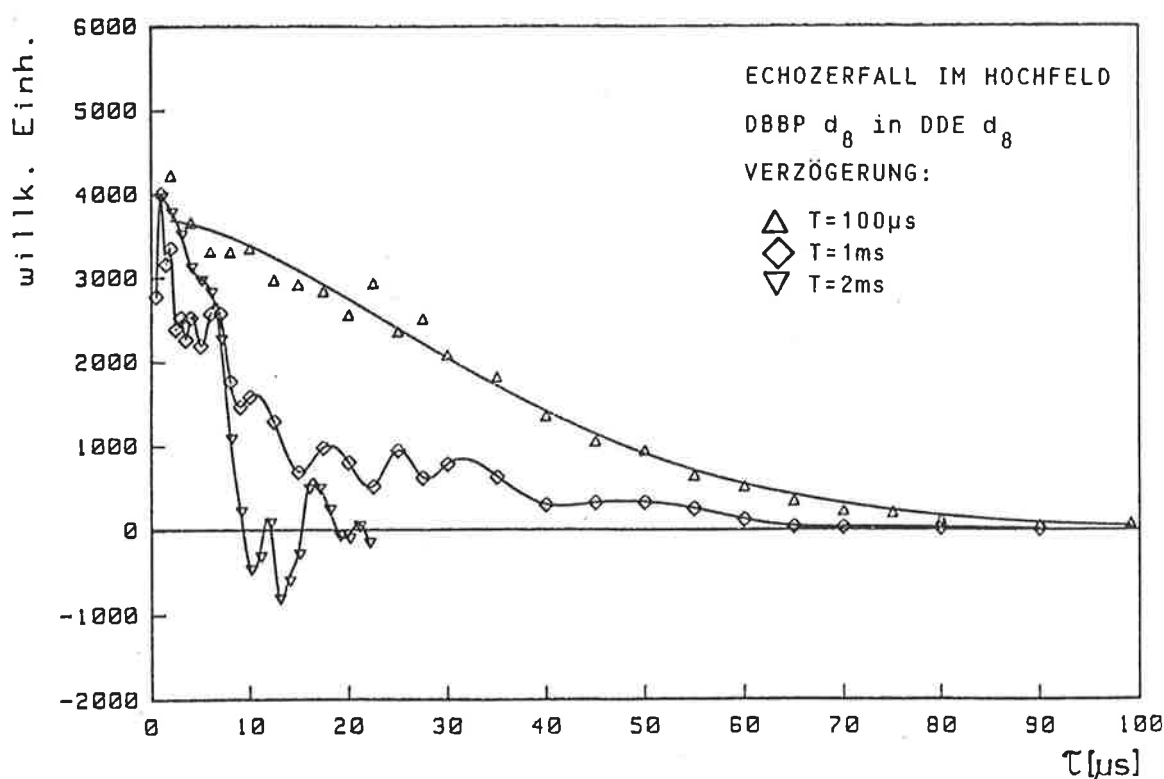


Abb.6.4 Echozerfallskurve und -modulationen im System DBBP d_8 /DDE d_8 gemessen am Hochfeldübergang A für drei verschiedene Verzögerungen T gegen den Laserpuls.

c) Diskussion der Ergebnisse:

Die Auswertung der oben dargestellten Messungen ist schwierig und teilweise nur in qualitativer Weise möglich, da die Echoabklingkurve nicht fein genug abgetastet werden konnte, wie es eigentlich für

ESEEM-Messungen notwendig ist. Das liegt hauptsächlich an der begrenzten Meßzeit und der verwendeten Methode zur Aufzeichnung der Spinechos.

Spektrale Diffusion in den nicht deuterierten Substanzen kommt zustande durch Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes am Ort der A-Spins (Triplettelektronen) durch Flip-Flop-Prozesse der untereinander dipolar gekoppelten Wirtspolonen. Werden die Protonen durch Deuteriumkerne ^2D mit einem im Verhältnis $\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}}=0.1535$ kleinerem magnetischen Moment ersetzt, so sollte T_{M} entsprechend ≈ 6.5 mal länger werden, wie es z.B. von van't Hof an Quinoxaline /55/ beobachtet wurde. Tatsächlich wird T_{M} nur um einen Faktor 3 größer. Eine Erklärung dieses Unterschieds zwischen gemessenem und erwartetem Wert kann anhand der Messungen nicht gegeben werden.

Als Ursache für die Echomodulationen kommen mehrere Wechselwirkungen in Betracht, in erster Linie Hyperfein-Wechselwirkung der Triplettelektronen mit Kernen des angeregten Moleküls, aber auch mit Kernen der Wirtsmoleküle. Bei Kernen mit $I > 1/2$ ist oft die Quadrupol-Wechselwirkung von größerer Bedeutung. Wie z.B. Hyperfein-Wechselwirkung zu Modulationen der Echozerfallskurve führt, ist im Anhang 3 dargestellt.

Die Modulationen der gemessenen Kurven sind mit Frequenzen ν_{mod} im Bereich 100 kHz bis ca. 1 MHz verträglich. Höhere Frequenzen sind durch das relativ grobe Abtasten der Zerfallskurve nicht aufgelöst und tiefere sind nicht mehr klar zu erkennen. Die beobachteten Modulationen in den beiden Substanzen können nach den folgenden Überlegungen nur von Deuteriumkernen des DBBP bzw. DDE herrühren. Da das protonierte System DBBP h_{β} /DDE h_{β} keine Modulationen aufweist und die Elemente des Hyperfein-Kopplungstensors von BP in DDE zu einigen MHz bestimmt wurden /10/, entfallen Protonen und Bromkerne als mögliche Ursache (Bromkerne des Wirts ergeben Quadrupolaufspaltungen im BP-Triplettzustand von ≈ 280 MHz). Die Hyperfeinkopplung der Deuteronen im DBBP können mit den gemessenen Hyperfein-Tensorelementen im BP /10/ zusammen mit dem gyromagnetischen Verhältnis $\gamma_{\text{D}}/\gamma_{\text{H}}=0.1535$ zu etwa 200 kHz bis 1.3 MHz abgeschätzt werden. Die Quadrupol-Kopplungskonstante e^2qQ/h von Deuteronen in aromatischen Ringen ist bekannt und beträgt ca. 180 kHz (auch bei angeregtem Tripletzustand). In beiden Fällen sind die Wechselwirkungen von der richtigen Größenordnung, um die Modulationsfrequenzen zu erklären. Diese Betrachtungen legen den Schluß nahe, daß die auftretenden Modulationen auf Hyperfein- und/oder Quadrupolwechselwirkung mit den Deuteriumkernen zurückzuführen sind.

ANHANG 1: Quantenmechanische Beschreibung von Spinechos

Wir betrachten den Zustand eines Ensembles von Spin-1/2 Systemen im äußeren Magnetfeld (in z-Richtung) unter dem Einfluß einer zeitabhängigen Störung $V(t)$ (Mikrowellenpulse) mit Hilfe der Dichtematrix ρ . Die zwei Zustände eines Systems bezeichnen wir mit $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Der Hamiltonoperator in allgemeiner Form sei gegeben durch

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + V(t) \quad (\text{A1.1})$$

bzw. etwas spezieller im betrachteten Fall

$$\hat{H}(t) = -g\beta\vec{B}_0 S_z - g\beta\vec{B}_1(t) [S_x \cos(\omega_0 t) + S_y \sin(\omega_0 t)] \quad (\text{A1.2})$$

mit Zeemanterm und Mikrowellenfeld, wenn alle sonstigen inneren Wechselwirkungen vernachlässigt werden (Hochfeldnäherung). Die Bewegung des Ensembles unter dem Einfluß von $\hat{H}(t)$ ist im Dichtematrixformalismus durch die Gleichung (A1.3) gegeben.

$$i\hbar d\rho(t)/dt = [\hat{H}(t), \rho(t)] \quad (\text{A1.3})$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix während eines 2-Puls-Experiments, also die Wirkung der Pulse und die freie Präzession zwischen den Pulsen können durch geeignete unitäre Transformationen $R(t)$ beschrieben werden.

$$\rho(t) = R(t) \rho_0 R(t)^{-1} \quad (\text{A1.4})$$

Zunächst transformieren wir jedoch, zur weiteren Vereinfachung der Rechnung, in ein mit der Frequenz ω um z rotierendes Koordinatensystem. Damit wird die explizite Zeitabhängigkeit von $\hat{H}(t)$ eliminiert. Folglich ist:

$$\rho'(t) = \hat{U}^{-1} \rho(t) \hat{U} \quad (\text{A1.5})$$

$$\hat{H}'(t) = \hat{U}^{-1} \hat{H}(t) \hat{U} - i\hat{U}\hat{U}^{-1} = \Delta\hat{H}_0 + V(t) = \Delta\hat{H}_0 + g\beta\vec{B}_1(t)\vec{S} \quad (\text{A1.6})$$

mit dem Transformationsoperator $\hat{U} = \exp(-i\omega t S_z)$.

Im weiteren stehen ungestrichene Größen für das rotierende Koordinat-

ensystem. Der Zeitentwicklungsoperator R hat allgemein die Form $R(t) = \exp(-i\hat{H}t)$. $R(t)$ setzt sich aus einem Produkt von vier einzelnen Operatoren zusammen; sie beschreiben die Entwicklung während des 1. und 2. Pulses sowie in der Zeit dazwischen und bis zur Entstehung des Echos. Diese Nutations- und Präzessionsoperatoren sind einfach zu erhalten wenn man zusätzlich annimmt, daß $V(t) = 0$ zwischen den Pulsen und $\Delta\hat{H}_0 \ll V(t)$.

Als Ergebnis folgt:

während der Pulse: $R(t_p) \quad (t_p = \pi/2, \pi) \rightarrow \exp(-ig\beta B_1 S_x t_p)$

bei freier Präzession: $R(\tau), R(t) \rightarrow \exp(-i/h\Delta\hat{H}_0 \tau)$

und $R = R(t)R(\pi)R(\tau)R(\pi/2)$

Das beobachtete Echosignal nach $t = 2\tau$ berechnet man aus der Dichtematrix wie üblich nach der Formel

$$E(2\tau) = \alpha \cdot \text{Sp}\{ M_+ \rho(2\tau) \} = \alpha \cdot \text{Sp}\{ M_+ R(t) \rho_0 R(t)^{-1} \} \quad (\text{A1.7})$$

mit $M_+ = M_x + iM_y$

ANHANG 2: Spektrale Diffusion

Die Theorie der spektralen Diffusion zur Beschreibung des Echozerfalls in der ESE-Spektroskopie geht aus von der Existenz zweier unterschiedlicher Spinsorten, echoerzeugende A-Spins und B-Spins der Umgebung, wobei Fluktuationen der B-Spin Orientierungen ständig das lokale Magnetfeld am Ort der A-Spins ändern und auf diese Weise einen Beitrag zur inhomogenen Verbreiterung der A-Spin Resonanzlinie liefern. Die Spins, mit magnetischem Moment μ_A bzw. μ_B , koppeln durch dipolare Wechselwirkung

$$H_{AB} = \frac{\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_A \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_B \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (\text{A2.1})$$

und dabei wird nur der Diagonalanteil des Hamiltonoperators als hauptsächlichster Beitrag berücksichtigt. Die zeitliche Entwicklung der A-Spin-Wellenfunktion im Hahn-Echo-Experiment zur Zeit 2τ wird dann durch die Gleichung (A2.2) beschrieben,

$$\psi^{(A)}(2\tau) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \exp\left[-\frac{i}{2} \int_0^{2\tau} s(t)\omega(t)dt\right] \psi_{\uparrow}^{(A)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \exp\left[-\frac{i}{2} \int_0^{2\tau} s(t)\omega(t)dt\right] \psi_{\downarrow}^{(A)} \right. \right. \quad (\text{A2.2})$$

wo

$$s(t) = +1 \quad \text{wenn} \quad 0 \leq t \leq \tau$$

$$s(t) = -1 \quad \text{wenn} \quad \tau \leq t \leq 2\tau$$

der Phasenumkehr nach dem 2. Puls Rechnung trägt

und durch

$$\omega(t) = \frac{2\vec{\mu}_A \cdot \vec{\mu}_B(t)(1-3\cos\theta)}{h r^3} \quad (\text{A2.3})$$

die funktionale Abhängigkeit der Verteilung der A-Spin Resonanzfrequenzen ausgedrückt wird. In $\omega(t)$ gehen direkt die Modellvorstellungen über die Art der B-Spin Fluktuationen ein. Der Beitrag eines A-Spins zur Echoamplitude berechnet sich schließlich aus dem Realteil des Erwartungswerts von $\psi^{(A)}(2\tau)$ mit dem Dipoloperator zu

$$e(2\tau, \psi, \theta, \omega(t)) = \exp\left[\int_0^{2\tau} i s(t) \omega(t) dt \right] \quad (\text{A2.4})$$

Mit diesem Ergebnis ist dann das Ensemblemittel über alle A- und B-Spin Orte zu bilden und außerdem eine zeitliche Mittelung über alle möglichen B-Spin-Flip Prozesse durchzuführen

$$E(2\tau) = \underbrace{\exp\left[\int_0^{2\tau} i s(t) \omega(t) dt \right]}_{\text{Zeitmittel}} \underbrace{\quad}_{\text{Ensemblemittel}} \quad (\text{A2.5})$$

Das Ensemblemittel berücksichtigt die räumliche Verteilung der Spins, während in das Zeitmittel die stochastische Natur der B-Spin-Flips eingeht. Nach längerer Rechnung gewinnt man schließlich explizite Ausdrücke für die Abhängigkeit der Echoamplitude von τ beim 2-Puls-Experiment. Auf die gleiche Weise kann der FID und das stimulierte Echo behandelt werden.

Im Fall des Gauß-Markov-Modells geben Klauder und Anderson /51/ folgendes Ergebnis an:

$$E(2\tau) \sim \exp\left\{ -\frac{\Delta\omega_{\text{dip}}^2}{R^2} [2R\tau - 3 + 4e^{-R\tau} - e^{-2R\tau}] \right\} \quad (\text{A2.6})$$

mit R Fliprate der B-Spins

$$\Delta\omega_{\text{dip}} = (4\pi^2/9\sqrt{3}) \gamma_A g_B \beta_B n_B$$

(n_B = B-Spin Konzentration)

ANHANG 3: Echomodulationen

Modulationen der Echoabklingfunktion in ESE-Experimenten sind schon seit Anfang der 60iger Jahre bekannt /52,57,58/ und später quantitativ untersucht worden /13,49,59/. Mit der Interpretation dieser Erscheinung durch Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung der Echozentren mit Kernspins der näheren Umgebung, entwickelte sich in der ESEEM-Technik ein Verfahren zur Bestimmung solcher Hyperfein- und Quadrupolaufspaltungen in Fällen, wo die ENDOR-Technik nicht anwendbar ist.

Ausgehend von unseren Tripletzuständen mit Spin $S=1$ betrachten wir ein 2 Niveau Untersystem (z.B. $|T_+\rangle$ und $|T_0\rangle$) im äußeren Feld B_0 . Durch Kopplung mit Kernen (über Hyperfein-, Kernquadrupolwechselwirkung) wird den elektronischen Niveaus eine Hyperfeinstruktur aufgeprägt. Für Kerne mit $I=1/2$ ist dies schematisch in Abb.A1 dargestellt.

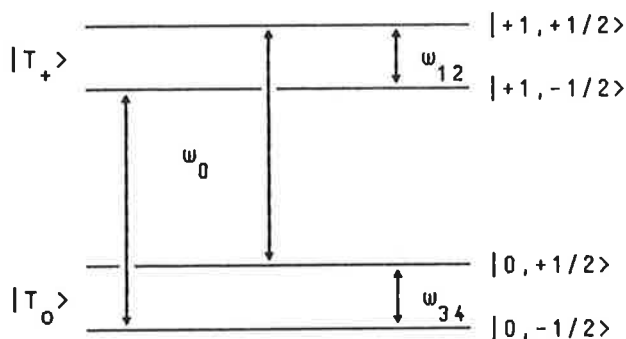


Abb.A1:

4 Niveau System. Erlaubte Übergänge und Energieaufspaltungen ω_{12}, ω_{34}

Der Gesamthamiltonoperator ist

$$\hat{H} = g\beta\vec{B}_0\vec{S} + \vec{S}\vec{D}\vec{S} + g_n\beta_n\vec{B}_0\vec{I} + \vec{S}\vec{A}\vec{I} \quad (\text{A3.1})$$

analog zu Kapitel 1.4 mit Elektron- und Kernzeemannaufspaltung, dipolare Wechselwirkung der Elektronen und Hyperfeinkopplung. Eigenwerte und Eigenfunktionen erhält man durch Diagonalisierung von \hat{H} .

$$\hat{H}^* = \hat{M}\hat{H}\hat{M}^{-1} \quad (\text{A3.2})$$

Im Hochfeld, wo die Spineigenfunktionen $|T_+\rangle$ und $|T_0\rangle$ entlang B_0 quantisiert sind, kann man zeigen, daß die Transformation mit M durch eine Drehung mit dem Operator $\exp(i\varphi I_y)$ beschrieben wird, wobei

$$\tan\varphi = \frac{2 \cdot B \cdot m_s}{2 A \cdot m_s + \omega_I} = \frac{B \cdot m_s}{A \cdot m_s + \omega_I} \quad (\text{A3.3})$$

A, B Tensorelemente der Hyperfeinkopplung
 ω_I Larmorfrequenz der Kernspins

ist.

Die neuen Eigenfunktionen im gedrehten System sind Linearkombinationen der reinen Elektronen- und Kernspinzustände mit Mischungskoeffizienten a, b, c, d:

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= -b^* | +1, +1/2 \rangle + a^* | +1, -1/2 \rangle \\ |T_+\rangle &: |\psi_2\rangle = a | +1, +1/2 \rangle + b | +1, -1/2 \rangle \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} | 0, +1/2 \rangle \\ |T_0\rangle &: |\psi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} | 0, -1/2 \rangle \\ |\psi_5\rangle &= -d^* | -1, +1/2 \rangle + c^* | -1, -1/2 \rangle \\ |T_-\rangle &: |\psi_6\rangle = c | -1, +1/2 \rangle + d | -1, -1/2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A3.4})$$

Man berechnet daraus die Energieaufspaltungen zu

$$\begin{aligned} \omega_{12} &= (B^2 + (\omega_I - A)^2)^{1/2} & \omega_{56} &= (B^2 + (\omega_I + A)^2)^{1/2} \\ \omega_{34} &= \omega_I \end{aligned} \quad (\text{A3.5})$$

Zusätzliche Einstrahlung von MW-Pulsen induziert Übergänge zwischen den elektronischen Zeemanniveaus und erzeugt kohärente Überlagerungszustände der 4 Niveaus. In der zeitlichen Entwicklung der Kohärenzen treten Interferenzeffekte auf, die dann zu den bekannten Modulationen führen. Zur expliziten Herleitung der Abhängigkeit von Hyperfeinkopplung und Modulationsmuster geht man vom Ergebnis für die Echofunktion $E(2\tau)$ im Anhang 1 aus. Dann ist einfach die Transformation mit M auf alle Operatoren in der Echofunktion anzuwenden. Mit $I=1/2$ ist M gegeben durch:

$$M = \begin{bmatrix} \cos \frac{\omega_{12} - \omega_I}{2} & \sin \frac{\omega_{12} - \omega_I}{2} \\ -\sin \frac{\omega_{12} - \omega_I}{2} & \cos \frac{\omega_{12} - \omega_I}{2} \end{bmatrix} \quad (\text{A3.6})$$

Angewendet ergibt sich die Echofunktion dann zu

$$E^{\text{mod}}(2\tau) = E(2\tau) \left\{ 1 - 2k \sin^2 \left(\frac{\omega_{12} \tau}{2} \right) \sin^2 \left(\frac{\omega_I \tau}{2} \right) \right\} \quad (\text{A3.7})$$

mit

$$k = \left[\frac{2B(\omega_{12} + \omega_I + A)}{B^2 + (\omega_{12} + \omega_I + A)^2} \right]^{1/2}$$

Dieses Resultat läßt sich leicht erweitern auf Kerne mit $I > 1$ durch eine Überlegung aus der Gruppentheorie. Man erhält

$$E_I^{\text{mod}}(2\tau) = \frac{1}{2I+1} \frac{\sin(I + 1/2) \xi}{\sin(\xi/2)} \quad (\text{A3.8})$$

wo ξ sich aus $E_{I=1/2}(2\tau) = \cos(\xi/2)$ errechnet.

In der Regel koppelt nicht nur ein Kernspin an den Tripletzustand, sondern man hat die Effekte von mehreren (N) Spins aufzusummieren. Die einzelnen Beiträge treten in der Echofunktion als Faktoren auf, so daß man schließlich zu folgender Form gelangt:

$$E_{\text{Ges}}^{\text{mod}}(2\tau) = \prod_{i=1}^N E_i^{\text{mod}}(2\tau) \quad (\text{A3.9})$$

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ A. Terenin, Acta Physicochim. SSSR 18, 210 (1943)
- /2/ G.N. Lewis, M.Kasha, J. Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944)
- /3/ C.A. Hutchison, B.W. Mangum, J. Chem. Phys. 29, 952, (1958)
- /4/ A.L. Kwiram, Chem. Phys. Lett. 1, 272 (1967)
- /5/ M. Sharnoff, J. Chem. Phys. 46, 3263 (1967)
- /6/ R.M. Hochstrasser, G.W. Scott, A.H. Zewail,
J. Chem. Phys. 58, 39, (1973)
- /7/ J. Mucha, D.W. Pratt, J. Chem. Phys. 66, 5339 (1977)
- /8/ J. Mucha, D.W. Pratt, J. Chem. Phys. 66, 5356 (1977)
- /9/ R.M. Hochstrasser, G.W. Scott, A.H. Zewail,
Mol. Phys. 36, 475 (1978)
- /10/ I.Y. Chan, R.A. Mushlin, J. Chem. Phys. 70, 2670 (1979)
- /11/ S. Yamauchi, D.W. Pratt, Mol. Phys. 37, 541 (1979)
- /12/ J. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 14, 411, (1972)
- /13/ W.B. Mims, in "Electron Paramagnetic Resonance" S.263-351
Ed. S. Geschwind, Plenum Press New York-London (1971)
- /14/ M. Deimling, H.Brunner, K.P. Dinse, K.H. Hausser, J. Colpa,
J. Magn. Res. 39, 185 (1980)
- /15/ P. Bachert, Doktorarbeit, Universität Heidelberg (1983)
- /16/ D.W. Pratt, in "Excited States" Vol.4, S.137-236,
Ed. E.C. Lim, Academic Press New York (1979)
- /17/ P.M. Rentzepis, Science 169, 239 (1970)
- /18/ A.S. Davydov, "Theory of Molecular Excitons", Plenum Press
New York-London (1971)
- /19/ D.P. Craig, S.H. Walmsley, "Excitons in Molecular Crystals"
W.A. Benjamin Inc. New York-Amsterdam (1968)
- /20/ D.W. Pratt, in "Triplet State ODMR-Spectroscopy Techniques"
S.43-82, Ed. R.H. Clarke, J. Wiley & Sons New York-London (1982)
- /21/ D.S. McClure, J. Chem. Phys. 17, 905 (1949)
- /22/ M. Batley, R. Bramley, Chem. Phys. Lett. 15, 337 (1972)
- /23/ M. Schwörer, H.C. Wolf, Proc. Colloq. AMPERE 14, 544 (1967)
- /24/ K.H. Hausser, H.C. Wolf, in "Advances in Magnetic Resonance", Vol.8
Ed. J. Waugh, Academic Press New York (1976)

- /25/ G. Maier, U. Haeberlen, H.C. Wolf, K.H. Hausser,
Phys. Lett. 25A, 384 (1967)
- /26/ J.P. Colpa, K.H. Hausser, D. Stehlik,
Z. f. Naturforschung 26a, 1792 (1971)
- /27/ C.D. Jeffries, Phys. Rev. 106, 164 (1957)
- /28/ C.D. Jeffries, "Dynamic Nuclear Orientation",
Interscience New-York (1963)
- /29/ A. Abragam "The Principles of Nuclear Magnetism",
Oxford Press (1961)
- /30/ A. Abragam, W.G. Proctor, Compt. Rend. Acad. Sci. 246, 2253 (1958)
- /31/ G. Wäckerle, M. Bär, H. Zimmermann, K.P. Dinse, S. Yamauchi,
R.J. Kashmar, D.W. Pratt, J. Chem. Phys. 76, 2275 (1982)
- /32/ S. Dym, R.M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 51, 2458 (1969)
- /33/ C. Mijoule, J.M. Leclercq, J. Chem. Phys. 70, 2670 (1979)
- /34/ E.P. Fleischer, N.Sung, S. Hawkinson,
J. Phys. Chem. 72, 4311 (1968)
- /35/ J.Toussaint, Mem. Soc. Roy. Liege IV, 12, 35 (1952)
- /36/ J.Toussaint, Bull. Soc. Roy. Sci. Liege 15, 86 (1946)
- /37/ J. Sigg, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1983)
- /38/ T. Prisner, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1983)
- /39/ D. Meenenga, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1985)
- /40/ H.J. Schneider, P. Dullenkopf, Rev. Sci. Instr. 48, 68 (1977)
- /41/ M. Mehring, F. Freysoldt, J. Phys. E: Sci. Instr. 13, 894 (1980)
- /42/ E.L. Hahn, Phys. Rev. 77, 297 (1950)
- /43/ R.P. Feynman, F.L. Vernon, R.W. Hellwarth,
J. Appl. Phys. 28, 49 (1957)
- /44/ C.P. Poole, H.A. Farach, "Relaxation in Magnetic Resonance",
Academic Press New York-London (1971)
- /45/ J.P. Blanchi, H.P. Trommsdorf, Chem. Phys. Lett. 67, 547 (1979)
- /46/ D.L. Dexter, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)
- /47/ P. Bachert, H. Brunner, K.H. Hausser, J.P. Colpa,
Chem. Phys. 91, 435 (1984)
- /48/ D. Henrich, persönliche Mitteilung
- /49/ W.B. Mims, Phys. Rev. B5, 2409 (1972)
- /50/ L. Kevan, in "Time Domain Electron Spin Resonance", S.
Ed. L. Kevan, R.N. Schwartz, J. Wiley & Sons New York-London (1979)
- /51/ J.R. Klauder, P.W. Anderson, Phys. Rev. 125, 912 (1961)

- /52/ W.B. Mims, K. Nassau, J.P. McGhee, Phys. Rev. 123, 2059 (1961)
- /53/ P. Hu, S.R. Hartmann, Phys. Rev. B9, 9 (1974)
- /54/ B.J. Botter, J.C. Doetschmann, J. Schmidt, J.H. van der Waals,
Mol. Phys. 30, 609, (1975)
- /55/ C.A. van't Hof, J. Schmidt, Mol. Phys. 38, 309 (1979)
- /56/ H.B. Levinsky, H.C. Brenner, Chem. Phys. Lett. 78, 177 (1981)
- /57/ J.A. Cowen, D.E. Kaplan, Phys. Rev. 124, 1098 (1961)
- /58/ L.G. Rowan, E.L. Hahn, W.B. Mims, Phys. Rev. 137, A61 (1965)
- /59/ S.A. Dikanov, A.A. Shubin, V.N. Parmon, J. Magn. Res 42, 474 (1981)

Ich bedanke mich

bei Herrn Prof. Dr. K.H. Hausser für die freundliche Aufnahme in seiner Abteilung und die Überlassung des Themas dieser Diplomarbeit sowie sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit,

bei Herrn Dr. H. Brunner für die gute Betreuung, seine stete Hilfe bei auftretenden Problemen, viele wertvolle Anregungen und nicht zuletzt für die Durchsicht der Arbeit,

bei Herrn Zimmermann für die Herstellung der schönen Kristalle,

bei Herrn Schork und Herrn Feige für die gute Versorgung mit flüssigem Helium während der Messungen,

bei Herrn Pauli und den anderen Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstatt für die schnelle zuverlässige Erledigung meiner Wünsche,

und natürlich auch bei allen anderen Kollegen und Mitarbeitern, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.